

ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Перевод с английского под редакцией
профессора Н. Н. Семашко

671

ЮЛ

НО

С

1



МОСКВА ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ 1983

8/11/85
86.08

ББК 30.61
Т 38
УДК 533.915

R. Ouellette, M. Barbier, P. Cheremisinoff
LOW-TEMPERATURE PLASMA TECHNOLOGY APPLICATIONS
L. Ettlinger, D. Nainan, R. Ouellette, P. Cheremisinoff
HIGH-TEMPERATURE PLASMA TECHNOLOGY APPLICATIONS
Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, 1980.

Рецензенты: Б.Б. Кадомцев, Н.Н. Семашко

Технологическое применение низкотемпературной плазмы:
Т 38 Р. Оулет, М. Барбие, П. Черемисинов и др. Пер. с англ. —
М.: ЭнергATOMиздат, 1983. — 144 с., ил.
70 к.

Рассмотрены механизмы и принципы обработки органических полимеров при воздействии на них плазмы, создаваемой в неполимерных средах; проводится анализ применения плазмы для целей органического синтеза: образования новых компаундов, синтеза веществ в единой реакции вместо нескольких ступеней. Описываются технологии, использующие плазменные потоки и дуговые разряды, и применяемые в этих технологических процессах промышленные аппараты и устройства.

Для инженерно-технических работников.

1704040000-459
Т 051 (01) - 83 260-83

ББК 30.61
603

©1980 by Ann Arbor Science Publishers Inc.

© Перевод на русский язык, ЭнергATOMиздат, 1983

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Бурное развитие в последние годы технологических процессов с использованием плазмы естественно вызывает необходимость анализа результатов, полученных при экспериментальных исследованиях и в опытно-производстве. Предлагаемая книга носит обзорный характер с широким охватом направлений и, по утверждению самих авторов, целью ее создания было стремление, с одной стороны, показать быстрое развитие плазменной техники, а с другой стороны, представить информацию, необходимую для внедрения плазменной технологии в химию и металлургию.

Книга объединяет два тома серии под общим названием "Электротехнология", выпускаемой по инициативе Electricité de France. Она написана специалистами в своей области и подготовлена MITRE Corp. (США). В оригинале один том называется "Использование низкотемпературной плазмы в технологии", второй — "Использование высокотемпературной плазмы в технологии". Следует отметить, что в обоих случаях в терминах, принятых в литературе по физике плазмы, подразумевается низкотемпературная плазма. Только в одном случае описаны процессы в неизотермической плазме, когда температура электронов много больше температуры газа. В другом случае понимается плазма, когда эти температуры приблизительно равны.

В гл. 1—4 рассмотрены процессы в сложных органических соединениях и полимерах, поверхности которых обрабатываются с помощью неизотермической плазмы, создаваемой коронным (тлеющим) разрядом. В этих условиях температура газа близка к температуре окружающей среды, что позволяет избежать распада полимеров, обладающих слабой термостойкостью. В то же время электроны обладают достаточно высокой энергией, чтобы произвести разрыв связей в молекуле.

Проанализировано изменение свойств поверхности полимеров путем использования плазмы как не образующей, так и образующей полимеры (плазменная полимеризация). Для целей органического синтеза рассмотрены методы получения и использования молекулярного кислорода в синглетном состоянии, а также применение плазмы для образования новых соединений и синтеза веществ в одноступенчатой реакции. Достаточно много внимания уделено закалке продуктов реакции.

В гл. 5—9 описана плазменная технология с использованием изотермической плазмы в диапазоне температур $(4-20) \cdot 10^3$ К, получаемой в дугах и плазменных струях, что делает ее пригодной для получения неорганических и органических соединений простых структур. Рассмотрен ряд приложений плазмы в высокотемпературной химии и высокотемпе-

ратурных процессах в промышленности. В частности, при производстве новых неорганических материалов с заданными характеристиками, протекании неорганических и органических реакций с большими скоростями, приводящих к образованию необычных (с точки зрения традиционной химии) соединений, подведении теплоты для термической обработки материалов. Наиболее ценное приложение нашли плазменные методы в экстрактивной металлургии. Все это представляет интерес для поиска новых путей в плазменной технологии.

Общий обзор патентов по использованию плазмы, данные по производству некоторых иностранных фирм, а также встречающиеся в английском издании повторы были опущены. Опущен также перечень фирм, которые изготавливают оборудование для проведения различных технологических процессов.

Материал книги основывается преимущественно на результатах исследований и применений в промышленности, проведенных в США. Почти полностью отсутствуют сведения о советском опыте плазменной технологии. Поскольку книга посвящена технологии, то теоретические аспекты химии плазмы не нашли в ней практически никакого освещения.

В отечественной литературе, к сожалению, имеется мало книг по вопросам использования плазмы в технологии. На протяжении последнего десятилетия выпущено всего несколько книг небольшими тиражами. Среди них сборники под редакцией Л.С. Полака: "Использование плазмы в химических процессах", М., Мир, 1970, "Плазмохимические реакции и процессы", М., Наука, 1977, серия выпусков "Химия плазмы" под редакцией Б.М. Смирнова, которые начиная с 1974 г. ежегодно издавались в Атомиздате, а в настоящее время — в Энергоатомиздате.

Несмотря на определенную фрагментарность в описании многих процессов предлагаемая книга имеет ряд достоинств и может быть полезной для большого круга лиц, занимающихся вопросами плазменной технологии или вовлекаемых в эту область, в том числе и студентов, желающих ознакомиться с новой, прогрессивной и бурно развивающейся областью.

Перевод книги выполнен Л.И. Елизаровым (гл. 1–3), А.И. Крыловым (гл. 4, 7–9) и Н.Н. Тимченко (гл. 5, 6).

Н.Н. Семашко

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ О КОРОННОМ РАЗРЯДЕ И ОБЛАСТЬ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Коронный разряд. Плазменные явления наблюдались еще в глубокой древности, однако на протяжении многих столетий они не получали научного объяснения и только совсем недавно нашли применение в промышленности. В предысторию коронного разряда вошли эксперименты Франклина по электростатике, проведенные еще в первой половине XVIII века, открытие Фарадеем электромагнитной индукции в 1831 г. и сооружение Вирмхорстом генератора в 1878 г. Начиная с 1900 г. наблюдается быстрый прогресс в многочисленных технических применениях плазменных явлений. Следует отметить, что в 1906 г. Коттрелл изобрел устройство для электростатического осаждения, а в 1935 г. Карлсон начал свои поиски улучшения копировального устройства.

Коронный разряд как плазменное состояние характеризуется кинетической энергией или температурой и концентрацией заряженных частиц.

В табл. 1.1 приведены характерные значения параметров некоторых природных и искусственных плазм. Коронный разряд (в табл. 1.1 это тлеющий разряд) характеризуется относительно низкой температурой плазмы и низкой концентрацией заряженных частиц. Области существо-

Таблица 1.1. Диапазоны концентраций и температуры заряженных частиц для различных плазменных образований [2]

Плазменное образование	Концентрация, част./см ³	Температура, К
Природная плазма		
Внутризвездное вещество	$10^{22} - 10^{25}$	10^8
Атмосфера звезд	$10^{10} - 10^{16}$	$10^4 - 10^6$
Туманности	10^3	10^4
Межзвездное вещество	$1 - 10^2$	10^2
Ионосфера Земли	$10^{10} - 10^{12}$	$10^2 - 10^3$
Искусственная плазма		
Термоядерная плазма	$10^{12} - 10^{14}$	$10^8 - 10^9$
Плазменная струя сжатого дугового разряда	$10^{16} - 10^{18}$	$(1-5) \cdot 10^4$
Свободно горящая электрическая дуга	$10^{16} - 10^{17}$	$(7-10) \cdot 10^3$
Пламя горения	$10^{16} - 10^8$	$(3-5) \cdot 10^3$
Дуга низкого давления	$10^{10} - 10^{12}$	$(1-3) \cdot 10^3$
Тлеющий разряд	$10^{10} - 10^{12}$	$(3-6) \cdot 10^2$

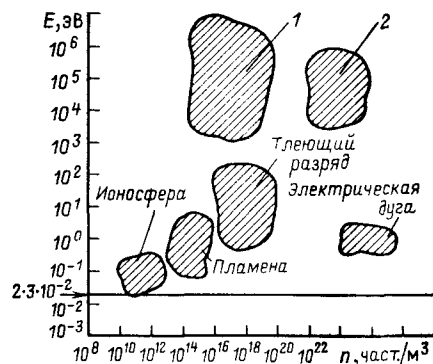


Рис. 1.1. Диаграмма существования плазменных образований в координатах энергии — концентрации заряженных частиц:

1 — плазменные эксперименты по управляемому термоядерному синтезу (УТС); 2 — управляемый термоядерный синтез (цель)



Рис. 1.2. Схема возможных процессов образования заряженных частиц

вания ряда плазменных образований показаны на рис. 1.1 в координатах энергии и концентрации заряженных частиц. На рис. 1.2 приведена классификация процессов образования ионов и электронов [1].

Атомы и молекулы могут поглощать энергию. Этой энергии может быть достаточно для отрыва электрона. В этом случае они становятся положительно заряженными, или ионизуются. Продукты ионизации — электроны и положительно заряженные ионы. Положительно заряженные ионы могут потерять один или несколько электронов и стать многократно ионизованными. Отрыв электрона от атома или молекулы газа

называется **ионизацией**. Высвобождение электрона из твердого тела называется **эмиссией**.

Ионизация газа электронным ударом и поглощением энергии (фотоионизация) — наиболее важные ионизационные процессы в газообразной плазме. Эмиссия электронов из твердого тела, особенно с электродов, дает большой вклад в число заряженных частиц в плазме. Если свободные электроны присоединяются к нейтральным атомам или молекулам, то образуются отрицательные ионы.

Плазма представляет собой состояние ионизованного газа с достаточно высокой степенью ионизации, так что его свойства определяются заряженными частицами, и концентрации положительных и отрицательных заряженных частиц приблизительно равны.

Плазма классифицируется по таким параметрам, как давление, концентрация заряженных частиц, температура, а также по граничным условиям и наличию внешних электрических и магнитных полей.

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА

В разряде свободные электроны приобретают энергию от приложенного внешнего электрического поля и теряют ее при столкновениях с нейтральными молекулами газа. Передача энергии молекулам приводит к образованию различного рода новых компонентов: метастабильных частиц, атомов, свободных радикалов и ионов.

Как уже отмечалось, плазма в целом должна быть электрически нейтральной. Это имеет место, когда размер газоразрядной плазмы Λ значительно больше, чем дебаевская длина λ_D :

$$\lambda_D = \left(\frac{\epsilon_0 k T_e}{n e^2} \right)^{1/2},$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; k — постоянная Больцмана; T_e — электронная температура; n — концентрация электронов; e — заряд электрона.

На рис. 1.3 показана зависимость дебаевской длины от концентрации и энергии заряженных частиц для большого числа природных и искусственных плазменных образований [1].

Будем интересоваться плазмой, образующейся в тлеющем разряде, т.е. плазмой, для которой энергия электронов изменяется от 1 до 10 эВ, а концентрация электронов от 10^9 до 10^{12} см⁻³. Такая плазма термодинамически неравновесна, т.к. отношение температуры электронов T_e к температуре газа T_g составляет 10–100. Действительно, в плазме температура газа (нейтральных частиц) может быть близка к температуре окружающей среды, тогда как температура электронов сохраняется достаточной, чтобы разорвать молекулярные связи.

Если известно распределение электронов по скоростям, то можно определить распределение электронов по энергиям, среднюю концентрацию электронов, характеристики электронных процессов переноса, константы скоростей реакций, включая электрон-молекулярные столк-

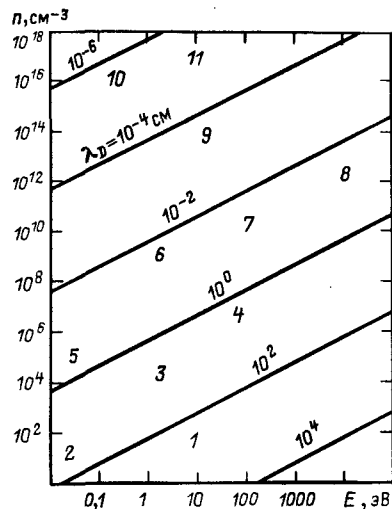


Рис. 1.3. Зависимость дебаевской длины от концентрации и энергии заряженных частиц в различных природных и искусственных плазменных образованиях:

1 — межпланетное пространство; 2 — межзвездное пространство; 3 — солнечная корона; 4 — электронные пучки; 5 — ионосфера; 6 — тлеющий разряд; 7 — плазма, используемая в экспериментах по управляемому термоядерному синтезу; 8 — плазма, используемая в термоядерных реакторах; 9 — дуги низкого давления; 10 — дуги высокого давления; 11 — ударные волны

новения. Вид функции распределения электронов по скоростям зависит от приложенного электрического поля и природы происходящих упругих и неупругих столкновений.

Распределение электронов по скоростям задается некоторой функцией $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$, где $\mathbf{r}$ — радиус-вектор, $\mathbf{v}$ — скорость электронов. Функция $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ определяется таким образом, что величина $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})d\mathbf{r}d\mathbf{v}$ представляет собой число электронов, находящихся в элементарном объеме $d\mathbf{r} = dx dy dz$, скорости которых заключены внутри элемента объема в пространстве скоростей $d\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$. Тогда $f d\mathbf{v}$ есть число электронов в единице объема $\mathbf{r}$ со скоростями $d\mathbf{v}$, а концентрация электронов в точке $\mathbf{r}$ определяется выражением

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} f d\mathbf{v}.$$

Если скорость $\mathbf{v}$ можно представить в виде суммы скоростей хаотического движения электронов $\mathbf{V}$ и направленного движения электронного облака $\mathbf{w}$

$$\mathbf{v} = \mathbf{V} + \mathbf{w},$$

нетрудно получить среднюю скорость в заданном направлении, используя выражение

$$\langle v_x \rangle = \frac{1}{n} \int_{-\infty}^{\infty} v_x f d\mathbf{v}.$$

Поскольку среднее значение скорости хаотического движения $\mathbf{V}$ равно нулю, то полную кинетическую энергию направленного движения можно записать в виде

$$E = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{n} m v v f d\mathbf{v} = \frac{1}{2} m \langle V^2 \rangle + \frac{1}{2} m w^2,$$

где V и w — модули векторов $\mathbf{V}$ и $\mathbf{w}$.

Если распределение по скоростям максвелловское, то кинетическая энергия хаотического движения электронов связана с электронной температурой следующим соотношением:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k T_e.$$

Изменение функции распределения во времени и в пространстве описывается кинетическим уравнением Больцмана

$$\frac{\delta f}{\delta t} + \mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f + \frac{eE}{m} \nabla_{\mathbf{v}} f = \left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_{\text{столкн}},$$

где $\delta f / \delta t$ — локальное изменение функции распределения во времени; $\mathbf{v} \nabla_{\mathbf{r}} f$ — изменение функции распределения вследствие поступления и

ухода электронов из объема; $\frac{eE}{m} \nabla_{\mathbf{v}} f$ — изменение функции распре-

деления под действием приложенного поля. Решение уравнения Больцмана, т.е. нахождение функции распределения электронов по скоростям в общем виде, — задача чрезвычайно сложная. Однако в отдельных случаях можно получить приближенное решение, а найденную функцию распределения электронов по скоростям использовать для расчета процессов переноса электронов. В плазме может происходить широкий спектр химических реакций. Род газа сильно влияет на количество образующихся компонент в разрядном промежутке. Поскольку в окружающей нас атмосфере присутствует кислород и как газ он интенсивно используется в плазмохимии, в табл. 1.2 приведены некоторые наиболее важные химические реакции, происходящие в кислородном разряде, с указанием констант скоростей реакции и сечения передачи импульса при упругих столкновениях.

Константу скорости реакции можно определить в виде

$$K_i = \int_0^{\infty} \left(\frac{E}{2m} \right)^{1/2} \sigma_i(E) f(E) dE,$$

где E — энергия электронов; σ_i — сечение i -го процесса; $f(E)$ — функция распределения электронов по энергии.

Эффективная температура ионов является функцией приложенного поля, что видно из следующего соотношения:

$$\frac{3}{4} k T_i = \frac{1}{2} (M_i + M) v_d^2 + \frac{3}{2} k T_g.$$

Здесь T_i — температура ионов; M_i — масса иона; M — масса нейтральных газовых молекул; v_d — дрейфовая скорость иона, которая является функцией отношения E/p .

Отношение E/p в плазме играет важную роль для определения ее свойств и скоростей химической реакции. Поэтому очень важно знать значение этого отношения для стационарных и пробивных условий разряда.

Таблица 1.2. Элементарные реакции, наблюдаемые в кислородном разряде [3]

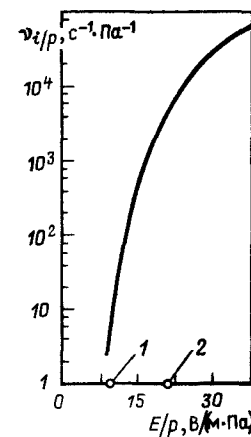
Реакция	Скорость реакции K , см ³ /с	Сечение, см ²
Ионизация		
$e + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	—	$2,72 \cdot 10^{-16}$
$e + O \rightarrow O^+ + 2e$	—	$1,54 \cdot 10^{-18}$
Диссоциативная ионизация		
$e + O_2 \rightarrow O^+ + O + 2e$	—	$1,0 \cdot 10^{-16}$
Диссоциативное присоединение		
$e + O_2 \rightarrow O^- + O$	—	$1,41 \cdot 10^{-18}$
$e + O_2 \rightarrow O^- + O^+ + e$	—	$4,85 \cdot 10^{-19}$
Диссоциация		
$e + O_2 \rightarrow 2O + e$	—	$2,25 \cdot 10^{-18}$
Образование метастабилей		
$e + O_2 \rightarrow O_2(^1\Delta_g) + e$	—	$3,0 \cdot 10^{-20}$
Перезарядка		
$O^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + O$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	—
$O_2^+ + O \rightarrow O^+ + O_2$	—	$8,0 \cdot 10^{-16}$
$O_2^+ + O_2 \rightarrow O_3^+ + O$	—	$1,0 \cdot 10^{-16}$
$O_2^+ + 2O_2 \rightarrow O_4^+ + O_2$	$2,8 \cdot 10^{-30}$ см ⁶ /с	—
	$2,5 \cdot 10^{-14}$	—
	при $E/p = 15$ В/(м · Па)	—
$O^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O$	$3,4 \cdot 10^{-12}$	—
	при $E/p = 33,8$ В/(м · Па)	—
$O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	$5,3 \cdot 10^{-10}$	—
$O^- + 2O_2 \rightarrow O_3^- + O_2$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-30}$ см ⁶ /с	—
$O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$5 \cdot 10^{-10}$	—
$O_2^- + O_2 \rightarrow O_3^- + O$	—	10^{-18}
$O_2^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	—
$O_2^- + 2O_2 \rightarrow O_4^- + O_2$	$3,0 \cdot 10^{-31}$ см ⁶ /с	—
$O_3^- + O_2 \rightarrow O_2^- + O_3$	—	$4 \cdot 10^{-17}$
$O_4^- + O \rightarrow O_3^- + O_2$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	—
$O_4^- + O_2 \rightarrow O_2^- + 2O_2$	$6,0 \cdot 10^{-15}$	—
Разрушение		
$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	—
$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$	—	$7 \cdot 10^{-16}$
$O^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e$	$3 \cdot 10^{-10}$	—
$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$5 \cdot 10^{-10}$	—
$O_2^- + O_2 \rightarrow 2O_2 + e$	—	$7 \cdot 10^{-16}$
$O_2^- + O_2(^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + e$	$2 \cdot 10^{-10}$	—
Электронная рекомбинация		
$O^+ + \begin{Bmatrix} O \\ O_2 \\ O_3 \\ O_4 \end{Bmatrix} \rightarrow \begin{Bmatrix} 2O \\ O + O_2 \\ 2O_2 \end{Bmatrix}$	10^{-7}	—

Продолжение табл. 1.2

Реакция	Скорость реакции K , см ³ /с	Сечение, см ²
Атомная рекомбинация		
$2O + O_2 \rightarrow 2O_2$	$2,3 \cdot 10^{-33}$ см ⁶ /с	—
$3O \rightarrow O + O_2$	$1,5 \cdot 10^{-34}$ см ⁶ /с	—
$O + 2O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$1,9 \cdot 10^{-35} \exp(2100/RT)$ см ⁶ /с	—
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$2,0 \cdot 10^{-11} \exp(-4790/RT)$	—
$O \xrightarrow{\text{стенка}} 1/2 O_2$	$\gamma = 1,6 \cdot 10^{-4}$ до $1,4 \cdot 10^{-2}$	—
	($T = 20 \div 600$ °С)	

Рис. 1.4. Зависимость частоты ионизации ν_i/p от отношения E/p для H_2 :

1 — значение E/p , необходимое для поддержания разряда; 2 — значение E/p , при котором возникает пробой



Пробой газа в электрическом поле возникает при условии, когда потери электронов компенсируются за счет скорости ионизации при различных процессах:

$$\nu_i = D_e/\Lambda^2 \text{ или } \nu_i/p = D_{ei}/(p\Lambda)^2.$$

Здесь D_{ei} — константа диффузии электронов; ν_i/p связана с ионизационной константой $k_i = \nu_i(RT)_p$, которая зависит от E/p .

На рис. 1.4. показана зависимость ν_i/p от E/p .

ОПИСАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

Коронный разряд возникает в газовой среде. В смеси газов коронный разряд образует свободные радикалы, которые, в свою очередь, могут взаимодействовать с молекулами жидкости и мелкоизмельченного твердого вещества.

На рис. 1.5 приведена типичная вольт-амперная характеристика положительной короны при постоянном токе для конфигурации острие—плоскость в воздухе [4]. Анализ этой кривой и каждой из ее характерных областей позволяет описать явления в коронном разряде.

Область 1. Коронный разряд возникает от случайных электронов, всегда присутствующих в газе вследствие воздействия космического или другого фонового излучения. В начале вольт-амперной характеристики электрическое поле настолько мало, что электроны не могут набрать энергию, необходимую для того, чтобы самостоятельно произвести иони-

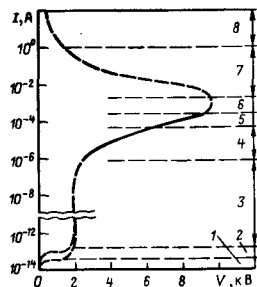


Рис. 1.5. Вольт-амперная характеристика разряда в воздухе при атмосферном давлении:

1 — беспорядочные импульсы; 2 — насыщение (гейгеровский режим); 3 — нерегулярные импульсы (вызываемые извне); 4 — регулярные импульсы (самоподдерживающиеся); 5 — стационарный тлеющий разряд; 6 — скользящий пробой; 7 — нестабильная переходная область; 8 — дуги (пятна)

зацию. Если дополнительно ввести электроны от внешнего источника или произвести ионизацию внешним излучением, то ток будет нарастать.

Область 2. При повышении напряжения ток достигает насыщения, при котором все заряженные частицы, образованные внешним источником, будут удаляться из промежутка электрическим полем. Уровень насыщения зависит от скорости образования заряженных частиц внешним источником. Эта область вольт-амперной характеристики известна как режим Гейгера.

Область 3. При более высоких напряжениях энергия, набираемая электронами в электрическом поле, становится достаточной, чтобы при столкновениях ионизовать газ, причем возникающие при этом электроны, в свою очередь, вызывают дополнительную ионизацию. В результате образуется электронная лавина, и ток быстро нарастает. Это есть область таунсендовских лавин. В ней наблюдаются нерегулярные импульсы тока, называемые предвестниками стримера или вспышками.

Область 4. При дальнейшем росте напряжения импульсы тока становятся самоподдерживающимися, т.е. независимыми от внешних источников ионизации.

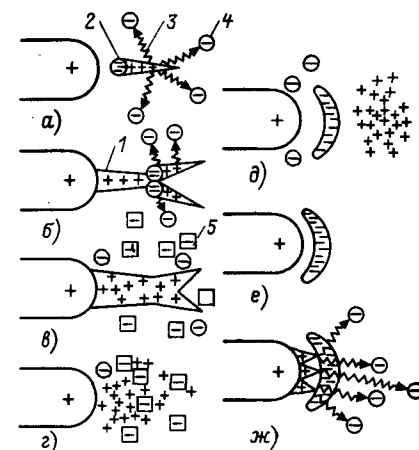
Область 5. При еще большем увеличении напряжения устанавливается стационарное состояние, поскольку продолжается образование заряженных частиц и сохраняются самоподдерживающиеся процессы. Около анода возникает свечение. Эта светящаяся область и называется *коронной*. На рис. 1.6 приведена детальная схема макроскопических явлений при коронном свечении. Так как электроны ускоряются по направлению к положительному электроду, то они уходят из облака положительных ионов. Фотоны ионизуют атомы и молекулы. Электроны, находящиеся в облаке положительных ионов, движущихся к катоду, образуют лавину с нитевидной структурой, называемую начальным стримером. В конечном счете из-за расталкивания зарядов каналы разделяются и положительные ионы дрейфуют от анода, а отрицательные ионы движутся к аноду.

Область 6. При более высоких напряжениях лавины переходят в стримеры более сильные, чем начальный стример, с которым встретились ранее.

Область 7. Когда напряжение достигает критической величины, наблюдается ионизация по всему промежутку и образуется неустойчивая переходная область.

Рис. 1.6. Схема перехода стримера тлеющего разряда в корону с положительного острого:

а — начальная стадия таунсендовской ионизационной лавины (вспышки) с фотонами, образующимися в ней, и последующей фотоионизацией окружающего газа; б — рост стримера в области сильного электрического поля за счет дополнительных ионизационных лавин, вызванных фотоэлектронами; в — ослабление стримера и образование отрицательных ионов в области слабого электрического поля вследствие присоединения фотоэлектронов; г — дрейф положительных и отрицательных ионов; д — образование области отрицательного пространственного заряда; е — возникновение сильного электрического поля, локализованного между областью пространственного заряда отрицательных ионов и кончиком острого; ж — таунсендовская ионизационная лавина, возникающая благодаря отрыву электронов от отрицательных ионов в сильном поле вблизи кончика острого. Фотоны, создаваемые в таунсендовских лавинах, ионизуют газ, при этом возникают электроны, которые присоединяются к молекулам газа с образованием отрицательных ионов, дрейфующих в слабом электрическом поле промежутка и, следовательно, непрерывно пополняющих облако отрицательных ионов, которое обедняется вследствие обдирки ионов вблизи острого; 1 — положительный объемный заряд таунсендовской лавины; 2 — отрицательный объемный заряд таунсендовской лавины; 3 — фотоны, эмиттированные лавиной; 4 — электроны, рожденные фотоионизацией газа; 5 — отрицательные ионы, образованные присоединением электронов



Область 8. Неустойчивый переходный разряд мгновенно переходит в разрушительную сильную дугу или искру.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ИОНИЗАЦИИ В КОРОННОМ РАЗРЯДЕ

При столкновении электрон ионизует атом только в том случае, когда его кинетическая энергия, приобретенная до столкновения, равна потенциалу ионизации атома eV_i . Если λ_i — длина свободного пробега в направлении поля, то

$$eE\lambda_i \geq eV_i, \quad \lambda_i = V_i/E.$$

Число электронов n , которые прошли путь x без столкновений, равно

$$n = n_0 \exp(-x/\lambda).$$

Здесь λ — средняя длина свободного пробега.

Пусть n_E — число столкновений на единицу длины вдоль поля E , λ_E — средняя длина свободного пробега, тогда

$$\lambda_E = 1/n_E.$$

Соотношение между λ и λ_E зависит от дрейфовой скорости v электрона, т.е. от скорости вдоль поля E , причем

$$v/\lambda = v/\lambda_E.$$

Число столкновений на единице длины, приводящих к ионизации при движении электрона вдоль E :

$$\alpha = n_E \exp(-\lambda_{ie}/\lambda_E) = n_E \exp(-\lambda_i/\lambda) = 1/\lambda_E \exp(-\lambda_i/\lambda).$$

Согласно приведенному выше выражению, длина λ пропорциональна отношению T/p или $1/\lambda = Ap$, где A — константа. С учетом этого соотношения получаем

$$\alpha = A p \exp(-V_i/E\lambda) = A p \exp(-ApV_i/E) = A p \exp(-Bp/E),$$

где $B = AV_i$. Окончательно имеем

$$\alpha/p = A \exp(-Bp/E).$$

Таким образом, получен важный вывод, что отношение α/p — функция E/p .

Таунсендовский разряд. Таунсендовская область разряда представляет определенный интерес для технологии, и поэтому ниже приведены физическое и математическое описание этой стадии разряда.

Рассмотрим два плоских электрода A и K (анод и катод), находящихся на расстоянии d , причем пластина A имеет потенциал V относительно пластины K . Если с плоского катода эмиттируется n_0 электронов, то противоположной пластины (анода) достигнет n электронов, где

$$n = n_0 \exp(\alpha d).$$

Умножая обе части равенства на заряд электрона, получаем

$$en = en_0 \exp(\alpha d).$$

В зависимости от расстояния между электродами d измеренный ток

$$i = i_0 \exp(\alpha d).$$

Ионизация может происходить на длине d от катода:

$$d = v/E,$$

причем

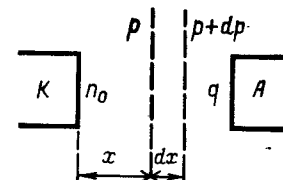
$$\ln(i/i_0) = \alpha d = \alpha V_i/E.$$

Следовательно, после начала ионизации электронным ударом ток будет возрастать экспоненциально с расстоянием между электродами при постоянном значении поля E и E/p , где p — давление (рис. 1.7).

Если p и q — акты ионизации, которые происходят слева и справа от плоскости x (рис. 1.7), то полное число электронов, образованных в трубке единичного поперечного сечения в 1 с:

$$n = n_0 + p + q.$$

Рис. 1.7. Схема разрядного промежутка



В пределах слоя dx эти электроны путем столкновения производят электроны и ионы, число которых равно

$$(n_0 + p) \alpha dx.$$

Ионы q , входящие в слой dx , производят дополнительные электроны и положительные ионы

$$q \beta dx,$$

где β — коэффициент ионизации на единицу длины.

Полное число актов ионизации в слое между x и $x + dx$ равно

$$dp = [(n_0 + p) \alpha + q \beta] dx.$$

Число электронов, покидающих плоскость $x + dx$, будет

$$p + dp + n_0.$$

В результате имеем

$$dp = [\lambda(n_0 + p) + \beta(n - n_0 - p)] dx.$$

После интегрирования находим

$$n = n_0 \frac{(\alpha - \beta) \exp[(\alpha - \beta)d]}{\alpha - \beta \exp[(\alpha - \beta)d]},$$

или для токов

$$\frac{i}{i_0} = \frac{(\alpha - \beta) \exp[(\alpha - \beta)d]}{\alpha - \beta \exp[(\alpha - \beta)d]}.$$

Запишем теперь условие поддержания тока:

$$\alpha - \beta \exp[(\alpha - \beta)d] = 0 \text{ или } \alpha/\beta = \exp(\alpha d)/\exp(\beta d).$$

При $\alpha \gg \beta$

$$\frac{n}{n_0} = \frac{i}{i_0} \frac{\exp(\alpha d)}{(1 - \beta/\alpha) \exp(\alpha d)},$$

критерий пробоя в этом случае приобретает вид

$$\alpha/\beta = \exp(\alpha d).$$

Образование озона. Одним из наиболее изученных и описанных процессов в коронном разряде является образование озона. Теория образования озона (ее основа) (табл. 1.3) возникла из наблюдений на протяжении многих лет. Физической моделью является коронный разряд

Таблица 1.3. Образование озона (эмпирические зависимости)

Вид зависимости	Примечание
$[O_3]' \sim I$	Скорость генерации озона $[O_3]'$ прямо пропорциональна току коронного разряда I (все другие параметры поддерживаются постоянными)
$[O_3]' = [O_3] Q$	Скорость генерации озона равна произведению концентрации озона $[O_3]$ на скорость потока воздуха Q
$\frac{[O_3]'}{I} = f_+(r)$	Скорость генерации озона на единицу тока (f_+) монотонно увеличивается с радиусом проводника r , все другие параметры остаются постоянными
$\frac{[O_3]'}{I} = f_-(T)$	Скорость генерации озона на единицу тока (f_-) монотонно уменьшается с температурой проводника
$[O_3]' - \nu e = k[O_3]' + \nu e$	Скорость генерации озона на единицу тока в положительной моде ($+\nu e$) тлеющего разряда много меньше ($k \approx 5 \div 8$) скорости генерации в отрицательной моде ($-\nu e$)
$[O_3]' \sim P_i$	Скорость генерации озона прямо пропорциональна электрической мощности диссипированной в ионизационном слое, который окружает проводник

постоянного тока с металлического проводника внутри коаксиального металлического цилиндра при осевом потоке воздуха.

В работе [5] установлено следующее эмпирическое соотношение:

$$[O_3]'/I = 220(E\nu), \quad (1)$$

где E — среднее значение напряженности электрического поля в ионизационном слое; ν — скорость электронов.

В работе [5] развита упрощенная теория, следующим образом объясняющая образование озона.

Скорость генерации озона пропорциональна мощности, диссипированной в ионизационном слое, который окружает проводник

$$[O_3]' \sim P_i. \quad (2)$$

Диссипированная мощность равна произведению падения напряжения в ионизационном слое на ток коронного разряда:

$$P_i = V_i I. \quad (3)$$

Предполагая, что напряжение V_i пропорционально пороговому напряжению V_0 и комбинируя выше приведенные уравнения, получаем

$$[O_3]' \sim P_i \sim V_0 I. \quad (4)$$

Зависимость между напряжением V_0 , при котором возникает коронный разряд, и скоростью генерации озона на единицу тока $[O_3]'/I$ является линейной, но она не проходит через начало координат. Учитывая сказанное, перепишем (4) в виде

$$[O_3]'/I \sim (V_0 - D). \quad (5)$$

Отрицательный вклад D можно приписать разрушению озона, в част-

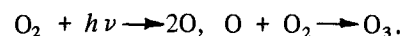
ности, и падению напряжения в области коронного разряда при пороговом значении напряжения.

В [5] предложены два функциональных соотношения, находящихся в согласии с экспериментальными данными. Они основаны на выражениях (1) и (4):

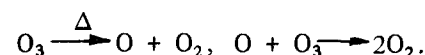
$$\left. \begin{aligned} [O_3]'/I &\sim (E \cdot r) = 30r + 4,5\sqrt{r}, \\ [O_3]' &\sim V_0 = (30r + 9\sqrt{r}) \ln b/r, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где b — радиус внешнего цилиндра.

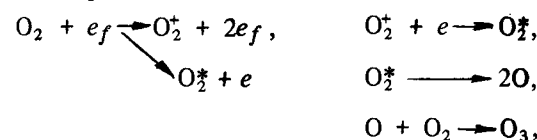
Озон образуется при реакции атомарного кислорода O с молекулярным кислородом O_2 . Озон можно также получить с помощью ультрафиолетового облучения и в электрических разрядах [6]:



Озон самостоятельно разлагается при процессах фотолиза вследствие электронного удара или термически:



Анализируя более детально образование озона в электрическом разряде, можно видеть, что пока приложено напряжение, поддерживается цепочка реакций:



где O_2^* — возбужденная молекула кислорода, а e_f — электрон, имеющий энергию существенно большую тепловой.

СХЕМА УСТРОЙСТВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЛАЗМЫ

В большинстве практических случаев для получения плазмы необходимо выбрать [7] (рис. 1.8): 1) источник электрического питания; 2) способ подвода энергии; 3) области, окружающие плазму.

Источник электрического питания может быть постоянного тока, переменного тока промышленной частоты и высокочастотным.

Способы подвода мощности. Подвод энергии может быть резистивным, емкостным и индуктивным. В устройствах с резистивной связью электроды имеют непосредственный контакт с ионизованным газом или с плазменной средой. При индуктивном или емкостном способах связи электроды не находятся в прямом контакте с плазмой. Электрическое поле создается или наводится изменяющимся магнитным полем. В разрядных устройствах с емкостной связью электроды отделены от плазмы диэлектрической стенкой, т.е. непроводящим материалом.

Внешняя область. Свойства среды, окружающей плазму, могут резко изменяться в зависимости от внешних факторов. К ним относятся: давле-



Рис. 1.8. Элементы электрического разрядного устройства

ние газа; скорость потока газа; входная температура; вводимая мощность: частота, напряжение, ток и его длительность; наличие внешнего магнитного поля. Скоростями реакций в области плазмы можно управлять с помощью указанных выше внешних факторов, создавая различные их комбинации.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЫ

Ниже будут рассмотрены только две узкие области применения плазмы в химии — видоизменение поверхности и органический синтез.

Однако можно осознать обширные потенциальные возможности использования плазмы в научных исследованиях и промышленности. Для этого сделаем сначала обзор всего диапазона использования плазмы, представленного в табл. 1.4.

Таблица 1.4. Области применения плазмы

Область применения	Тип реакции или процесс
Химический синтез	Реакция атомного водорода, кислорода, азота с органическими соединениями Цис-транс-изомеризация Миграция заместителей Перестройка циклических соединений Разрыв связей Циклизация Бимолекулярные реакции
Видоизменение поверхности	Смачиваемость (адгезия)* Изменение относительной молекулярной массы* Изменение состава поверхности* Безусадочность* Графтизация* Нитрирование* ² Покрытие* ² Карбидизация* ² Покрытие кремнием* ² Травление* ² Плазменное травление* ³ Обдирка фоторезиста* ³ Очистка поверхности* ³
Электростатическое изображение	Электростатическое осаждение
Безударная печать	
Контроль загрязнения воздуха	
Контроль загрязнения воды O ₃	
Химико-физический анализ	Озоливание Удаление органического вещества Реакция с газообразными продуктами

Продолжение табл. 1.4

Область применения	Тип реакции или процесс
Диэлектрофорез	Предварительное увеличение концентрации
Электростатическое разделение	Очистка Обогащение неорганических веществ Очистка пищевых продуктов Отбор для повторного использования Электростатический отбор по размерам
Электростатический двигатель	
Электростатический генератор	
Биологическое применение	Низкотемпературное озоливание Стерилизация Улучшенное присоединение клеток к поверхности

* Для полимеров.

*² Для металлов.

*³ Для полупроводников.

Безударное печатание. Безударное печатание основано на применении электростатических сил для видоизменения жидких поверхностей и создания изображения в виде капель типографской краски, проявляемых в видимое осмысленное изображение. Для нанесения потенциального рельефа на диэлектрической поверхности обычно используют электрические разряды с металлических игл. Полученный рельеф зарядов становится читаемым после электрофорезного проявления.

Из-за наличия определенных преимуществ (табл. 1.5) безударная печать используется в печатных устройствах многих ЭВМ.

Электростатическое разделение. Твердые частицы в воздухе, жидкости, среде или газах могут быть отделены друг от друга с помощью электростатического разделения, которое используется при обогащении и очист-

Таблица 1.5. Сравнение ударной и безударной печати [8]

Характеристика печати	Безударная печать (точечная матрица знаков)	Ударная печать (сплошные знаки — несовершенное выравнивание)
Многократные копии	Нет	Вплоть до 6
Специальные формы	Зависит от технологии	Нет
Скорость печати	5000 строк за 1 мин	200 строк за 1 мин с 48 знаками
Уровень шума	Специфический низкий	Высокий
Размер комплекта шрифта	Ограничивается только электроникой	Механически ограничен (воздействует на скорость печати)
Выбор комплекта шрифта	Управляется логической схемой	Необходимо механическое изменение
Надежность	Потенциально выше ударной	—

ке руд; сортировании повторно используемых отходов; сортировании продуктов по размерам и форме.

Ниже приведен перечень веществ, разделяемых в промышленности электростатическим способом:

Пирит—полевоы шпат	Слюда—полевые шпаты/силикаты
Асбест—силикаты	Молибденит—силикаты
Бариты—силикаты	Моназит—морской песок
Хромит—ильменит—магнетит—моназит	Никель—медные руды—метасиликаты
Уголь—пирит	Рутит—морской песок
Уголь—сланец	
Кобальт—серебро—силикаты	Карбид кремния—алюмин/силикаты
Кокс—железо	Сподумен—касситерит
Медная руда—силикат	Провод—термопластики/резина
Алмазы—кремний	Вольфрамит—пирит
Полевой шпат—слюда	Циркон—морской песок
Полевой шпат—кварц	Хинин—песок
Флюорит—силикаты	Ячмень—выделения грызунов
Взвешенные зола—углерод	Какао-бобы—скорлупа
Золото/платиноиды—морской песок	Семена хлопка—стебли
Золото/платина—ювелирные отходы	Кинопленка—бумага
Графит—силикаты	Ядро ореха—скорлупа
Галит—сильвит	Земляной орех—скорлупа
Ильменит—гранат	Пластик—корпия
Ильменит—морской песок	Поливинилы—полистеры
Железо—силикаты	Семена—инородные материалы
Каолин—железные загрязнения	Мыло—детергент
Кеонит—рутил и ружное железо	Соевые бобы—выделения грызунов
Лиместон—силикаты	Грецкие орехи—скорлупа
Магнетит—силикаты/рутил	Пшеница—семена чеснока

Во всех случаях используется один и тот же принцип, основанный на применении сил, действующих на заряженные тела в электрическом поле. Подсчитано, что ежегодно во всем мире разделяются электростатически 14 млн. тонн продуктов. Обогащение неорганических веществ составляет 90% производимого объема.

Полупроводники. Плазма играет важную роль в современной технологии изготовления и обработки полупроводников. Она используется при плазменной очистке, травлении фоторезиста, закалке, осаждении нитрида кремния (рис. 1.9).

Плазменная очистка. Фторсодержащую плазму можно широко использовать в технологии полупроводников для предварительной очистки перед нанесением одно- и многослойных металлических покрытий; для осаждения пассивированного стекла, соединения проводов и золочения.

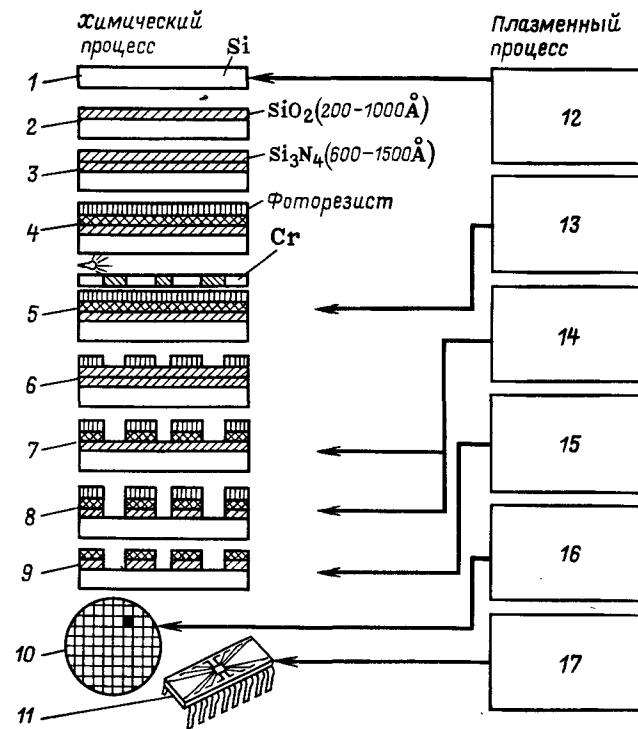


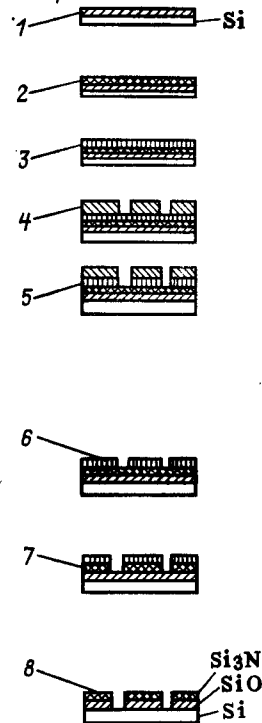
Рис. 1.9. Изготовления микросхем (технология):

1 — удаление органических загрязнений; 2 — термическое окисление; 3 — осаждение Si_3N_4 ; 4 — нанесение фоточувствительного слоя; 5 — применение маски и освещения для получения необходимого фотоизображения; 6 — удаление маски и промывка; 7 — плазменное сухое травление пленки Si_3N_4 ; 8 — селективное травление пленки SiO_2 ; 9 — удаление фоторезиста плазменной обдиркой; 10 — пассивация нитридом кремния; 11 — изготовление корпуса и цоколевка; 12 — ультразвуковая очистка; 13 — плазменное травление маски из хрома; 14 — плазменное сухое травление; 15 — плазменная обдирка фоторезиста; 16 — осаждение нитрида кремния; 17 — плазменная обработка поверхности.

Обдирка фоторезиста. Использование кислородной плазмы для удаления пленок фоторезиста было введено Ирвингом в 1968 г. Присутствие следов фоторезиста из-за неполного удаления его с поверхности называется налипкой. Инженеры пытались решить проблему удаления налипки, увеличивая время обработки (проявления и промывку), изменяя время предварительной сушки и температуру и т.п. Несколько минут воздействия кислородной плазмы удаляет с поверхности приблизительно 1000 Å потенциально возможной налипки без применения другого воздействия на эту поверхность.

Плазменное травление. Плазма, используемая при травлении, представляет собой ионизованный газ, содержащий химически активные ионы, свободные электроны и радикалы, имеет низкую температуру

Мокрый химический процесс



Сухой плазменный процесс

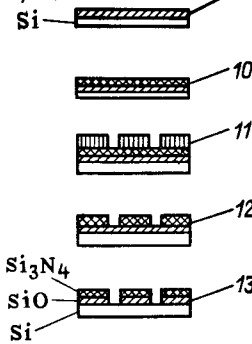


Рис. 1.10. Сравнение химического и плазменного процессов:

1 – тепловое окисление (200–1000 Å); 2 – осаждение Si_3N_4 (1000–1500 Å); 3 – осаждение оксида (около 500 Å); 4 – нанесение фоторезиста (1 мкм); 5 – селективное травление оксида (буферный раствор HF); 6 – обдирка фоторезиста; 7 – селективное травление Si_3N_4 (в горячей H_3PO_4); 8 – селективное травление SiO_2 (в буферном растворе HF); 9 – тепловое окисление (200–1000 Å); 10 – осаждение Si_3N_4 (1000–1500 Å); 11 – нанесение фоторезиста, экспозиция, прокаливание при низкой температуре, проявление, прокаливание при высокой температуре; 12 – плазменное травление Si_3N_4 и плазменная обдирка фоторезиста; 13 – селективное травление SiO_2 (в буферном растворе HF)

Таблица 1.6. Некоторые преимущества плазменного травления перед химическими методами и его недостатки

Преимущества	Недостатки
Отсутствие необходимости использовать дорогостоящие загрязняющие химические реактивы и растворы	Оборудование для травления дорогое и сложное
Быстрота и дешевизна процессов	Процесс травления еще не достаточно хорошо изучен
Упрощение процессов и технологической цепочки	–
Повышение производительности процесса (очищенный образец почти не требует ручной доводки)	–
Создание образцов с меньшими структурными размерами и допусками	–
Получение изделий с меньшим разбросом по параметрам	–

Таблица 1.7. Относительные скорости травления материалов, обычно используемых в микроэлектронике

$(\text{CF}_4 + 4\% \text{O}_2)$ -плазма	Скорость травления, Å/мин	$(\text{CF}_4 + 4\% \text{O}_2)$ -плазма	Скорость травления, Å/мин
Нитрид кремния	100	Тантал	100
Кремний (111)	690	Алюминий	0
Кремний (поликристалл)	990	Фоторезист (IC)	20
Диоксид кремния (плавленый)	40	$(\text{Cl}_2 + 50\% \text{O}_2)$ -плазма	–
Диоксид кремния (CVD)	120	Хром	20
Вольфрам	100	$(\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4)$ -плазма	–
Молибден	100	Золото	100
Титан	100		

(50–250 °C), низкое давление (13–40 Па) и скорость травления порядка 50–500 см³/мин.

Сравнение химического и плазменного травлений приведено на рис. 1.10, а преимущества и недостатки плазменного травления представлены в табл. 1.6. Некоторые относительные скорости травления даны в табл. 1.7.

Биологическое применение. Представляют интерес следующие случаи применения низкотемпературной плазмы в биологии: низкотемпературное сухое озонирование биологических элементов, стерилизация и улучшенное присоединение клеток к поверхности.

Низкотемпературное озонирование. Для большого числа биологических, биомедицинских и целлюлозных образцов [9] используют плазменное озонирование для удаления углерода и органических соединений перед анализом микрочастиц (улавливание частиц, поступивших из воздуха, улавливание остатков макрочастиц, химически извлеченных из стали, улавливание известковой воды и кремнистого скелетного материала в биологии) и для микроспекания (аккуратное сжигание биологических образцов для демонстрации их структуры в трех и двух измерениях с помощью зольных картин). Процесс озонирования биологических материалов играет существенную роль при проведении последующего элементного анализа. В основном доступны три метода: мокрое травление, главным образом в смесях минеральных кислот, подведение теплоты непосредственно к образцу и обработка в плазме кислородом в возбужденном состоянии при низкой температуре.

Из биологических материалов с помощью низкотемпературной плазмы извлекается органическая матрица (H_2 , C, N и O), оставляя неорганическую составляющую образца.

Скорость озонирования образца при обработке плазмой определяется доступностью площади поверхности для взаимодействия с кислородом, концентрацией возбужденного кислорода, вступающего в реакцию, температурой, которая влияет на скорость химической реакции, и химической природой материала образца.

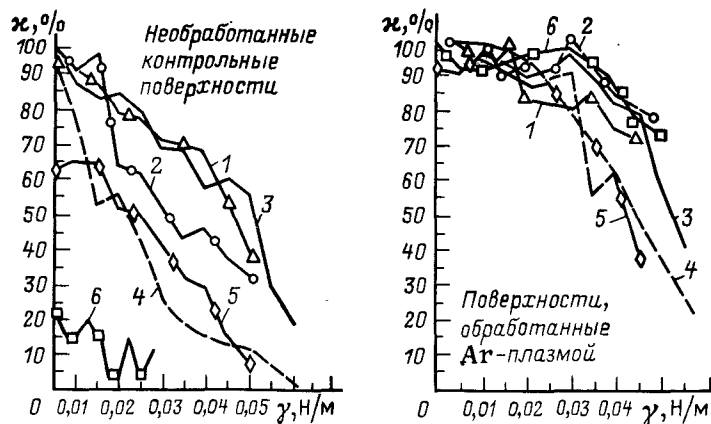


Рис. 1.11. Зависимость степени адгезии K от напряжения сдвига γ [13] для необработанных поверхностей (а) и поверхностей, обработанных Ar-плазмой:

1 — полиуретан А; 2 — силастик; 3 — полистирен, обработанный промышленным способом; 4 — стекло; 5 — полиуретан В; 6 — тефлон

Стерилизация поверхности, зараженной микроорганизмами, достигается за 10–15 мин в плазме холодного (25–75 °С) ионизованного газа при давлении около $1,3 \cdot 10^2$ Па в атмосфере кислорода, благородных газов, азота, водорода и т.д. Одноклеточные организмы уничтожаются на основе сухого процесса газ — твердое тело.

Улучшение присоединения биологической ткани к поверхности. С помощью тлеющего разряда в инертном газе достигается значительное улучшение в прикреплении тканевой клеточной культуры к поверхности за счет обеспечения более надежного перехода клетка—подложка. На рис. 1.11 представлена зависимость степени адгезии клетки к различным поверхностям от напряжения сдвига для необработанной контрольной поверхности и поверхности, обработанной в течение 3 мин холодной (30–70 °С) аргоновой плазмой.

Металлические поверхности. Обработка пластических пленок широко используется для стимулирования адгезии красок, покрытий и адгезивов.

Было выдано большое количество патентов, но в промышленности нашло применение только несколько способов обработки металлических поверхностей с помощью коронного разряда.

Интересным использованием плазмы является обработка электростатическими разрядами прокатанной алюминиевой фольги [10]. Электростатическая обработка прокатанной алюминиевой фольги изучалась в сочетании с различными операциями покрытия, такими, как наплавление, лакирование и напрессовывание покрытия. Испытания продемонстрировали улучшенную поверхностную адгезию нитроцеллюлозных красок к специально загрязненной, а затем электростатически обработанной фольге. То же самое наблюдалось для адгезии водоземлюсионных покрытий и адгезии полиэтиленовых покрытий, полученных прессованием.

Со временем улучшение адгезии пропадает и, по-видимому, это связано с оставшейся после прокатки смазкой или с органическими загрязнениями на поверхности.

Для объяснения этого явления было предложено несколько теорий. Согласно одной окисление органических материалов озоном делает поверхность полярной и тем самым химически более активной к покрытиям. Другая теория предполагает переориентацию полярных групп на поверхности.

Другим применением плазмы является нитрирование поверхности при изготовлении проводников. Нитрид кремния из-за своей высокой плотности может защищать поверхность от диффундирующих веществ: случайных или используемых в производстве полупроводников. В промышленных условиях добавляются образования слоя нитрида кремния плазменным способом при низком давлении порядка 10^2 Па и температуре (менее 350 °С) со скоростью, превышающей 1000 Å/мин.

Другие видоизменения поверхности. Часто возникает потребность улучшить гляцевитость или отражательную способность поверхностей различных материалов. Это можно достигнуть напылением тонкого слоя алюминия или других металлических покрытий на пластики, стекло или предварительно обработанные металлы. Такие покрытия не обладают достаточной прочностью к обычному атмосферному воздействию и на них надо нанести сверху дополнительный защитный слой.

С помощью плазменной полимеризации в вакуумной камере можно нанести защитный органический слой на алюминиевое покрытие [11]. Веществом, которое используется в качестве покрытия и обладает превосходной химической стойкостью, является окись кремния SiO_2 .

Другим методом нанесения материала на подложку служит распыление ионов, образующихся путем ионной бомбардировки катода (мишени). Этот процесс проводится в среде инертного газа, обычно аргона, при давлении $p = 1 \div 10$ Па и рабочей температуре выше 200 °С. Типичные скорости напыления и удельные энергетические затраты для некоторых металлов приведены в табл. 1.8. В табл. 1.9 даны сочетания удачно напыленных покрытий и подложек.

Таблица 1.8. Скорости напыления для плотных покрытий и удельные энергетические затраты, полученные экспериментально [12]

Покрытие	Скорость покрытия, мкм/ч	Удельные энергетические затраты, кВт · ч/г	
		эВ/атом	кВт · ч/г
Al	1	1800	2
Ni	1	1070	0,5
Ti	1	2470	1,4
Cr	0,5	1350	0,7
Mo	5	1430	0,4
W	0,5	1250	0,2
Нержавеющая сталь	2	1440	0,7

Т а б л и ц а 1.9. Сочетания покрытий и подложек, образующие прочное соединение полученным методом ионного распыления пластин

Покрытие	Al	Алюмини- зирова- нный кап- тон	Al ₂ O ₃	Чугун	Cr	Cu	Фекралой	Стекло
Ag			0			0		
Al						0		
Al ₂ O ₃								
Al-N								
C								
CoCrAl LY								
Cr	0							
CrC	+		0	0				
Cu								
Фекралой	0			0		0	0	0
Mo	+		0	0		+	0	
Nb								
Ni	+	0	0	0		0	0	0
Нержавеющая сталь	0							
Ti	+				0	0		
Ti-C	+			0				
Ti-C-N								
Ti-N	0		0		0	0	0	
TiO ₂				0				
Ti-O-N								
Ti-Ta-C								
W					0			
W-C								
WC(6% Co)					0			
WCoCrNiC(X40)								
Zr-Ti-N								

Главными преимуществами покрытий, полученных ионным распылением, являются отсутствие пористости, высокое сцепление, контроль за составом и напыление при низкой и средней температурах. Такие покрытия применяются в промышленности для повышения сопротивления износу, коррозионной стойкости, осуществления соединений и для декоративных целей. Кроме того, они пользуются большим спросом в автомобильной промышленности.

Электростатическое образование изображения — процесс, при котором электрические заряды высаживаются на поверхность с заранее созданным рисунком, который затем проявляется, создавая видимое изображение. Процесс состоит из сообщения заряда поверхности; образования скрытого изображения; проявления изображения и фиксирования.

Ксерография — один из таких процессов, который используется для дублирования материала на бумаге.

ние (0), и сочетания, образующие хрупкую интерметаллическую фазу (+),

Стеллит	Mo	Ni	Нило К	Фар- фор	SiC	Si ₃ N ₄	SiO ₂	Нержа- веющая сталь	Стали	Ta	Ti	W
								0				
		0						0	0			
			0					0			0	
0		0						0	0		0	
	0	0					0	0	0	0	0	0
	0	0					0	0	0	0	0	
	0	0			0	0		0	0		0	
	0	0	0				0	0	0	0	0	
	0	0		0		0	0			0	0	
		0		0					0	0		
		0							0	0		
	0	0							0	0	0	0
	0	0			0			0	0	0	0	0
	0	0							0	0		
			0						0	0		
			0						0	0		
			0						0	0		
						0					0	0
											0	
												0
			0						0	0	0	0
			0						0	0	0	0
			0						0	0	0	0

Оптические поверхности. Оптические поверхности могут часто загрязняться органикой, пленками полимеров, хемисорбированными компонентами и микроорганизмами. Все они значительно ухудшают оптические свойства поверхностей.

Атомарный кислород, образованный в холодной плазме, полностью окисляет загрязняющие пленки в сухом процессе газ—твердое тело [14].

Низкотемпературная плазма фторированных соединений образует полимер, такой, как кристаллы щелочи галидов, который можно использовать для покрытия оптических поверхностей. Образовавшаяся пленка свободна от пор и термостойка, защищает поверхность от влаги, сохраняя одновременно оптическую прозрачность [15].

Защита окружающей среды. Необходимость защиты окружающей среды от промышленных и бытовых загрязнений стимулировала ряд изобре-

тений по использованию плазмы. Ниже рассмотрены наиболее важные из них.

Электростатическое осаждение. Электростатическое осаждение предложил Коттрелл в 1901 г. Первый такой осадитель был внедрен в 1923 г. для улавливания золы, образующейся при сжигании угля.

По современным данным в США используются около 4000 промышленных улавливателей, которые распределены следующим образом (в %):

Энергетическая промышленность	60
Производство стали	10
Производство цемента	10
Бумажная промышленность	7
Промышленность цветных металлов	7
Химическая промышленность	6

Если приложить достаточно высокую разность потенциалов между рядными и собирающими электродами улавливателя, то возникнет коронный разряд, который вызовет перемещение ионов. На своем пути между электродами ионы будут присоединяться к аэрозольным частицам. Образующиеся заряженные частицы будут двигаться по направлению к собирающему электроду, на поверхности которого и прилипнут.

Контроль загрязнения воды с помощью озона. Потенциальные возможности использования озона настолько многочисленны и разнообразны, что трудно дать детальное описание всех их. Некоторые случаи применения озона в промышленности и научных исследованиях перечислены ниже.

1. *Обработка бытовых сбросовых вод:* дезинфекция с внутренне присутствующим повышением растворенного кислорода; чистка; уменьшение токсичных веществ; повторное использование.

2. *Обработка питьевой воды:* дезинфекция, уменьшение тригалоидметанов посредством предварительного окисления; окисление для удаления краски, привкусов, запахов, марганца и железа и других органических и неорганических соединений.

3. *Промышленные и сбросовые воды:* окисление для удаления краски, фенолов, цианидов и других, способных к окислению органических и неорганических загрязнителей; повторный цикл и повторное использование; дезинфекция.

4. *Промышленный процесс:* отбеливание, химические синтезы.

5. *Загрязнение воздуха:* контроль запаха; контроль выходящих газов.

Разрушение органических соединений. Высокочастотную плазму можно использовать для разрушения концентрированных токсичных химических соединений.

Среди химических соединений, которые обрабатывались, были ароклор 1242 и 1252, метилбромид, мелатион, фенилхлористоводородный ацетат, кепон и диизопропил метилфосфоната.

На устройство производительностью 45,4 кг/ч эксплуатационные расходы составляют около 50 центов за 1 кг обработанного материала.

Химико-физический анализ. При подготовке образца к элементному анализу используется плазма, чтобы произвести озонирование. Этот метод

имеет много преимуществ (включая меньшие потери летучих элементов) перед традиционным химическим озонированием или температурными методами озонирования. Применение плазмы для анализа угля и анализа загрязнения воздуха (макрочастицы) описано в [54].

Плазма является перспективной в качестве аналитического средства для проведения многоэлементного анализа.

Другие применения плазмы. Сюда можно отнести использованное когерентных колебаний плазмы для дистанционного определения загрязнителей воздуха [16], в электростатических двигателях и электростатических генераторах.

Глава 2

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ГАЗОВОГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

ВВЕДЕНИЕ

По химическому составу плазму можно разделить на основные категории.

1. Плазма, не образующая полимеров; в нее обычно входят элементарные газы, такие, как кислород, водород, гелий, аргон, азот, а также водород, галогены или газообразные химические соединения, не ведущие к образованию полимеров.

2. Полимерообразующая плазма, содержащая по крайней мере один тип мономера органического соединения, который может быть осажден в виде полимера.

Согласно этому делению, можно рассмотреть два основных способа использования плазмы для присоединения веществ к поверхности:

1) химическое взаимодействие с поверхностью плазмы, не образующей полимеров;

2) осаждение полимеров в том случае, когда плазма содержит вещества, способные к полимеризации. Оба способа проанализированы ниже; при рассмотрении плазменной обработки поверхностей с помощью непolymeroобразующей плазмы ограничимся только органическими полимерами.

В этих способах плазма воздействует на вещество γ -излучением, ультрафиолетовым и рентгеновским излучениями, электронами высокой энергии, которые также могут создавать свободные радикалы на полимерной поверхности и инициировать полимеризацию мономеров, ведущую к образованию поперечных связей облученных полимеров, их разрушению и возникновению участков для графт-сополимеризации мономеров, вступающих позже в контакт с поверхностью.

ОБРАБОТКА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НЕПОЛИМЕРООБРАЗУЮЩЕЙ ПЛАЗМОЙ

Принципы действия низкотемпературной плазмы на поверхность.

Рассмотрим некоторые детали основных типов взаимодействия между неполимерообразующей плазмой и поверхностями из органических полимеров. До некоторой степени воздействие такой плазмы подобно воздействию на металлические поверхности, но здесь это разбираться в деталях не будет.

Основные реакции плазмообразующих газов с органическими полимерами можно разделить на два класса.

1. Прямая реакция активированного газа с полимерной поверхностью (окисление кислородной плазмой, азотирование посредством азотной плазмы, галогенизация и т.д.).

2. Образование свободных химических радикалов и последующая реакция этих радикалов с материалом, облучаемым плазмой, или с другой средой, которую в дальнейшем можно привести в контакт с поверхностью.

Указанные воздействия включают реакции травления поверхности, разрушения и графт-сополимеризацию [17]. Комбинации этих реакций также рассмотрены ниже [18]. Эти реакции могут протекать одновременно в различных формах, преобладание одной над другой зависит от химического состава газа, химической структуры полимера, мощности разряда и времени обработки.

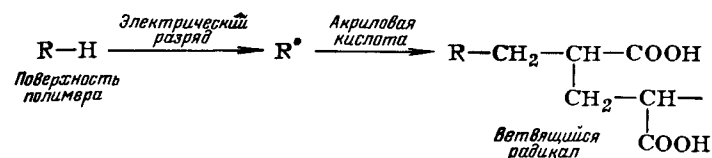
Новые свойства поверхности, получаемые в результате прямых химических реакций, зависят от типа химически активных компонент. Окисление поверхности может быть связано со следующими явлениями:

- 1) наличием сильных адгезионных связей;
- 2) увеличенной смачиваемостью из-за образования полярных групп;
- 3) наличием места для химического присоединения других молекул;
- 4) чистотой удаления полимеров;
- 5) пробоем диэлектрика при условии продолжения обработки.

Азот обычно действует как очиститель свободных радикалов и является ответственным за разрушение органических соединений, а также внедряется в поверхность с образованием углерод-азотных связей. Фтор может быть внедрен в полиолефиновые поверхности, в этом случае поверхности становятся химически неактивными, подобно тефлону. Водород производит восстановление поверхности и устраняет возможные связи.

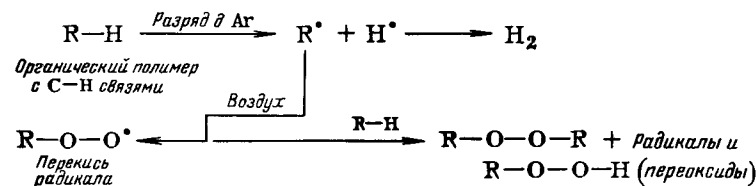
Новые свойства поверхности, вызванные образованием свободных радикалов, связаны с их расположением. Из экспериментов следует, что свободные радикалы образуются не только в поверхностном слое, облучаемом плазмой, но также на некоторой глубине основной массы материала. Следовательно, электроны, ионы и возбужденные газовые молекулы не могут быть ответственными за образование большинства из свободных радикалов. Было показано, что ультрафиолетовое излучение из разряда обуславливает образование большинства свободных радикалов. Свободные радикалы вызывают последующие реакции травления поверхности, ее разрушение и внедрение кислорода. Они также являются

центрами, на которых инициируется графт-сополимеризация в тех случаях, когда полимеризация мономеров происходит на поверхности, обработанной плазмой разряда. Типичная схема реакции выглядит так:



В разряде от молекулы полимера R-H отрывается атом H, оставшийся на поверхности свободный радикал R' соединяется с мономером (акриловая кислота), образуя ветвящийся радикал.

В последующих реакциях образование свободных радикалов сопровождается процессом рекомбинации этих радикалов. При отсутствии воздуха основным процессом является образование поперечных связей на поверхности, создающих прочную оболочку. Это продлевает жизнь полимера, повышает его стойкость к абразивному износу, делает водорастворимые полимеры водостойкими, видоизменяет свойства мембран, используемых в качестве фильтров. При объединении двух видов реакций — прямого химического воздействия и образования свободных радикалов — можно получить новые свойства поверхности. Например, если на полимер воздействовать аргоновой плазмой, а затем воздухом, то в химических активных зонах образуются перекиси радикалов. Так, в формулах, приведенных ниже, R-H будет представлять поверхность любого органического полимера с углерод-водородными связями, способного к диссоциации в активной плазме:



Оказывается, что после взаимодействия с воздухом формируется перекись радикала, которая затем реагирует с подложкой из полимерного материала с образованием перекиси. Как известно, перекиси выступают как инициаторы полимеризации и их можно использовать для последующей графт-сополимеризации путем введения мономеров на поверхность полимера по следующей схеме, представленной для случая, когда мономером является акриловая кислота:



R—O—O—H-перексидная зона реагирует с акриловой кислотой и дает в результате ветвящийся радикал и OH-группу. Для протекания графт-реакции иногда требуется увеличение температуры, так как некоторые перексидные группы стабильны при обычной температуре. Кроме того, перекисленными поверхностям свойственны улучшенная адгезия и способность к тепловой сварке, вероятно, из-за более высокой химической активности оксидных радикалов, образующихся при тепловом разложении перекисей.

Другим примером служит прессование двух полимерных пленок, обработанных плазмой. Адгезионные свойства таких пленок настолько хороши, что соединение двух полимерных пленок можно получить простым их наложением друг на друга без использования связующих веществ и соединение остается прочным. Примерами являются пары полиэтилен-полиэфир, поли (этиленвинилацетат) — полиэфир. Сделанные таким образом мешочки используют для упаковки замороженных продуктов с последующим их подогревом.

Почти все полимеры при обработке плазмой теряют массу, которая зависит от рода используемого газа. Потери пропорциональны времени воздействия и сильно зависят от мощности разряда, вероятно, из-за ультрафиолетового излучения, которое усиливается с увеличением мощности разряда.

В табл. 2.1 приведены свойства непוליмерообразующей плазмы.

Взаимодействие непוליмерообразующей плазмы с полимерной подложкой схематически представлено на рис. 2.1.

Применение непוליмерообразующей плазмы для обработки органических полимеров. Установлено, что в зависимости от состава газа, его давления, длительности и напряжения разряда, природы материала поверхности можно менять следующие свойства поверхности: смачиваемость; относительную молекулярную массу; химический состав; адгезионные; микрошероховатость; устойчивость к усадке шерсти; чистоту;

Таблица 2.1. Свойства непוליмерообразующей плазмы

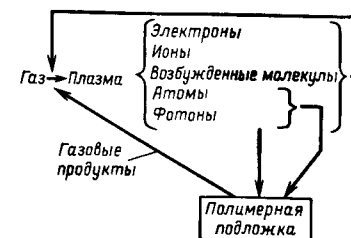
Тип воздействия и процесс	Результат воздействия	Основная химическая реакция	Следствие
Прямое действие активированного плазмой газа на полимер	Поверхностное окисление	Окисление	Сильные связи адгезивной зоны для присоединения других молекул
	Внедрение азота	Активное действие азота как очистителя радикала	Разрушение органических соединений. Внедрение азота в поверхность для образования углерод-азотных связей
	Галогенизация, восстановление	Фторирование	Образование химически неактивной поверхности

Продолжение табл. 2.1

Тип воздействия и процесс	Результат воздействия	Основная химическая реакция	Следствие
Образование свободных радикалов в толще полимера ультрафиолетовым излучением и последующая реакция	Травление поверхности, разрушение, внедрение кислорода, графт-сополимеризация	Рекомбинация свободных радикалов. Образование перекрестных связей в отсутствие воздуха	Ограничение потерь пластификатора и увеличение времени жизни пластифицированных продуктов. Перевод водорастворимых полимеров в водостойкие. Изменение свойств мембран. Иницирование графтизации (сополимеризации)
(1 + 2 + воздух) *. Образование перекисей (сначала воздействие аргоновой плазмой, затем воздухом)	R—O—O-зоны реагируют с исходным полимером для образования перекисей	Перекиси действуют как инициаторы. Перекиси термически разлагаются с образованием высокоактивных оксидрадикалов	То же
(1 + 2 + поверхность). Граничная рекомбинация: прессование двух первоначально обработанных плазмой поверхностей	Постоянное сцепление	Многие из перечисленных выше, особенно в реактивных зонах	Улучшение адгезии и сцепления. Тепловое сваривание. Усиленное сцепление через реактивные зоны
(1 + 2 + мономер). Графтизация (сополимеризация) воздействием плазмой обработанного полимера с мономером	Сополимеризация новых полимеров с исходным полимером	Свободные радикалы и действие перекисных зон как инициаторов	Наложение новых полимеров на исходный полимер

* Здесь 1 — органический полимер с СН-связями, 2 — непוליмерообразующая плазма.

Рис. 2.1. Схема взаимодействия плазмы с полимерной поверхностью



дезинфицируемость; пористость; способность к удалению слоев (плазменное озонирование, микроспекание); способность к травлению слоев; способность к графтизации мономеров (сополимеризация).

Смачиваемость полимерных поверхностей. Смачиваемость поверхности связана с силами сцепления типографских красок, адгезивов и красителей. Считается, что изменение смачиваемости полимерной поверхности вызвано присоединением функциональных групп к поверхности. Обнаружено, что кислородсодержащие группы более активны, чем группы, не содержащие кислород. Эти функциональные группы имеют поверхностные плотности, сравнимые с плотностью мономеров. Воздействие плазмы является относительно быстрым процессом (составляет несколько секунд) по сравнению с тепловым процессом, при котором затрачивается от нескольких минут до часов для такого же изменения смачиваемости. На антиоксиданты, обычно содержащиеся в выпускаемых в промышленности полимерах, плазменное окисление не воздействует, в отличие от герметического окисления.

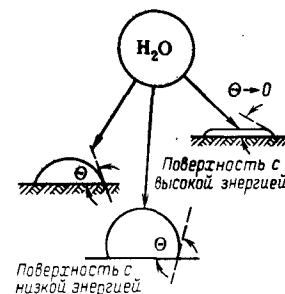
Присоединения групп, не содержащих кислород, можно достичь двумя путями. Один из них состоит в облучении полимера плазмой, не содержащей кислорода. Другой путь состоит в облучении полимера разрядом в смеси воздух-инертный газ для подготовки поверхности, а затем погружения в раствор, содержащий компоненту, которая способна прореагировать с радикалами, свободными от полимера.

По отношению к поверхностным явлениям, связанным с набивкой краски и скреплением, все твердые вещества классифицируются по двум типам, обладающим высокой или низкой поверхностными энергиями. Капля воды, попавшая на чистую металлическую или стеклянную поверхность, будет растекаться, при этом площадь поверхности жидкости увеличится. Та же самая капля, помещенная на парафин или необработанную полимерную поверхность, будет сохранять в значительной степени свою первоначальную сферическую форму. Металлическая или стеклянная поверхность должны совершить как бы физическую работу над водой, достаточную чтобы полностью преодолеть силы поверхностного натяжения. Такая твердая поверхность называется поверхностью с высокой энергией. Парафин или полимерная поверхность, не совершающие такой большой работы над водой, называются поверхностью с низкой энергией.

На рис. 2.2 показана покоящаяся капля воды, находящаяся в термодинамическом равновесии с поверхностями высокой и низкой энергии. Следует также отметить другую терминологию, принятую для описания таких поверхностей. Понятия смачиваемость-несмачиваемость, гидрофильный - гидрофобный служат для описания наблюдений только статических состояний. Энергия или термодинамические представления более соответствуют научным методам анализа. Для поверхности с высокой энергией краевой угол является малым, а для поверхности с низкой энергией краевой угол большой.

Атомы твердых материалов, таких, как металл, стекло или керамика, связаны сильными первичными валентными металлическими и ионными связями. Вторичные валентные силы, выходящие за пределы тонких физических граничных слоев, также достаточно велики и обеспечивают высо-

Рис. 2.2. Капля воды при термодинамическом равновесии



кую поверхностную энергию. В отличие от этого молекулы природных и синтетических органических полимеров (более мягкие материалы, такие, как шерсть, каучук, парафин, пластик и т.п.) связаны слабыми первичными валентными силами (ковалентные связи углерода с самим собой, а также с кислородом, водородом и т.д.). Равнодействующая вторичных валентных сил является более слабой, что приводит к более низкой энергии поверхности. Объекты с высокой поверхностной энергией наби-ваются (красками) более быстро; другие требуют обработки поверхности, прежде чем вести набивку. Перечень полимерных пленок в порядке уменьшения их поверхностной энергии с указанием молекулярной структуры приведен ниже:

Название	Химическая формула	Поверхностная энергия, Н/м
Нейлон (полиамид)	$\begin{array}{c} \left[\text{H} \right] \text{O} \quad \left[\text{H} \right] \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \left[\text{H} \right]_4 \quad \left[\text{H} \right]_6 \end{array} \quad n$	0,042
Полизэфир	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}- \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad n$	0,041
Винил	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{Cl} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0,038
Иономер	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O}=\text{C}-\text{O}^- \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} \quad \text{M}^+$	0,038
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad n$	0,033

Название	Химическая формула	Поверхностная энергия, Н/м
Полиэтилен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0,031
Полипропилен	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0,029

Полимерные материалы, такие, как нейлон, имеющие более высокую поверхностную энергию, обладают в своей структуре явно выраженным дипольным моментом. Полиолефины и полистирол находятся в конце таблицы, тогда как сополимеры и новые иономеры расположены над ними. Эти материалы обладают более низкой поверхностной энергией и требуют обработки поверхности. Чистая гидрокарбонная ($-\text{CH}_2-$) структура полиолефина имеет относительно слабые дипольные моменты, более слабые вторичные валентные силы и более низкую поверхностную энергию. Чтобы получить возможность наносить рисунки на поверхности с низкой энергией, необходимо молекулярную структуру микрослоя поверхности изменить с целью увеличения поверхностной энергии.

У термопластических материалов, образованных путем отвода теплоты от расплавленной массы, поверхность остывает быстрее, чем внутренняя среда, и обладает тенденцией к накоплению компонентов полимера с более легкой относительной молекулярной массой, а также более высокой доли каких-либо специфических присадок. Интенсивное нагревание, создаваемое электрическим разрядом, служит для "отгона" многих из этих компонентов с малой относительной молекулярной массой и присадок и, таким образом, чистит поверхность [19].

Химические изменения, вызываемые обработкой, состоят главным образом в разрушении полимерных цепей, образовании полярных групп (карбонилы, альдегиды, гидроокиси) и состояний ненасыщенности [20]. Обработка происходит в определенных зонах существующих поверхностей. Когда эти зоны обработаны, то дальнейшее облучение электрическим разрядом не приводит к улучшению, а, скорее, упрочняет поверхность [21].

Полимеры, для которых изучалось изменение смачиваемости (а также изменения относительной молекулярной массы и химических свойств поверхности) под действием плазмы различных газов, приведены в табл. 2.2

Плазменные процессы, которые приводят к улучшению смачиваемости поверхности, т.е. к увеличению сил сцепления красителей с поверхностью, могут быть использованы в производстве упаковок, в электро-

нике, строительстве и текстильной промышленности. Поверхности полимеров склонны быть нейтральными и не могут быть разрисованы и окрашены, на них также нельзя нанести печатный текст. Нанесение этикеток на полимеры является серьезной проблемой, особенно для оболочек проводов и кабелей. Цветные краски прилипают к поверхности только после ее плазменной обработки; к достоинствам обработки относится отсутствие изменений в общей массе материала, которые возникли бы при тепловой обработке.

Рассмотрим пример использования плазменного процесса для обработки полимерных пленок и покрытий целлюлозой ленты [22]. Движущаяся лента проходит по заземленному металлическому валу, на цилиндрическую поверхность которого нанесено сплошное твердое изоляционное покрытие. Над валом, параллельно его оси, расположен длинный металлический электрод, так что его плоскость образует однородный воздушный зазор над облучаемой поверхностью пленки (рис. 2.3). Процесс обработки полимерной ленты совершается по мере ее намотки. С точки зрения электротехники поверхность металлического электрода и сегмент металлического вала (оба проводники) образуют внешние пластины конденсатора. Воздушный зазор, лента и изолирующее покрытие вала составляют диэлектрические (не проводящие) слои между параллельными пластинами конденсатора. При подключении источника переменного напряжения между электродом и валом в цепи конденсатора возникает переменный ток, обусловленный связанными зарядами в диэлектриках. Для обработки поверхности необходимо приложить между электродом и землей достаточно высокое напряжение (обычно более 5000 В), чтобы превысить диэлектрическую прочность воздуха, но не вызвать пробоя ленты или покрытия вала. Незащищенная поверхность ленты в результате электрического пробоя воздуха подвергается воздействию ионизованного потока и теплового облучения. Качество обработки электрическим зарядом зависит от правильного выбора параметров и режимов работы установки.

Опыт работы показал, что важное значение в обработке полимерных пленок имеют перечисленные ниже факты [22].

1. Поддержание минимального воздушного зазора между поверхностью электрода и поверхностью сетки. Рекомендуется устанавливать зазор 1,6 мм, если возможно, но он никогда не должен превышать 3,3 мм.
2. Использование вала, покрытого веществом хипалон — эластомером на основе полиэтиленхлорсульфата. Толщина покрытия от 3,3 до 4,8 мм. Диэлектрическая проницаемость этого материала должна иметь минимальное значение, равное 8 при частоте 100 Гц и 6 — при 1 МГц.
3. Высоковольтный генератор следует размещать так, чтобы подводящие провода имели минимальную длину. Все подводящие провода должны быть закреплены на высоковольтных изоляторах и не касаться металлических элементов конструкций.
4. Связь металлического вала с землей осуществляется с помощью контактного кольца и щетки.
5. При скорости ленты свыше 46 м/мин необходимо применять многоэлектродную систему.

Таблица 2.2. Полимеры, исследованные с различными плазмообразующими

Полимерный материал	Смачиваемость				Изменение относительной молекулярной массы								Вещество, воздей- ствующее на поверхность
	O	H	N	He	Ar	Инертный газ	O	H	N	He	Ar	Инертный газ	
Фторуглеродные полимеры													
Политетрафторэтилен	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	NH ₃
Поли (винилфторид)	+						+	+			+		
Полиперфторопропилен	+						+				+		
Поли (винилиденфторид)	+						+				+		
Политрифторхлорэтилен	+						+						
Углеводородные полимеры													
Полиэтилен	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	CO ₂
Полипропилен	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+	+	NH ₃ , N ₂ O, H ₂ S
Полистирол							+				+		
Поливинилциклогексан							+						
Полиизобутилен													
Полибутен-1										+			
Полибутадин	+						+						
Углеводороды (O ₂ , N)													
Поли (этилентерефталат)	+						+		+				
Поликарбонат	+						+		+				NH ₃
Поли (оксиметилен)	+						+		+				
Ацетат целлюлозы							+						
Поли (метилметакрилат)													
Полигексаметиламин							+						NH ₃
Полиуретан	+						+		+				NH ₃
Углеводород (хлорин)													
Поли (винилхлорид)													
Углеводород (Si, O)													
Полидиметилсилоксан	+	+	+	+									NH ₃ NH ₃

газами

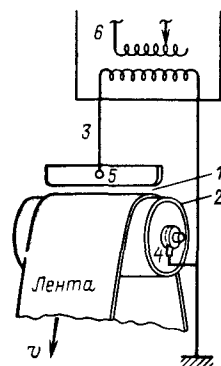


Рис. 2.3. Плазменная обработка непрерывно движущейся ленты:

1 – воздушный зазор; 2 – металлический вал, покрытый диэлектриком; 3 – высоковольтный кабель; 4 – устройство заземления металлического вала; 5 – электрод; 6 – высоковольтный генератор

6. Требуемая для обработки пленки мощность меняется в зависимости от материала и его предыдущей обработки. Полипропиленовая и полиэтиленовая пленки требуют около 10,8 Вт/м²/мин. Однако если из тех же материалов была нанесена ранее подложка, то поверхность, уже испытывавшая действие высоких температур, должна обрабатываться при мощностях ниже 5,4 Вт/м²/мин. Винилацетатные сополимеры этилена и новые иономеры, такие, как иономер смолы (сурлин Дюпона А) требует

меньших мощностей обработки, чем арматурные пленки или покрытия из углеводородных полимеров.

7. Обработанная один раз плазмой полимерная лента не должна более подвергаться какой-либо обработке. При намотке рулона натяжение ленты должно быть минимальным.

Зависимость краевого угла смачивания от силы поверхностного натяжения представлена на рис. 2.4. Наклонные прямые на рисунке соответствуют различным полимерам. Вертикальные линии соответствуют воде (0,072 Н/м) и глицерину (0,063 Н/м). Следует обратить внимание на два фактора, которые можно использовать при измерении смачиваемости обработанной поверхности полимера.

1. Используя в качестве контрольной жидкости воду, можно определить краевой угол смачивания, который обратно пропорционален поверхностным свойствам. Полимеры с более высоким поверхностным натяжением имеют меньший краевой угол.

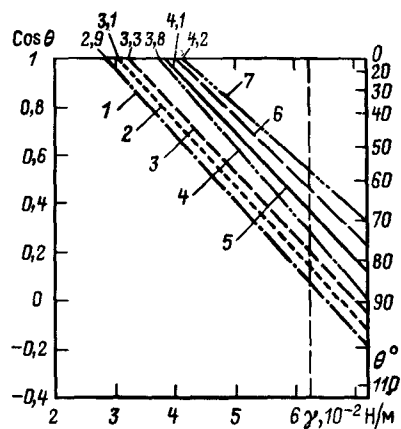


Рис. 2.4. Зависимость краевого угла смачивания θ от силы поверхностного натяжения γ для различных полимеров:

1 — полипропилен; 2 — полиэтилен (алатон 14); 3 — полистирол; 4 — поливинилхлорид; 5 — иономер (сурлин A-1602); 6 — полистер; 7 — нейлон

2. Пересечение каждой наклонной линии с верхней горизонтальной линией, соответствующей нулевому углу, является, по определению, натяжением критического смачивания этой поверхности полимера. Таким образом, жидкости с изменяющимся поверхностным натяжением можно использовать для измерения поверхностных свойств.

Уровень интенсивности обработки поверхности полиэтиленовой пленки характеризуется по появлению новой серии наклонных линий. Соответствующие зависимости представлены на рис. 2.5, где нанесены линии, характеризующие обработанную пленку иономера (сурлин A-1601). Видно, что краевые углы 96, 94, 90, 80 и 60° получены для обработанного полиэтилена, в то время как угол 83° и интервал углов 53–49° получены для иономерной пленки. Из рисунка видно, что жидкости, имеющие поверхностное натяжение 0,031, 0,034, 0,037, 0,039, 0,042 Н/м можно использовать для определения степени обработки полиэтиленовой пленки. Иономерную пленку можно также измерять жидкостями с поверхностным натяжением 0,038, 0,049, 0,054 Н/м. Эта методика называется проверкой натяжения критического смачивания, или тестом Вискинга.

Итак, полимеры, природные материалы (текстилы) и целлюлозные материалы (бумаги, пленки), имеющие органическую поверхность, можно обрабатывать плазмой.

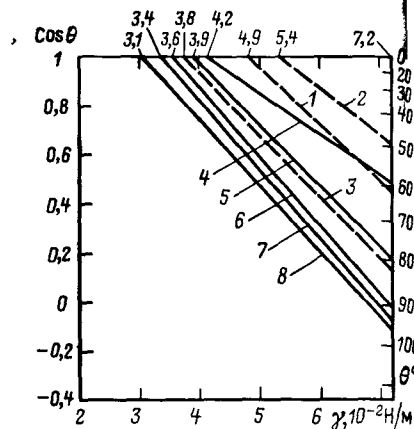


Рис. 2.5. Влияние плазменной обработки на зависимость краевого угла смачивания θ от силы поверхностного натяжения γ для иономера (штриховые кривые) и для полиэтилена (сплошные кривые):

1–2 — область максимальных значений θ ; 3 — значение θ без плазменной обработки; 4 — максимальный уровень обработки; 5 — 50% максимального уровня; 6 — 25% максимального уровня; 7 — 15% максимального уровня; 8 — без обработки

Изменение в относительной молекулярной массе поверхностного слоя. Относительная молекулярная масса полимера увеличивается, если он находится в плазме благородного газа, азота и водорода, вследствие возникновения поперечных связей, в то же время в кислородной плазме относительная молекулярная масса полимера уменьшается из-за расщепления.

Для плазмы, не содержащей кислорода, относительная молекулярная масса увеличивается на глубине от 1 до 10 мкм. Поперечные связи в слое образуются благодаря ультрафиолетовому излучению, возникающему в плазме, а не под действием атомов газа. Эффективная длина волны ультрафиолетового излучения менее 1900 Å. Поверхностные свойства, такие, как смачиваемость, не изменяются, когда используется плазма инертного газа.

Кислородная плазма производит свободные радикалы, которые могут образовывать поперечные связи, не разрушающиеся (рост цепи, поперечные связи, рекомбинация) из-за последующего окисления. Поперечные связи, производимые ультрафиолетовым излучением в области 500 Å гуще там, где интенсивность ультрафиолетового излучения выше (вблизи поверхности).

Атомы кислорода быстро диффундируют в слой полимера на глубину 1–10 мкм и связывают все свободные радикалы, тем самым уменьшая относительную молекулярную массу. При этом образуются также летучие соединения, которые уходят с поверхности, вызывая непрерывную и равномерную во времени потерю материала. Оказывается, что это исключительно свойство плазмы, содержащей кислород. Одновременно с изменением относительной молекулярной массы может образовываться ненасыщенность. При более высокой температуре в полимере увеличивается интенсивность поперечных связей. Изменение относительной молекулярной массы зависит от числа связей, приходящихся на молекулу полимера, которые являются функцией средней относительной молекулярной массы. Изменения в относительной молекулярной массе поверхностного слоя полимера обычно приводят к изменению его физических свойств, таких, как проницаемость, растворимость, температура плавления и силы сцепления (что существенно для адгезии). В результате улучшения адгезии с помощью плазменной обработки становится возможным произвести связь полимеров с другими материалами. Кремний, широко используемый в электронике, имеет малую стойкость к окружающей среде и его герметизацию эпоксидной смолой можно проводить только после обработки плазмой. Металлические электроды, например из серебра, удовлетворительно наносятся на полимеры только напылением в вакууме после обработки полимеров коронным разрядом. Другими примерами являются кремний и тефлон, связанные с полиэтиленом, и полимеры, связанные с эпоксидными, которые, в свою очередь, можно соединить с большим числом других материалов.

Изменение относительной молекулярной массы поверхностного слоя полимера вследствие образования поперечных связей с помощью ультрафиолетового излучения используется в больших масштабах в промышленности при изготовлении полиэтиленовых изделий.

Химические изменения поверхности. Безокислительные изменения в поверхностных соединениях могут быть направлены на изменения в ковалентной связи химических активных групп и в молекулярной структуре (в перестройке, приводящей к образованию ненасыщенных зон).

Примером ковалентной связи является фторирование, которое, как было установлено, дает химически неактивную поверхность, подобную поверхности тефлона. Карбонильная группа ($-C=O$) также успешно присоединяется к поверхности. Добавление аминов и галогенов к поверхности с помощью ковалентной связи действует как "крючок" для добавления новых соединений. Например, капиллярные трубки из инертных полимеров вызывают свертывание крови. Антикоагулянты, подобные гепарину, могут быть добавлены к поверхности, если аминные группы были присоединены к ней с помощью коронного разряда. Осаждение или "графтизация" полимерных пленок на поверхности также зависит от изменения химического состава поверхности. С этой целью можно как вводить газ или пары мономера в разряд для проведения графтизации, так и подготовить подложку, образовав с помощью разряда свободные радикалы, которые будут инициировать полимеризацию, когда мономеры войдут в контакт с поверхностью. Было показано, что ненасыщенность встречается на той же самой глубине, что и образование поперечных связей; это свидетельствует о том, что ультрафиолетовое излучение — важный элемент в механизме ненасыщенности.

Увеличение пористости. Большая пористость является необходимым условием роста бактерий, она делает полимер совместимым с живыми тканями. С достаточной точностью пористость можно регулировать действием низкотемпературных газовых разрядов [23]. Область применения пористых материалов: подготовка культуры бактерий, подготовка органов, предназначенных для имплантации, изготовление мембранных фильтров для электродиализа, обратного осмоса и ультрафильтрации.

Плазменная обработка природных материалов. Широкое применение нашли разряды при обработке природных, главным образом целлюлозных материалов. Многие природные полимеры, такие, как шерсть, мохер (козья шерсть), кожа, хлопок и бумага, встречают все увеличивавшуюся конкуренцию со стороны синтетических материалов. Частично эта конкуренция компенсируется обработкой поверхности природных полимеров в плазме для придания свойств, достигнутых в синтетических материалах.

В синтетических полимерах воздействие электрических разрядов не проникает в глубь поверхности более чем на 100 Å, по всей вероятности, так же обстоит дело и в природных полимерах.

Микрошероховатости, создаваемые плетущим разрядом, могут устранить высокую гладкость поверхности натуральных волокон. Коронные разряды с успехом применяют для обработки целлюлозных текстильных волокон. С их помощью устраняют парафиновое покрытие, придают шероховатость поверхности волокон и увеличивают силу разрыва с 980 до 1280 г для оптимальных режимов скручивания [24].

Адгезию (силу связи) покрытий на волокнах и плоских целлюлозных поверхностях также можно улучшить. Установлено [25], что сила сма-

чиваемости целлюлозных листов возрастает с 11 до 80 кг/см² при нагревании до $T = 50^\circ\text{C}$ и выдержке в течение 5–10 мин. По-видимому, при этом необходима небольшая влажность, поскольку тот же самый эффект не был обнаружен при 105°C . Тепловую связь целлюлозы в полимерах можно увеличить в 5–7 раз при обработке в коронном разряде на воздухе и в 15 раз — при обработке в азоте [26].

Коронные разряды можно использовать для приготовления бумаги с целью восприятия полиэтиленового покрытия; бумага сохраняет прекрасную адгезию даже спустя 24 ч [27].

Коэффициент трения хлопкового волокна увеличивается на 28–32%, если волокно обработано коронным разрядом в смеси воздух–хлор [28]. Адгезия между волокнами возрастает на 323% в течение 5 мин, а затем уменьшается до 150% по отношению к необработанным волокнам. При исследовании шерсти и мохера в том же коронном разряде в смеси воздух–хлор получено увеличение силы сцепления между волокнами для шерсти на 230%, которая затем уменьшалась до 38%, возрастание силы сцепления для мохера на 95%, которая затем оставалась постоянной. Все волокна имели редкое плетение, поскольку проникновение коронного разряда в пряжу или фабричное плетение является ограниченным.

Природные волокна имеют внешнюю оболочку (кутикулу), работающую как гидрофобный слой. Если ее видоизменить или удалить, то возрастает способность к адсорбированию воды и в то же время увеличивается скорость крашения и улучшится грязеотталкивание. Если плазменная обработка проводится для видоизменения эпикутикулы природных волокон, то электроположительную поверхность шерсти можно сделать более отрицательной, что улучшит грязеотталкиваемость шерсти и мохера. Поверхность становится смачиваемой, гидрофильной, и проявляет склонность к повышенной окрашиваемости. Экспериментально найдено [29], что энергия свободной поверхности целлюлозы, обработанной в коронном разряде, значительно возрастает вследствие увеличения поляризации поверхности, что проявлялось в увеличении гидрофильности после применения электрического разряда.

Усадка при сваливании шерсти и мохера связана с фрикционными и гидрофильными характеристиками волокон. Если сделать волокно более гладким и более гидрофильным, то усадка уменьшится. Усадка при сваливании происходит в процессе промывания шерсти, когда она перемещивается. Усадка налагает ограничения на использование шерсти. Каждое волокно движется относительно другого и запутывается. Следовательно, должно быть найдено средство, чтобы ограничить степень усадки. Коммерчески приемлемый безусловный процесс, при котором использовалось ВЧ-излучение с частотой 13,56 МГц, разработан Министерством сельского хозяйства США [30]. Была достигнута площадь усадки около 10% для случаев, когда произведение мощности на время облучения находилось в диапазоне от 10 до 30 Вт · с. Оказалось, что природа газа, в котором горит разряд, не имеет значения, т.е. активными являются, по-видимому, электроны, а не ионы.

Графтизация полимеров на природных материалах осуществляется с помощью плазменной обработки. По-видимому, наилучшим методом яв-

ляется обработка подложки в тлеющем разряде и последующий контакт обработанной поверхности с мономером. В 1960 г. появилось сообщение [34] о графтизации акрилатов на целлюлозе в коронном разряде. Этот метод приводит к графтизации летучих мономеров. В 1969 г. была проведена графтизация полиакрилонитрила на хлопке в тлеющем разряде в аргоне при частоте 45 МГц. В 1972 г. [31] был графтизирован хлопок с двух- и четырехфтористым этиленом для получения водоотталкивающей поверхности.

Очистка, дезинфекция, озоливание, травление. Газовый разряд является эффективным средством для удаления загрязнений, примесей и осадков из подложки, при этом не вызывает разрушения самой подложки, которая при этом одновременно стерилизуется.

Разветвленные насыщенные углеводородные полимеры, которые не вступают в реакцию с молекулярным кислородом при $T < 600^\circ\text{C}$, взаимодействуют с атомарным кислородом, образованным в разряде при $T = 40^\circ\text{C}$, и могут быть удалены (озоливание).

Установлено, что реакция протекает очень плавно без распыления и механических повреждений, а это позволяет проводить тонкие измерения неорганических структур даже на микроскопическом уровне, что дает плазму эффективной для использования в отборе материалов для химических и физических анализов и в микроскопии.

Плазма используется для окисления (чистый кислород) или для восстановления (чистый водород). Окисляющая плазма применяется при анализах для следующих процессов:

- 1) сухого озоливания органических, биологических и полимерных материалов;
- 2) удаления органических материалов, несущих органический остаток для последующего анализа;
- 3) реакции образцов с плазмой, для получения газообразных продуктов или последующего анализа;
- 4) предварительного выпаривания органических материалов для уменьшения их объема перед последующим анализом;
- 5) очистки поверхностей для восстановления состояний, свободных от загрязнений.

Водородную плазму можно использовать также для уменьшения содержания углерода в углеводородах или протеиновых продуктах, хотя в этом случае меньше скорость по сравнению с окисляющей плазмой. Преимущество заключается в полном отсутствии окисления образца.

Связывание полимера с металлом. Обычно этого достигают прессованием заготовки из полимера с металлом с использованием адгезии. Трудность заключается в том, что адгезия между металлом и полимером в большинстве случаев не дает прочной связи. Обработка полимерного слоя низкотемпературной плазмой улучшает связь адгезива с поверхностью полимера в результате возникновения зон свободных радикалов на поверхности, которые облегчают химическую графтизацию адгезива. Адгезия, получаемая на полимерных поверхностях при их обработке плазмой, является значительной. При обработке поверхности различных полимеров с помощью гелиевой, кислородной и азотной плазм [32] перед

их соединением с алюминием получили следующие средние значения сил сдвига (в кг/см²), зависящие от обрабатываемого газа:

Полиэтилен высокой плотности	300 (He) 250 (O) 200 (Cl) 270 (N)
Нейлон	310 (He) 270 (O)
Целкон	90 (He) 100 (O)
Целлофан	115 (He) 110 (O)
Тефлон	130 (He) 170 (O)
Полипропилен	200 (He) 240 (O)

В промышленности существует множество применений металлических листов, покрытых пластиком. Такие составные листы могут быть выполнены в различном виде и форме и использованы для изготовления флаконов, коробок, сосудов и различных деталей. В косметической промышленности сосуды из металла, покрытого пластиком, для всех спиртовых ароматических растворов используют вместо сосудов из металла, покрытого лаком. Спиртовой растворитель обычно разъедает лаковое покрытие, и затем раствор разрушает поверхность сосуда. Когда лак заменяется пластическим покрытием, которое не взаимодействует со спиртом, время эксплуатации сосуда резко увеличивается. В медицине такие материалы также находят многочисленные применения. В производстве электрических разъемов нанесение тефлона на металл имеет первостепенное значение. В автомобильной, самолетостроительной, декоративной и ювелирной отраслях промышленности также нашли многочисленное применение металлические заготовки, покрытые пластиком.

Металлы, покрытые полимером, используются также в тех областях, где они работают в растворах солей или других коррозионно опасных средах, например в судостроении, химической промышленности (где пары и дым часто вызывают коррозию) и во всех областях с тонкой технологией, но не связанных с производством полупроводников, где низкотемпературная плазма нашла широкое применение, в большинстве случаев не связанное с покрытием металла пластиком. В пищевой промышленности недавно получили применение металлические контейнеры, покрытые пластиком на внутренней поверхности; они изготавливаются из металлических листов, покрытых пластиком. В то же время покрытые тефлоном сковороды изготавливаются методом погружения.

Другой, хорошо известный метод получения связи полимера и металла заключается в прямом осаждении полимера на металл в плазменном разряде, где мономер вводится как реагирующий газ. Например, фары для некоторых автомобилей изготовлены из алюминия, на который плазменным осаждением наносится очень прочное полимерное покрытие. Большое многообразие мономеров может быть полимеризовано для покрытий, и они были исследованы. Обширные работы ведутся в исследовательских лабораториях (особенно в лаборатории НАСА) по разработке качественных покрытий путем плазменного нанесения, однако эти работы в настоящее время носят частный характер. Из-за несовершенства техники до сих пор очень незначительно использование в промышленности прямого нанесения полимеров с помощью плазмы.

Принципы, лежащие в основе плазменного осаждения полимеров. Когда пары органических составляющих поступают в плазму (аргон или гелий наиболее часто используются в этих случаях для поддержания разряда) или если плазма в этих органических парах может быть создана без добавления неорганического газа, в плазме происходит полимеризация органических соединений и образуется полимер в виде осадка. Этот полимер может образовываться на стенках сосуда или на подложке из другого полимера, в этом случае образуется большое число поперечных связей и возникает скрепление с подложкой, приводящее к хорошему поверхностному покрытию или графитизации внутри полимера подложки.

Механизм такой полимеризации в плазме совершенно отличается от обычной полимеризации мономеров и зависит от условий в плазме (температуры, геометрии). По-видимому, во всех случаях при этом в основном присутствуют три следующих процесса [17].

1. Дробление мономера в плазме перед или в процессе полимеризации. Например, акриловая кислота теряет карбоксильные кислотные группы.

2. Полимеризация, которая происходит из-за своеобразного механизма, называемого плазменной полимеризацией в плазме.

3. Обычное присоединение (виниловые мономеры), инициируемое активными компонентами в плазме (возбужденная плазмой полимеризация, которая может проходить после гашения плазмы, если мономер присутствует так же долго, как и существуют реактивные зоны со свободными радикалами, еще пригодными для рекомбинации).

В табл. 2.3 приведены скорости осаждения виниловых мономеров и их насыщенных соединений; различия в скоростях у первых (мономеров) объясняются возбужденной плазмой полимеризацией, чего не происходит у вторых (насыщенных соединений). Поскольку эти различия в скоростях не очень велики, то основным механизмом является истинная

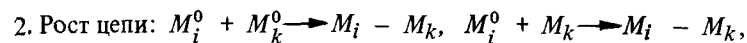
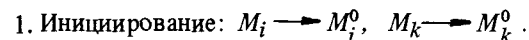
Таблица 2.3. Сравнение скоростей*осаждения полимера для винила и его насыщенных соединений

Мономер винил		Насыщенный мономер винила	
Соединение	$K \cdot 10^4, \text{см}^{-2}$	Соединение	$K \cdot 10^4, \text{см}^{-2}$
4-винилпиридин	7,59	4-этилпиридин	4,72
α -метилстирол	5,33	Кумол	4,05
Стирол	5,65	Этилбензол	4,52
N-винилпирролидон	7,75	N-этилпирролидон	3,76
Акрилонитрил	5,71	Пропионитрил	4,49
Винилиден хлорид	5,47	1,1-дихлорэтан	2,98
Аллиламин	2,86	n-бутиламин	2,52
Метилакрилат	0,99	Метилпропионат	0,57

* Скорость осаждения полимера R , г/(см² · мин) выражается в виде $R = kF_w$; F_w = 4–5 г/см² в 1 мин – массовый расход вещества.

плазменная полимеризация, а не обычная полимеризация, возбужденная плазмой (по схеме присоединения).

Предполагается, что плазменная полимеризация происходит главным образом в результате присоединения первичных радикалов или возбужденных компонентов, образованных при ионизации паров мономера. Согласно этому представлению, процесс можно свести к двум ступеням.



где i и k – ряд повторяющихся единиц, т.е. $i=k=1$ для мономера; M^0 – реактивная компонента, которая может быть ионом того или другого заряда, возбужденной молекулой или свободным радикалом. Эти реакции являются ступенчатыми (не цепочкой реакций). Продукт реакции можно использовать для повторного иницирования процессов [33].

Свободные радикалы, которые возникли до процесса полимеризации, могут быть образованы тремя путями:

- 1) открытием двойных (или тройных) связей;
- 2) водородным отделением (отрыв водородных атомов от мономера);
- 3) раскрытием C–C-связей в циклических соединениях (раскрытие таких связей в нециклических соединениях приводит к образованию полимера).

Изменение давления в замкнутой системе является удобным способом для исследования вклада этих трех путей.

1. Образование двойных или тройных связей ведет к уменьшению давления и отсутствию образования водорода, так как оно не изменяет полного числа молекул.

2. Отрыв водородных атомов не приводит к изменению давления в результате образования молекул водорода, компенсирующих потери неорганических молекул в результате полимеризации.

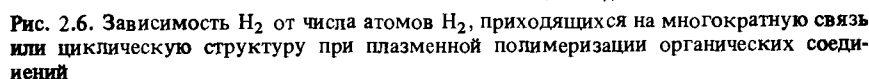
3. Раскрытие C–C-связей в циклических соединениях ведет к уменьшению давления и отсутствию выделения водорода, не так как при раскрытии двойных или тройных связей.

Установлено, что все сказанное выше не относится к углеводородам и к азотсодержащим органическим соединениям, таким, как амины и нитрилы.

Таким образом, необходимо изучить выход водорода, т.е. надо знать число молекул водорода, освобождаемых из молекул мономера при процессах плазменной полимеризации (в традиционных процессах присоединения водород не высвобождается). На рис. 2.6 показана зависимость выхода водорода от числа водородных атомов, приходящихся на многократную связь или циклическую структуру мономера. Очевидно, что существуют химические структуры групп мономеров, поведение которых различно, согласно трем полученным кривым.

1. Ароматические, гетероароматические и содержащие тройные связи структуры лежат на кривой с наименьшим выходом.

2. Соединения с циклической структурой и двойными связями лежат на кривой со средним выходом.



1. Соединения с тройными связями или сопряженными двойными связями полимеризуются с очень малым выходом водорода. Это значит, что полимеризация ароматических соединений должна происходить путем раскрытия двойных связей в бензольном кольце.

3. Выход водорода из циклических соединений оказывается меньше выхода, соответствующего нормальным соединениям. Вклад раскрытой циклической структуры в полимеризацию подобен вкладу олефиновой двойной связи.

Т а б л и ц а 2. 4. Результаты элементного анализа некоторых плазменных полимеров [17].

или включены в плазменные полимеры. В табл. 2.4 представлены некоторые экспериментальные результаты, подтверждающие это утверждение.

После прохождения плазменной полимеризации свободные радикалы все еще встречаются в плазменных полимерах. Их присутствие объясняется различием между образованием свободных радикалов в разряде и их исчезновением при рекомбинации. Высокая концентрация свободных радикалов находится в полимерах, отвечающих соединениям на кривой с более низким выходом водорода; меньшая концентрация — для соединений на промежуточной кривой и очень малая концентрация — для соединений на кривой с наивысшим выходом.

На рис. 2.7 представлена схема взаимодействия полимерообразующей плазмы с полимерной поверхностью [17].

Свойства тонких пленок, осажденных плазменной полимеризацией, и их использование. Преимущество плазменной полимеризации заключается в широком разнообразии соединений, пригодных для пленок, которые изготавливаются методом осаждения. Как следует из [18], для того чтобы плазма была способна полимеризовать, мономер должен содержать либо углеводородную связь или углерод-углеродную двойную связь, либо ароматическое кольцо, за исключением случая, когда он был перегалогенизирован. Качественная оценка большого разнообразия моно-

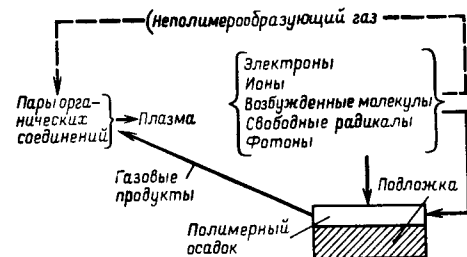


Рис. 2.7. Схема взаимодействия полимерообразующей плазмы с полимерной поверхностью

меров, пригодных для производства полимерных пленок, приведена ниже [34]:

Мономеры, образующие очень хорошие пленки:

Диметилполисилоксан
Триэтилсилан
Диэтилвинилсилан
Винилтриметилсилан
Циклогексан
Гептен-2

Мономеры, образующие очень хорошие пленки:

2,5-Диметил-2,4-гексадиен
Стирол
Валеронитрил

Мономеры, образующие удовлетворительные пленки:

Толуол
Ксилол
Бензол

Мономеры, с малой скоростью образующие пленки:

Циклогексан
Гексан
Хлорбензол
1-Хлоропропен
1-Хлор-2-метилпропан
Бутанол-1
Пропионалдегид
2-Гептанол

Мономеры, не рекомендуемые для применения:

Циклопентанол
2-Бутен-1-ол
Этилбутират
Тетрагидрофуран
Пиридин
Тетравинилолово
Перфторгексан
Трихлорпентафторпропан

Мономеры, не образующие пленок

Тетрахлоротетрафторпропан
Хлортрифторэтилен

Было найдено, что если подачу мономера постепенно изменять по химическому составу, то состав промежуточной пленки будет изменяться равномерно в той же самой пропорции. Влияние разбавления мономера инертным газом, таким, как аргон, заключается в образовании большей концентрации свободных радикалов, что приводит в конечном итоге к увеличению поперечных связей в пленках. Малые добавки галоидозамещенного углеводорода приводят к увеличению выхода полимера. Эффективности полимеризации мономеров приведены в табл. 2.5.

Свойства тонких пленок, полученных с помощью плазменной полимеризации, очень интересны [35]. Образованные пленки являются аморфными, они не имеют проколов, имеют большое число поперечных связей, которые термически устойчивы, имеют высокую точку плавления и ма-

Таблица 2.5. Эффективности полимеризации мономеров на плоско-параллельных электродах в статической системе

Мономер	Выход, г/(кВт · ч)	Затраты на 1 моль, кВт · ч	Мономер	Выход, г/(кВт · ч)	Затраты на 1 моль, кВт · ч
Винилферроцен	300	1,4	Тиофен	13,5	0,16
1,3,5-Трихлорбензол	190	1,05	Бензол селенол	13,5	0,086
Хлорбензол	75	0,67	Тетрафторэтилен	12	0,12
Стирол	69	0,66	Этилен	11	0,39
Ферроцен	67	0,36	N-Нитрозодифениламин	10	0,05
Пикولين	65	0,70	Тиантрен	10	0,046
Нафталин	62	0,48	Ацетилен	9	0,35
Пентаметилбензол	61	0,44	N-Нитросопиперидин	9	0,08
Нитротолуол	55	0,40	Дицианокетенэтилацетат	7	0,04
Акрилонитрил	55	1,04	Циапелурин	6	0,013
Дифенилселенид	52	0,20	1,2,4-Трихлорбензол	5,5	0,03
p-Толуидин	47	0,44	Пропан	5,2	0,12
p-Ксилол	45	0,42	Тиомочевина	4,7	0,06
N, N- Диметил-p-толуидин	39	0,29	Тиоацетамид	4,4	0,059
Толуол	38	0,41	N-Нитрозодиэтиламин	4,2	0,04
Анилин	38	0,41	Гекса-n-бутил (ди) ополово	4,0	0,007
Дифенилртуть	30	0,08	Трифенил	3,4	0,19
Гексаметилбензол	28	0,17	Метилмеркаптан	1	—
Малононитрил	25	0,38	Тетрахлорид углерода	0	—
Тетрацианоэтилен	19	0,15	Гексахлорбензол	0	—
			Аммиак	0	—

лую растворимость. Пленки подвержены поверхностному окислению в атмосфере из-за захвата свободных радикалов. Обычно толщина пленки не превышает 2 мкм, чтобы избежать хрупкости. В химическом отношении пленки содержат значительные ненасыщенные зоны в виде алфиновых связей и свободных валентностей. Карбонильные связи образуются при выдержке в атмосфере. Образование ароматических связей не наблюдалось, эти свойства появляются, когда используемый мономер является ароматическим. Структуры полимеров, полученных в тлеющем разряде, представлены в табл. 2.6 [36]. Электрическая проводимость находится в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} МОм/см; фактор диссипации составляет примерно 0,025.

Пленки, осажденные в плазме, используются для приготовления диэлектриков в электронной промышленности, защитных покрытий для металла и стекла [37], для изготовления полупроводников и создания мембран с помощью плазменной полимеризации.

Плазменная полимеризация позволяет приготовить тонкие мембраны для разделения растворенных твердых тел как с ионной связью, так и органических веществ (полупроницаемые мембраны) не только из обычных ненасыщенных органических мономеров, но также их насыщенных

Таблица 2.6. Структура полимеров, полученных в тлеющем разряде из углеводородов [36]

Пар исходного вещества	Функциональные группы в полимерах
Пентан	Разветвление на каждой молекуле пентана, на концах метиловые цепи ($-\text{CH}=\text{CH}-$)
Этилен	($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), на концах метиловые цепи ($-\text{CH}=\text{CH}-$), поперечные связи на насыщенном углеводе
Бутадиен	($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), ($-\text{CH}=\text{CH}-$), на концах метиловые цепи и поперечные связи на насыщенном и ненасыщенном углеводах
Бензол	($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), ($-\text{CH}=\text{CH}-$), ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) или ($-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$) на концах метиловые цепи и пентилловые боковые группы
Стирол	То же самое, что и бензол, (C_6H_5) - CH_2-
Нафталин	($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$), ($-\text{CH}=\text{CH}-$), ($-\text{C}\equiv\text{C}-$) или ($-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$) на концах метиловые цепи, и

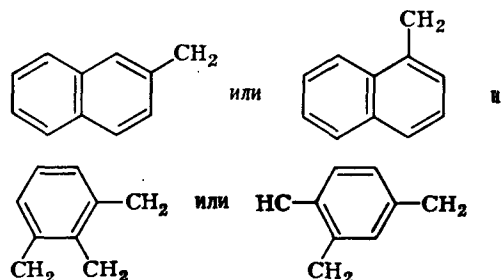


Таблица 2.7. Показатели обратного осмоса полимеров, полученных плазменной полимеризацией из мономеров гидрофильного типа А [3]

Мономер	Вещество	Концентрация, %	Давление, кг/см ²	Отфильтровывание солей, %	Поток воды, л/м ² в 1 сутки
4-Винилпиридин	Пористое стекло	1,2	90	87-90	22-40
	Полисульфон	1,2	90	89-97	70-310
	Миллор-в s	1,2	90	95-99	166-1600
N-Винилпирролидон	Полисульфон	1,2	90	91	470
4-Пикопин	То же	1,2	90	98	280
4-Этилпиридин	"	1,2	90	98	420
4-Пикопин	"	3,5	110	96	336
4-Метилбензиламин	"	3,5	110	96	98
n-Бутиламин	"	3,5	110	94	120
4-Винилпиридин	"	3,5	110	97	218
4-Винилпиридин	Пористое стекло	3,5	110	96	36*
3-5-Лутидин	Полисульфон	3,5	110	99	533

* Поток воды через пористую стеклянную трубку составляет примерно 44 л/м² в 1 сутки.

мономеров. Эти мембраны являются тонкими и обладают высокой пропускной способностью для потока воды одновременно с высокими свойствами фильтрации солей. Напротив, мембраны с высокой проницаемостью, но приготовленные традиционным способом, обладают низкой способностью разделять соли. Другой характерной чертой, которую обеспечивает плазменная обработка, является возможность выбора подложки с наименьшим уплотнением в процессе фильтрации. Сами мембраны имеют сильные поперечные связи и не подвергаются дальнейшему уплотнению. Они изготавливаются вакуумным напылением, т.е. в сухих условиях и без пыли, и могут продолжительное время храниться в сухом состоянии, тогда как мембраны, изготовленные традиционным путем, необходимо хранить во влажных условиях. Помимо плоских листов кажется возможным целый ряд конфигураций, таких, как полые волокна и капилляры. Некоторые данные по обратному осмосу, полученные для различных мономеров, приведены в табл. 2.7. Гиперфильтрационные мембраны недавно были сделаны из мономера алиламина [38]. Процесс образования полупроницаемой мембраны на пористой подложке рассматривается как застройка слоев полимера на стенках поры, которая может продолжаться до тех пор, пока пора не закроется [39].

Глава 3

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОСРЕДСТВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

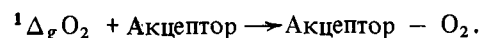
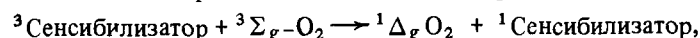
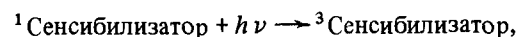
ВВЕДЕНИЕ

Окисление органических и биологических подложек под влиянием света, кислорода и сенсibilизаторов привело к обнаружению действия молекулярного кислорода в синглетном состоянии. Наблюдаются два типа реакций фотосенсибилизированного насыщения кислородом.

1. Возбужденный сенсibilизатор инициирует автоокисление развивающихся свободных радикалов. Примером фотохимически инициированного автоокисления является окисление сенсibilизированного бензофеноном изопропилового спирта в присутствии кислорода.

2. Промежуточным соединением является электронно возбужденное состояние молекулярного кислорода (синглетное состояние), которое возникает при передаче энергии от сенсibilизатора к кислороду с образованием химически активного метастабильного состояния молекулы кислорода (механизм Каутского). Понятие "фотосенсибилизированное окисление" является синонимом окисления, которое происходит с помощью кислорода в синглетном состоянии. Каутский показал, что фотовозбуждение сенсibilизатора в присутствии кислорода ведет к окислению подложки, физически удаляемой из сенсibilизатора. Он постулировал, что окислителем является возбужденный молекулярный кислород в метастабильном синглетном состоянии. Справедливость этого объяс-

нения была обоснована спустя более чем три десятилетия, когда в нескольких лабораториях с помощью спектроскопических методов было показано, что триплетные состояния ароматических углеводородов тушатся кислородом в основном состоянии и что передача энергии кислороду приводит к увеличению количества кислорода в синглетном состоянии:



Примерами ранних фотоокислительных реакций служат:

- 1) фотоокисление нафталина в перекиси (1867 г.);
- 2) фотоокисление зубрена (1926 г.);
- 3) сухое сенсибилизированное насыщение кислородом эргостерола (1928 г.);
- 4) синтез аскаридола из α -терпинена (1944 г.).

СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Кислород в основном состоянии является молекулой в триплетном состоянии. Следовательно, переходы от первых двух возбужденных синглетных состояний $^1\Delta_g$ и $^1\Sigma_g^+$ являются запрещенными процессами. Таким образом, ожидается, что эти состояния имеют большое химически активное время жизни. Состояния $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Delta_g$ имеют энергию соответственно на 1,63 и 0,97 эВ выше основного состояния. Состояние $^1\Sigma_g^+$ бесстолкновительно и деактивируется гораздо быстрее, чем состояние $^1\Delta_g$.

Вообще, состояние $^1\Delta_g$ ответственно за большинство наблюдаемых химических превращений, хотя и имеются случаи, когда состояние $^1\Sigma_g^+$ оказывает влияние на химическое превращение. Состояние $^1\Delta_g$ имеет на одной орбите два электрона, оставляя одну из высших орбит незаполненной. Предполагается, что таким компонентам должен быть свойствен электрофильный тип реакций.

В табл. 3.1 приведены электронные состояния молекулярного кислорода и их свойства.

Таблица 3.1. Электронные состояния молекулярного кислорода и их свойства

Состояние	Энергия, превышающая основную уровень, эВ	Длина волны поглощения*, мкм	Схема орбитально-го размещения	Излученный свет, см ⁻¹	Радиационное время жизни при $p=0$, с
$^1\Sigma_g^+$	1,63	633,4 и 703,2	$\uparrow\uparrow$	13120,9	7
$^1\Delta_g$	0,977	1070 и 1261	$\uparrow\uparrow$ —	7882,4	2700
$^3\Sigma_g^-$	0	0	$\uparrow\uparrow$	—	—

Продолжение табл. 3.1

Состояние	Время подожизни при $p = 10^3$ Па, с	Выживаемость при газофазных столкновениях, с	Время жизни в растворе, с	Высаживаемость при столкновениях со стенкой, с	Средняя длина диффузии в тонких пленках, Å
$^1\Sigma_g^+$	—	$10-10^2$	От 10^{-9} до 10^{-12}	10^3	—
$^1\Delta_g$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^4	От 10^{-3} до 10^{-6}	От $2 \cdot 10^5$ до $3,5 \cdot 10^4$	15 ± 20
$^3\Sigma_g^-$	—	—	—	—	—

* Для перехода в основное состояние.

Таблица 3.2. Время жизни молекулярного кислорода в синглетном состоянии в различных растворителях

Растворитель	τ , мкс	Растворитель	τ , макс
H ₂ O	2	CDCl ₃	300
D ₂ O	20	C ₆ F ₆	600
CH ₃ OH	7	CCl ₄	700
CH ₃ CH ₂ OH	12	CF ₃ Cl (фреон-2)	1000
C ₆ H ₁₂	17	Метанол	7-9
C ₆ H ₆	24	Бензол-25	26
CH ₃ COSCH ₃	26	Бензол	36
CH ₃ CN	30	Этанол	10
CHCl ₃	60	Этанол	5
CS ₂	200		

С помощью импульсной лазерной техники авторы [40] впервые определили время жизни $^1\Delta_g\text{O}_2$ в растворе: $\tau = 7$ мкс в метаноле. В табл.3.2 приведены времена жизни молекулы $^1\Delta_g\text{O}_2$ в различных растворах.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

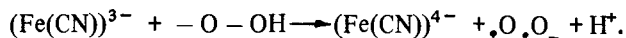
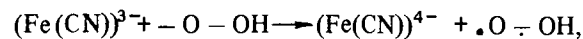
Методы, которые были рассмотрены и использованы в экспериментальных исследованиях по получению $^1\text{O}_2$, включают:

- 1) фотосенсибилизацию;
- 2) реакцию гипохлорита натрия с перекисью водорода;
- 3) терморазложение фосфатов озонидов;
- 4) разложение эпоксидов;
- 5) реакцию надперекиси натрия в воде;
- 6) самореакцию перекисей радикалов;
- 7) микроволновые разряды в кислородсодержащих газах;
- 8) световое и лазерное облучения.

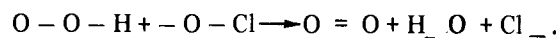
Перечисленные способы получения $^1\text{O}_2$ рассмотрены ниже более детально.

Фотосенсибилизация — первый процесс, который привел к осознанию существования $^1\text{O}_2$. Абсорбирующие свет соединения, обычно красители, возбуждаются в результате фотосенсибилизации в присутствии кислорода и передают свою энергию кислороду.

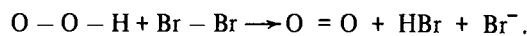
Химическое образование. Одним из типичных примеров образования кислорода в синглетном состоянии является реакция гипохлорита натрия и перекиси водорода. Кислород в триплетном состоянии можно прямо получить в реакции с отрывом одного электрона от водородных пероксидов:



Кислород в синглетном состоянии должен быть вначале образован из его гетеролитического разложения:



Только гетеролитические реакции являются хемилюминесцентными. Это световое излучение возникает благодаря быстрой конверсии кислорода в синглетном состоянии в кислород в триплетном состоянии. Перексид и молекулярный бром также используют для образования кислорода в синглетном состоянии согласно реакции

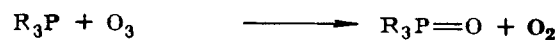
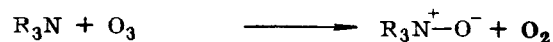


Однако ценность метода, использующего бром, часто снижается из-за побочных реакций.

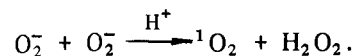
Другие химические источники молекулярного кислорода в синглетном состоянии, представляющие практический интерес, включают следующие процессы.

1. Разложение при $T = -35^\circ\text{C}$ озонида трифенилфосфата, образованного при $T = -78^\circ\text{C}$ с добавлением озона к фосфату [41]. Некоторые циклические озониды фосфатов с очень большой стабильностью были получены в [42] и [43].

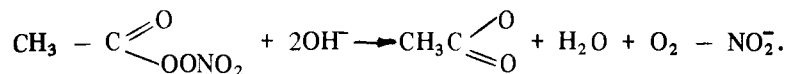
2. Реакция озона с органическими соединениями. Примеры ожидаемого образования кислорода в синглетном состоянии в химических реакциях с озоном приведены ниже:



3. Термическое разложение эндоперекисей 9,10-дифенилантрацена. Предполагается, что реакция дисмутации ионного радикала надперекиси дает кислород в синглетном состоянии [44]. Ферменты образуют анионный радикал надперекиси:



Интересным примером реакции образования $^1\text{O}_2$ является расселовский механизм разрыва для сек-пероксирадикалов, хотя это не является удобным источником получения $^1\text{O}_2$. Кислород $^1\text{O}_2$ получается, по-видимому, на основе индуцированного разложения пероксиацетилнитрата:



Образование в электрическом разряде. В 1956 г. авторы [45] показали, что молекулярный кислород в синглетном состоянии образуется при пропускании потока кислорода через электрический разряд. На основании масс-спектрометрических измерений и с помощью системы отбора проб бесстолкновительного молекулярного пучка было найдено, что 10–20% молекул кислорода находятся в $^1\Delta_g$ -состоянии.

Авторы [46] пропустили кислород через аналогичный электрический разряд и барботировали его в раствор, содержащий акцепторы, чтобы получить эндоперекиси. Кислород $^1\text{O}_2$ был так же получен в микроволновом разряде в CO_2 , N_2O , NO_2 и SO_2 .

Образование световым и лазерным облучением. По счастливой случайности нормальная длина волны He-Ne-лазера 632,8 нм почти точно совпадает с длиной волны двойного молекулярного перехода $(^1\Delta_g)_2 \longrightarrow (^3\Sigma_g^-)_2$. Облучение 9,10-диметилантрацена или 1,3-дифенилизобензофурана при давлении кислорода около $4,5 \cdot 10^7$ Па ведет к конверсии акцепторов в обычно синглетное состояние кислородных соединений. Излучение Nd-Y₃Al₅O₁₂-лазера при 1065 нм лежит в пределах полосы поглощения молекулы кислорода $(^1\Delta_g) + \nu \longrightarrow ^3\Sigma_g^-$, соответствующей переходу молекулы кислорода в синглетное состояние [47]. При облучении раствора кислорода в фреоне-113 той же длиной волны образуется кислород в синглетном состоянии, который может быть захвачен различными акцепторами.

Фотохимическое производство $^1\text{O}_2$ в смеси бензол-кислород получено в [48] и является признаком закалки бензола в триплетном состоянии. В качестве источника света использовалась ртутная лампа низкого давления.

РЕАКЦИИ КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

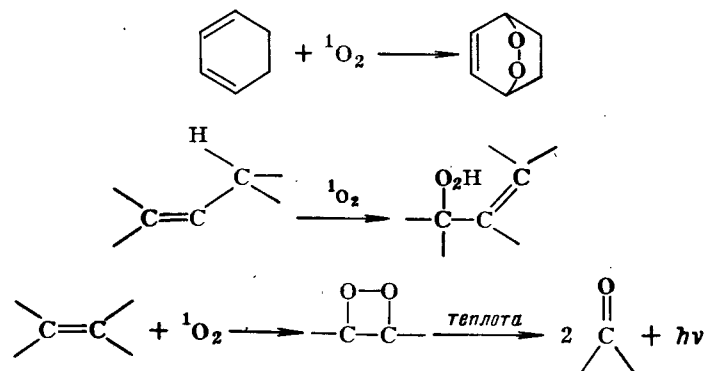
Перечислим реакции с алкенами, которые наблюдались в лаборатории.

1. 1,4-Циклосоединения с сопряженными диенами для получения пероксидов на конце.

2. Реакция энольных перегруппировок — тип реакции для образования алиловых гидропероксидов.

3. 1,2-Циклосоединения (с олефинами) для получения 1,2-диокситана (который термически разлагается на соединения, содержащие карбонил).

Ниже приведены схемы этих реакций кислорода в синглетном состоянии с органическими молекулами:



В реакции с диенами образуются эндоперекиси.

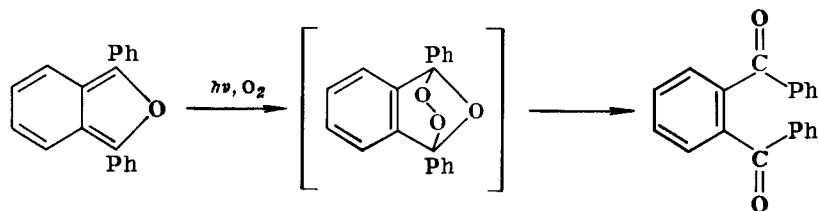
В реакции энольных перегруппировок образуется алиловая гидроперекись.

В реакции 1,2-циклоприсоединения образуется четырехэлементная перекись.

Синтез внутрициклических пероксидов ДРВГ (3-дифенилбизобензофуран). Этот процесс осуществлен в 1946 г.

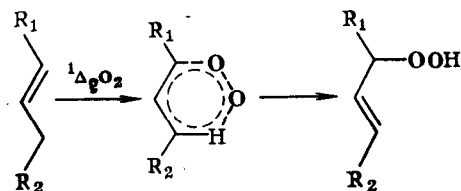
Этот перексид может рассматриваться как озонид 1,2-дифенил-3,4-бензоциклобутидиена.

Схема реакции имеет следующий вид:

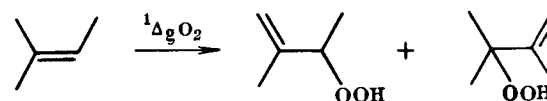


Реакция энольных перегруппировок с помощью кислорода в синглетном состоянии. В этих реакциях краситель сенсibilизируется за счет фотоокисления алкилзамещающих алкенов до алиловых гидроперекисей, а сами реакции обусловлены подвижностью двойных связей и алиловым

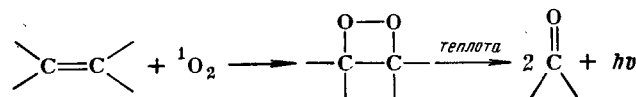
сдвигом. Кислород присоединяется к молекуле на место водорода. Замечено, что реакция носит пространственный характер и ей присущи пространственные препятствия. Механизм этой реакции интенсивно исследуется:



Примером реакции энольных перегруппировок является окисление 2-метил-бутен-2:



1,2-Циклосоединения для образования 1,2-диоксетанов. 1,2-Диоксетаны являются четырехзвенным кольцом перекисей, которые могут образовываться из алкенов кислородом в синглетном состоянии. Первое выделение стабильного 1,2-диоксетана было осуществлено в 1969 г. из α -бромгидроперекиси. Было найдено, что знамины раскалываются фотоокислением с образованием двух карбонильных осколков в неполном синтезе прогестерона. Стереорегулярное *цис*-и *транс*-присоединение кислорода в синглетном состоянии к винилу дает отделяемый, как продукт, 1,2-диокситан. Другие 1,2-диокситаны были образованы различными исследователями добавлением кислорода в синглетном состоянии к тетраметоксиэтилену, α -, β -диметоксистилену и адамантилиден-адамантану:



РОЛЬ КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ В РАЗРУШЕНИИ ПОЛИМЕРА

Контролируемая устойчивость промышленных полимеров к окислению является ключевой проблемой для сохранения их свойств в течение долгого времени. Недавние исследования в этой области показали роль кислорода в синглетном состоянии в окислении синтетических полимеров и вероятную важность закалки кислородом в синглетном состоянии при фотостабилизированных процессах, что теперь можно учитывать в конкретных отдельных применениях кислорода в синглетном состоянии [49].

Кислород в синглетном состоянии в полимерных матрицах может быть образован: в реакции фотосенсибилизации благодаря примесям (полио-

лефины, подвергнутые действию воздуха, могут адсорбировать многоциклический ароматический ряд, высвобождаемый из процессов соединения, которые способны создавать $^1\text{O}_2$) и в реакции с передачей энергии между возбужденным триплетным состоянием карбонильной группы, введенной в цепь, и молекулярным кислородом.

Кроме того, поверхность полимеров может быть подвергнута воздействию молекулярного кислорода в синглетном состоянии, образовавшегося в фотохимических реакциях, которые происходят в загрязненной и влажной атмосфере, окружающей образец.

Кислород в синглетном состоянии может быть ответственным за иницирование механизма окисления полимера и в зависимости от типа полимера может оторвать в конечном счете атом водорода с образованием воды.

Полимеры с насыщенной основной цепью могут претерпевать следующие изменения.

1. Карбонильные группы возбуждаются ультрафиолетовым облучением.

2. C—C-связи в возбужденных карбонильных группах раскрываются, вызывая расщепление или передачу энергии от возбужденных карбонильных групп к образуемому молекулярному кислороду в синглетном состоянии $^1\text{O}_2$ и для реакции $^1\text{O}_2$ с винильной группой для образования гидроперекиси.

Полимеры с ненасыщенной основной цепью легко реагируют с образованием эндоперекисов. Окисление кислородом в синглетном состоянии может быть фотосенсибилизировано полициклическими ароматическими углеводородами, хинонами и красителями. Ниже приведены некоторые типичные примеры окисления кислородом в синглетном состоянии. В противоположность сказанному выше, фотостабилизаторы и оксиданты могут тушить кислород в синглетном состоянии [50] и задерживать или подавлять расщепление полимера.

В принципе "устойчивость" макромолекул против расщепления в результате воздействия $^1\text{O}_2$ может быть основана на трех концепциях:

1) предотвращении образования $^1\text{O}_2$ внутри и на поверхности твердых полимеров;

2) дезактивации $^1\text{O}_2$ закалкой перед тем, как он прореагирует с полимером;

3) разложении $^1\text{O}_2$ или очистке от него полимера.

Чтобы предотвратить образование $^1\text{O}_2$, надо уменьшить образование комплексов озона (которые разлагаются с образованием $^1\text{O}_2$), уменьшить образование перекисных радикалов и удалить примеси, чувствительные к ультрафиолетовому излучению (что ограничивается стоимостью процесса удаления примесей). Поскольку невозможно полностью воспрепятствовать образованию $^1\text{O}_2$, то могут быть использованы соединения, которые в жидкой фазе дезактивируют $^1\text{O}_2$ обратно в $^3\text{O}_2$. Такими дезактиваторами (тушителями) являются амины, сульфиды, фенолы, хелаты никеля и β -каротен (имеет наибольшую эффективность из всех, перечисленных выше дезактиваторов, но фото- и термически не устойчив). В табл. 3.3 приведены примеры ультрафиолетовых стабилизаторов, ис-

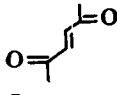
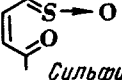
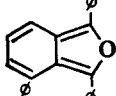
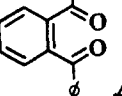
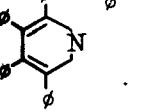
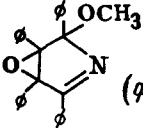
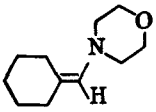
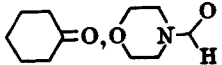
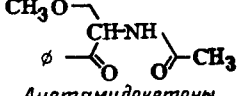
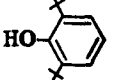
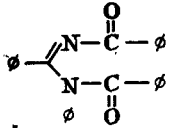
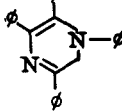
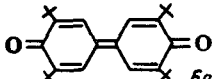
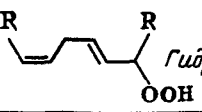
Вещество	Продукт
Олефины 	 Гидроперексид аллилов
1,3-Диены 	 Эндоперексид
Тиофены 	 Диктоны  Сульфиды
Фураны 	 Диктоны
Пирролы 	 Эпоксиды (фотоокисление CH_3OH)
Знамины 	
Оксазоли 	 Ацетамидокетоны
Фенолы 	 N, N' -Диарилбензамиды
Имидазоли 	 Бензохиноны
Полібутадиен 	 Гидроперексид

Таблица 3.3. Сравнение ультрафиолетовой стабилизации полипропиленовой пленки и констант скорости закладки

Добавка	$T^*, \text{ч}$	$k, 10^{-8}$ $(\text{м}^{-1} \text{с}^{-1})^*$
Отсутствует	—	—
β -Каротин	110	85^{*3}
Ni (2) Диизопропилдитиофосфат	430	54^{*3}
Fe (3) Диизопропилдитиокарбамат	—	38^{*3}
Ni (2) Диизопропилдитиокарбамат	1310	34^{*3}
Ni(2) Бис(2-гидрокси-5-метоксифенил-N-(n-бутил) олдими	380	24^{*4}
CO (2) Диизопропилдитиокарбамат	—	19^{*3}
Ni(2) Бис[2,2-тиобис-(4-tert-октил) фенолат]	250	$1,3^{*4}$
Ni(2) Ацетилацетонат	250	$0,75^{*3}$
Zn (2) Диизопропилдитиокарбамат	186	$0,1^{*3}$
2-Гидрокси-4-додецилциклоксибензофенон	350	$0,01^{*4}$

* Время для хрупкого разрушения пленки толщиной 30 мкм, содержащей добавку 0,1% по массе.

*² Концентрация добавок (закаливателей) от $1 \cdot 10^{-5}$ до 10^{-3} молекула⁻¹.

*³ В растворе хлорида метилена.

*⁴ В растворе изоокситана.

пользуемых для продления жизни полипропиленовых пленок, которые являются также хорошими гасителями $^1\text{O}_2$.

Так как вероятно, что некоторые молекулы $^1\text{O}_2$ все же будут реагировать с полимером, то необходимо воспрепятствовать разрушению продуктов реакции (в основном гидроперекиси и алкоксины, алкилы и перекисные радикалы) путем их разложения. Очистка радикалов таких промежуточных продуктов может быть достигнута, например, с помощью некоторых фотостабилизаторов (хелат никеля) и гидроксibenзофенолов.

УЛУЧШЕНИЕ САМОАДГЕЗИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ РЕЗИНОВЫХ ШИН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С КИСЛОРОДОМ В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

Ниже излагается одно из самых первых использований знаний о кислороде в синглетном состоянии для промышленных целей. Самоадгезия происходит, когда два образца из одного и того же материала прилипают друг к другу, если их приводят в соприкосновение. Для производства шин требуется резина, обладающая перед вулканизацией высокой самоадгезией.

EPDM — синтетическая резина, состоящая из этилена, пропилена и еще одного мономера. Она имеет много большую стойкость к ультрафиолетовому облучению и озону, чем натуральный каучук, но неудовлетворительный уровень самоадгезии (отлипание).

Было установлено, что в случае подходящего выбора третьего мономера при помощи присадок и облучения видимым светом получается очень высокая самоадгезия. В этой разработке выбор третьего мономера определялся требованием, чтобы он хорошо реагировал с $^1\text{O}_2$, и типом наполнительного масла, с учетом требования, чтобы мономер был хорошим фотосенсибилизатором.

Для проверки, что свойства самоадгезии действительно вызваны реакцией с молекулярным кислородом в синглетном состоянии, был добавлен известный тушитель состояния $^1\text{O}_2$, в результате получили значительное уменьшение самоадгезии [51]. Предполагается, что образование гидроперекисей кислородом в синглетном состоянии ведет к большому числу поперечных связей на поверхности, которые вместе с увеличенной полярностью поверхности должны быть ответственны за описываемый эффект.

РЕАКЦИИ КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ, ИСПОЛЗУЕМЫЕ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ И ПУЛЬПЫ

В последние годы отбеливание с удержанием лигнина достигло такого уровня в целлюлозно-бумажной промышленности, что отбеленная механическая пульпа применяется сейчас как заменитель отбеленной химической пульпы. В этом случае лучше используется сырая древесина и значительно уменьшается загрязнение воздуха и воды; однако такая пульпа имеет тенденцию желтеть и поэтому необходимо уберечь ее от воздействия дневного света. Вызванное светом пожелтение лигнинового остатка пульпы происходит в три этапа [52].

1. Абсорбция света рядом структурных групп в лигнине (группы цинамиловых спиртов и цинамалдегидов с двойной конечной связью, карбонильные группы, сопряженные с ароматическими кольцами), посредством чего производится кислород в синглетном состоянии, когда энергия возбужденного состояния этих групп передается кислороду.

2. Образование феноксильных радикалов путем отделения водорода.

3. Реакция между феноксильными радикалами, которые создают кислород с образованием хинонов в цветообразующих реакциях.

Кроме того, лигнинсодержащее отбеливание механической пульпы обычно производится перекисью водорода в щелочном растворе. По наблюдениям кислород в синглетном состоянии образуется уже при диспропорции перекиси водорода в щелочном растворе.

Кислород в синглетном состоянии может разрушать ионизированные фенольные группы в лигнине и, как обнаружено, в щелочном растворе является более мощным окислителем фенолов, чем обычный кислород.

На основании этих наблюдений можно сделать вывод, что кислород в синглетном состоянии является важным окислителем в реакциях, представляющих интерес для производства пульпы и бумаги.

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КИСЛОРОДА В СИНГЛЕТНОМ СОСТОЯНИИ

В настоящее время молекулярный кислород в синглетном состоянии в промышленности США не используется. Его применяют только в исследовательских лабораториях. Тем не менее возможны некоторые области, где $^1\text{O}_2$ можно использовать, например, для органического синтеза и в биомедицине:

- 1) тонкий химический анализ запахов, ароматизирование фотохимией в косметической промышленности;
- 2) синтез окиси пропилена из пропилена;
- 3) приготовление эскаридола;
- 4) реакция с полимерами;
- 5) механизм разрушения в ячейках анионным радикалом надперекиси;
- 6) обработка потерь меланина в тонком слое кислородом в синглетном состоянии;
- 7) сенсбилизация красителя фотоокислением криптопирила;
- 8) химия биологических молекул в искусственных условиях.

Области современных активных научных исследований по молекулярному кислороду в синглетном состоянии. В настоящее время наибольшее количество исследовательских работ с кислородом в синглетном состоянии проводится в следующих направлениях [53]:

- 1) электронная структура кислорода и фотосенсибилизация;
- 2) газообразный кислород;
- 3) химические источники кислорода;
- 4) воздействие растворителя и изотопа растворителя на время жизни кислорода;
- 5) гашение кислорода;
- 6) реакции 1,2-циклосоединения кислорода;
- 7) 1,2-диокситан;
- 8) реакции энольных перегруппировок с кислородом;
- 9) реакции кислорода с гетероциклическими системами;
- 10) окисление обогащенных электронами ароматических соединений;
- 11) роль кислорода в разрушении полимеров;
- 12) биологическая роль кислорода.

Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ПЛАЗМЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый к тлеющему разряду для применения его в органическом синтезе, вызван созданием новых химических соединений и синтезом в одноступенчатых реакциях веществ, обычно получаемых в несколько стадий.

Низкотемпературная плазма пока еще не применяется в химической промышленности для синтеза веществ, исключением является лишь плазменный синтез озона.

В этой главе приведены сведения о реакциях синтеза с использованием плазмы тлеющего разряда, проведенных в лабораторных условиях [3]. Здесь будут представлены только высокоселективные реакции, дающие большой выход продукта и имеющие практический интерес.

Реакции, протекающие в тлеющем разряде, можно подразделить на четыре типа:

- 1) образование атомов и радикалов;
- 2) изомеризация (включая перемещение заместителей и перегруппировку циклических соединений);
- 3) отщепление атомов и небольших групп;
- 4) бимолекулярные реакции.

Образование атомарных газов и их взаимодействие с органическими соединениями. Для этого типа реакций наибольший интерес представляют водород, кислород и азот. Молекулы газа в разряде разлагаются на атомы. Органическое вещество подается вместе с газом в область разряда или вводится вблизи плазменной области. Реакции органических веществ с атомарными газами приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1. Разложение молекулярных газов на атомы и их взаимодействие с органическими веществами в тлеющем разряде

Газ	Реагент	Действие	Результат
H_2	Насыщенные соединения	Отделяет другие атомы	Органические радикалы
	Ненасыщенные соединения	Добавляет водород	То же
O_2	Насыщенные соединения: олефины, эпоксиды, пропилен (подача в разряд вместе с кислородом)	Отделяет атомы. Образует трехзвенные кольца	Радикалы. Карбонильные соединения
N_2	Органические вещества (большинство их)	Разрушает вещество	CHN , NH_3 , низкомолекулярные газы
	Некоторые диены	Добавляет атом азота в диен	Пироллы
Простые молекулы (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , CO , CO_2)	Простые молекулы (H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O , CO , CO_2)	Происходит синтез органических соединений	Аминокислоты и кислород- и азотсодержащие соединения

Изомеризации в плазме может быть проведена для веществ, молекулы которых не имеют высокоактивных групп. Наряду с *цис-транс*-изомеризацией (переход *транс*-изомера в *цис*-изомер) наблюдается перемещение заместителей (радикалов). Другой вид изомеризации — перегруппировка циклических соединений, в процессе которого кольцо преобразуется в цепь (реакции сопровождаются прямой полимеризацией части исходного вещества). В табл. 4.2 приведены типичные примеры таких реакций.

Отщепление атомов и групп от молекул происходит при столкновениях молекул с электронами низкой энергии в плазме. Остаток молекул изменений не претерпевает. Основные реакции этого типа — отщепление H , CO , CO_2 , образование ненасыщенных соединений и пяти- или шестизвенных колец. Оставшиеся компоненты часто подвергаются стабилизирующим реакциям (циклизация, замыкание колец, димеризация). В табл. 4.3 приведены наиболее перспективные реакции этого типа.

Бимолекулярные реакции. Реакции, о которых речь шла выше, происходят с участием атомов газа и одной молекулы исходного органического вещества (мономолекулярные реакции). Ниже речь идет о реакциях в плазме с участием двух и бо-

Т а б л и ц а 4.2. Реакции изомеризации в плазме

Тип реакции	Исходное вещество	Результат	Примечание
Цис-транс-изомеризация	Олефины		
	Транс-стилбен	Цис-стилбен	Выход 90% при малых мощностях, при больших мощностях реакция смещается в сторону образования фениантрена, 30 г/(кВт · ч)
	Транс-стилбазол	Цис-стилбазол	Преобладает распад на ацетилен
	Транс-кротонитрил	Цис-кротонитрил	То же
Перемещение радикалов	Транс-циннамонитрил	Цис-кротонитрил	"
	Ароматические эфиры		
	Алкиларил-эфиры	Алкилфенолы	При малых мощностях образуется 80% орто- и параизомеров, практически отсутствуют метаизомеры, некоторый распад на фенол
	Изопропилфенил	Изопропилфенолы	То же самое, больше фенола, выход некоторых крезолов свыше 50%, остальное фенол
Перегруппировка циклических соединений	Виниловые эфиры	Бутанал и ацеталь	
	Азотные соединения (амины)		
	N-алкиланилины	Толуидины	Амилины от побочных реакций
	Циклоолефины	Ароматические соединения	Легко изомеризуются
	Циклогептатриин	Толуол	
	Циклооктатолуол	Стирол	
	Метилиндоп	Хинолин	
	Азотсодержащие гетероциклы: Пиррол	Кротонитрил	Легко изомеризуется с образованием кольца в цепь
	Индол	Бензилцианид	Изомеризация, в ходе которой значительная часть исходного вещества превращается также в полимеры
	Анилин	Ненасыщенные нитрилы	

лее молекул. В некоторых случаях вступающие в реакцию молекулы могут быть продуктами или фрагментами одного исходного вещества. В других случаях в плазму вводятся различные исходные вещества. Для бимолекулярных реакций требуется более сложное оборудование, они сильнее зависят от тщательности подбора оптимальных условий разряда. Наблюдались реакции димеризации, тримеризации, олигомеризации исходного вещества и реакции между различными исходными веществами или реакции их продуктов с другим исходным веществом. В табл. 4.4 приведены примеры таких реакций.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПЛАЗМЫ

Низкотемпературная плазма почти не используется в химической промышленности для массового синтеза органических веществ из-за низкого выхода конечного продукта и его высокой стоимости. В лабораторных условиях выход продукта составляет доли грамма. В частности, сделаны попытки использовать плазму для производства гидразина, но из-за незначительного выхода продукта от этого отказались. Экономически оправданным было бы производство с помощью плазмы или очень ценных продуктов, или продуктов, которые нельзя получить иными методами.

В производстве неорганических веществ плазма нашла свое применение в производстве волокон из двуокиси кремния, из которых изготавливаются световоды длиной в несколько километров. В лаборатории фирмы Philips исследуется процесс плазменного нанесения пленки двуокиси кремния, обладающей большим коэффициентом

Т а б л и ц а 4.3. Реакция отщепления со стабилизацией промежуточных продуктов

Тип реакции	Исходное вещество	Продукт	Примечание
Отщепление H	Этилбензол	Стирол	Реакция высокоселективна к молекулам только с одним активным участком или с одной связью, значительно отличающейся от всех других
	Аценофтен	Аценофтилен	
	Тетралин	Нафталин	
	Индан	Инден	
Отщепление CO	Стилбен	Фенилацетилен	Хороший выход при низких энергиях, образуются промежуточные бензольные радикалы
	β-Фенилэтанол	Стирол	
	β-Бромэтилхлорбензол	"	
	Углеводороды	Бензол	
Отщепление CO ₂	Бензилдегид	Бензол	Почти 100%
	Кетоны	Толуол	
	Ацетофенон	Дифенил	
	Бензофенон	Бифенил	
Удаление CO ₂ со стабилизацией промежуточных продуктов сужением кольца	Бензил	Бензол	Выход 99% Выход 60%
	Карбоксильные кислоты и их эфиры	Бензол	
	Бензойная кислота	Бензол	
	Би- и трициклические кетоны	Бифенилен	
Образование ненасыщенных соединений из циклических ангидридов	Флюоренон	Триметилбифлюорексан	Выход α-изомера 70--80%
	Камфора, норкамфора	Ацетилен	
	Ароматические гидроокиси	Инден	
	β-Нафтол	Флюорен	
Отщепление кислорода	g-Антроп	Ацетилен	Отщепление кислорода
	Малеиновый ангидрид	Циклоолефины	
	Бициклические ангидриды	Ароматические системы	
	Циклодиены	Ароматические системы	

Продолжение табл. 4.3

Тип реакции	Исходное вещество	Продукт	Примечание
Реакции удаления со стабилизацией промежуточных веществ циклизации	Ароматические вещества	Пятизвенные кольца (дураны)	Простой метод синтеза и гетероциклирования, выход 25%
	Два ароматических кольца, связанных углеродом или гетероатомом	Пятизвенные кольца	Выход 60–80%
	Два замещенных бифенила	То же	Выход 20%
	Фенолацетаты	Шести- и гетероциклические кольца, разделенных двумя или тремя связями	Выход 45%
	Два фенильных кольца, разделенных двумя или тремя связями	Феноксазин	
	Нитродефениламин		

Таблица 4.4. Бимолекулярные реакции

Тип реакции	Исходное вещество	Продукт	Примечание
Димеризация, тримеризация	Ароматические соединения	Дифенил	Довольно большой выход (при больших скоростях реакции)
	Бензол	Дифенил	То же
	"	Дифенил и трифенил	То же
	Метилловые соединения	Продукты димеризации метила	Очень большой выход
	Толуол	Дибензил	—
	Полиметилловые бензолы	Диарилэтаны	—
	Алкилы	"	—
	Бензиловый спирт, бензиловые галиды	Дибензил	—
Олигомеризация (включая соединение большого числа молекул)	Ненасыщенные соединения	Смесь гексадрена и гексенов	Одновременно идет димеризация исходных молекул и их фрагментов
	Пропен	Продукты с 6,8 или 10 атомами углерода	В реакторах с сильно развитой поверхностью
	Ацетилен	Продукты с 6,8 или 10 атомами углерода	В реакторах с сильно развитой поверхностью
Реакции в плазме между двумя	Пропен и кислород	Пропиленоксид	Только при чрезвычайно малых содержаниях кислорода
	Стирол и кислород	То же	во избежание взрыва
	Бензол и кислород	Фенол	

Продолжение табл. 4.4

Тип реакции	Исходное вещество	Продукт	Примечание
разными соединениями	Бензол и аммиак	Анилин	Промежуточные продукты улавливаются при введении различных добавок (H_2 , C_2H_2 , C_2^2), при этом увеличивается выход некоторых конечных продуктов
	Фталевый ангидрид и водород	Фенилацетилен	
	Фталевый ангидрид и ацетилен	Дибензилтиофен	
	Фталевый ангидрид и дисульфид углерода		

том преломления, на внутреннюю поверхность короткой кварцевой трубки. Пока не ясно, лучше ли такой метод, чем обычно используемый процесс химического осаждения, при котором тетрагидрид кремния с присадкой германия наносится на внутреннюю стенку трубки и затем подвергается окислению.

Большой интерес вызывает применение плазмы в производстве полупроводников. Возможность с помощью низкотемпературной плазмы изготавливать образцы микросхем с мелкой структурой произвела переворот в этой области. На микросхемах можно получить особенности субмикронных размеров. В настоящее время изготавливаются полупроводники со структурными размерами $r > 1$ мкм, в ближайшие годы ожидается промышленное освоение полупроводников субмикронных размеров. Кроме того, использование плазмы позволяет исключить травление полупроводника жидкими реактивами. В ближайшем будущем на всех стадиях производства микросхем будет применяться так называемая сухая технология.

В лабораторных исследованиях и в промышленном производстве пока используется оборудование с очень малой производительностью, так как оборудование большей мощности не изготавливается. Это не дает возможности широко использовать плазменную технологию в массовом производстве, где необходимо иметь дело с большими поверхностями и большими количествами. В будущем положение может измениться. На основе лазеров высокой мощности разрабатываются новые разрядные методы, позволяющие увеличить размеры реакторов, рабочее давление и производительность. Применение таких систем в химии еще не опробовано. По-видимому, мы скоро узнаем, действительно ли они так хороши, как выглядят. Если ответ будет положительным, то от 10 до 100 процессов можно будет внедрить в промышленность или, по крайней мере, для них есть многообещающие возможности промышленного использования.

Глава 5

ГАЗОРАЗРЯДНАЯ ПЛАЗМА.

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Ниже рассмотрены некоторые приложения газоразрядной плазмы в промышленности. Показано, каким образом плазма может играть важную роль: 1) в производстве новых неорганических материалов разнообразных форм с требуемыми свойствами; 2) в протекании с высокими скоростями неорганических и органических реакций, приводящих к получению необычных (в традиционном химическом смысле) соединений; 3) в подводе теплоты к различного вида веществам. Наиболее успешное

применение плазма нашла в экстрактивной металлургии, существенный прогресс достигнут и в некоторых других областях.

Введение. Для проведения эндотермических реакций, реакций синтеза или реакций, являющихся их комбинацией при обработке промышленных материалов, необходим дополнительный подвод теплоты при очень высоких температурах.

Источником теплоты в настоящее время служит сжигание газообразного или жидкого углеводородного топлива. Так как запас этих видов топлива становится все более ограниченным и их цена соответственно растет, промышленность начинает обращаться к альтернативным источникам энергии. Электрическая энергия, получаемая при использовании богатых запасов угля и урана, может заменить нефть и газовое топливо. Во многих системах нагрев с помощью электрической дуги был бы более эффективным, чем при сжигании углеводородного топлива, благодаря возможности достижения более высоких температур. Действительно, электрические методы — наиболее удобный способ получения и поддержания температуры свыше 1400°C . При нагреве электрической дугой может быть существенно уменьшена доля энергии, обычно теряемая в виде бросовой теплоты. Плазмохимия имеет дело с химическими реакциями в частично ионизованном газе, состоящем из ионов, электронов и нейтральных частиц. Такое состояние вещества можно получить при очень высоких температурах и при наличии электрических и магнитных полей.

Для плазмохимии особый интерес представляют два состояния плазмы, создаваемые в тлеющих разрядах, в дугах и струях. Первое характеризуется средней концентрацией электронов $10^9 - 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Дополнительной характеристикой плазмы такого рода является отсутствие равновесия между температурой электронов T_e и температурой газа T_g . Типичное отношение T_e/T_g лежит в диапазоне от 10 до 100. Отсутствие теплового равновесия позволяет получить плазму, в которой температура газа может быть близкой к температуре окружающей среды, в то время как электроны имеют энергию, достаточную для разрыва связей в молекуле. Во втором случае плазма, создаваемая дугой, плазменной струей или плазмотроном, характеризуется стремлением к равновесному состоянию, при котором температура электронов и температура газа почти одинаковы.

Очень высокие температуры газа ($T_g > 10^3 \text{ K}$), существующие в дугах и плазменных струях, делают их пригодными для получения неорганических и органических соединений самых простых структур. Сложные органические материалы и полимеры обычно нельзя обрабатывать при этих условиях, так как они быстро распадаются в силу их низкой термостойкости.

Описание физических явлений. Плазменная струя, образованная дуговым газовым разрядом, дает возможность получить очень высокие температуры без использования процессов горения и представляет собой ионизованный газ, содержащий электроны, положительные и отрицательные ионы и атомы. Плазма характеризуется интенсивным свечением, она хо-

роший проводник электричества и на нее можно воздействовать магнитным полем.

В плазме дуги электрическая энергия превращается в основном в тепловую, передача которой происходит с помощью механизмов теплопроводности, конвекции, излучения и диффузии. Теплопроводность осуществляется путем соударений частиц, приводя к направленному переносу энергии из области с более высокой температурой, называемой источником, в область с более низкой температурой, называемой стоком. Вклад излучения в передачу теплоты обусловлен поглощением фотонов средой и вторичным их испусканием. Конвекция зависит от разности в плотностях нагретого газа и основной массы окружающего газа. Диффузия зависит от концентрации молекул, атомов, ионов, электронов и градиентов температур.

Высокотемпературные физико-химические технологические процессы [55] являются перспективными для следующих обширных областей:

- 1) сильноэндотермических реакций;
- 2) реакций, имеющих при обычных температурах низкие скорости реакций;
- 3) реакций, зависящих от возбужденных компонентов;
- 4) реакций, требующих ввода высокой удельной энергии без разбавления большими объемами газообразного топлива;
- 5) реакций или фазовых превращений с целью изменения свойств материала.

Среди преимуществ технологических процессов в термической плазме следует отметить высокие скорости реакций, меньшие размеры аппаратов, непрерывность (а не периодичность) процессов, автоматический контроль и возможность получать новые полезные продукты. Явления, происходящие в термической плазме, могут быть разделены, по крайней мере, на две большие категории: явления чисто физической природы и явления, содержащие одну или более химических реакций. Физические процессы включают в себя передачу теплоты между плазмообразующим газом и веществом в определенном фазовом состоянии, которое должно быть подвергнуто обработке, что вызывает существенное возрастание температуры и связанное с этим физическое превращение. Химический процесс включает в себя одну или более химических реакций, вызываемых в конденсированной фазе или в самой плазме.

Во многих плазменных процессах основной реакцией является разложение, в силу чего встречающиеся реакции описываются схемой $AB \rightarrow A + B$. Если плазма химически активна, то могут происходить реакции с участием гетерогенной фазы, например:



Так же происходит тепло- и массообмен [56]: теплоты за счет лучистого и проводящего теплообмена конденсированной фазы, свободного или вынужденного лучистого или конвективного теплообмена в плазме потока теплоты вследствие градиента концентрации, а также перенос вещества благодаря обычной диффузии, конвективной диффузии и поток вещества, вызванного градиентом температуры.

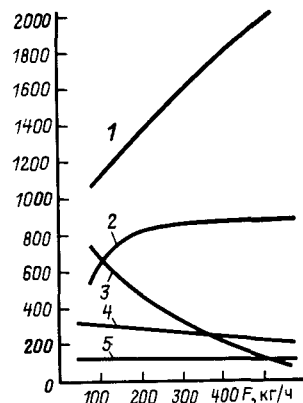


Рис. 5.1 Рабочие характеристики дугового нагревателя [57]. Рабочая среда — пар; F — расход пара:

1 — мощность дуги кВт; 2 — КПД, 10%; 3 — энтальпия на выходе, $4,2 \cdot 10$ кДж/кг; 4 — $T_{\text{вых}}$, 10°C ; 5 — энтальпия на выходе, 2800 Дж/кг

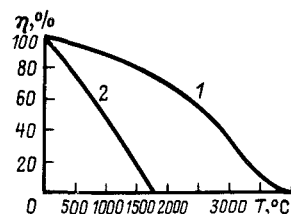


Рис. 5.2. Зависимость КПД высокотемпературных процессов [57] от рабочей температуры:

1 — воздух, нагретый в дуге (9320 кДж/кг); 2 — пламя природного газа

Рабочие характеристики типичного самостабилизирующегося электродугового нагревателя газа (плазмотрона) показаны на рис. 5.1. Для энтальпии на входе 2860 Дж/кг может быть получен КПД (эффективность преобразования электрической энергии в тепловую) свыше 80%.

Сравнительные КПД электродуговых нагревателей в зависимости от температуры газа приведены на рис. 5.2. Считая теоретическую температуру пламени при горении природного газа равной 1970°C , получаем, что продукты сгорания имеют энтальпию лишь 3100 Дж/кг. При этом в зависимости от рабочей температуры печи использованной оказывается только ограниченная часть энергии. По сравнению с этим электродуговой нагреватель может нагреть воздух с энтальпией до 9320 Дж/кг и позволяет использовать большую долю энергии в широком диапазоне температур.

ЭЛЕКТРОДУГОВЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ УСТРОЙСТВА И ИХ КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ

Электродуговые плазменные устройства (плазмотроны) имеют разнообразные области применения. Электрическая дуга, сжатая в круглое сечение, диаметр которого меньше чем в установке с открытой дугой, создает очень высокую температуру. Эту сильно нагретую плазменную струю можно пропустить по каналу и использовать как активную среду для химического синтеза.

Генераторы плазмы подразделяются на несколько типов, различие между которыми связано с расположением электродов между собой и по отношению к столбу дуги. В одних типах генераторов анод снабжен отверстием или каналом для выхода плазменной струи. В других типах катод дуги [58] расположен на определенном расстоянии от анода, так что плазменный столб сжимается между двумя электродами. Хотя для раз-

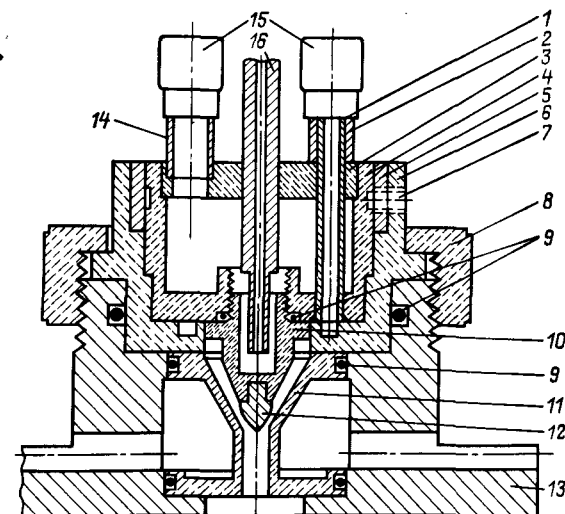


Рис. 5.3. Схема типичного генератора плазмы:

1 — газ; 2 — втулка; 3 — верхний фланец; 4 — держатель катода; 5 — прокладка; 6 — изолятор; 7 — установочный винт; 8 — гайка для крепления анода; 9 — уплотнения; 10 — катод; 11 — анод; 12 — вставка; 13 — корпус; 14 — выход охлаждающей воды; 15 — патрубков; 16 — ввод воды для охлаждения

личных целей были созданы различные виды плазменных струй, наиболее общим типом, который используется для химических процессов, является дуга постоянного тока с газовой стабилизацией (рис. 5.3). Камера реактора может иметь нужную конфигурацию для того, чтобы установить в ней различные питающие и закалочные устройства. Схема плазменного реактора показана на рис. 5.4. Газы или порошки вводятся в плазму через кольцо, прикрепленное ко дну плазменного генератора. В камере могут быть установлены закалочные трубки различных форм для охлаждения продуктов.

Существуют другие способы классификации плазменных установок. В одних установках для генерации плазмы используют дуги между двумя электродами, в других электроды не применяют, и электрическая мощность передается посредством индукционной катушки. Плазменные генераторы могут создавать либо открытые дуги, либо сжатые дуги с образованием плазменных струй. Стабилизированный дуговой плазменный генератор, по-видимому, единственное устройство в настоящее время, позволяющее достичь сверхвысоких температур в течение достаточно длительных отрезков времени.

Наконец, плазменные устройства можно классифицировать по методам образования электрических дуг. В безэлектродном генераторе может быть использована высокочастотная индукционная связь. Обычные дуговые горелки постоянного тока могут включать в себя как расходные, так и нерасходные электроды.

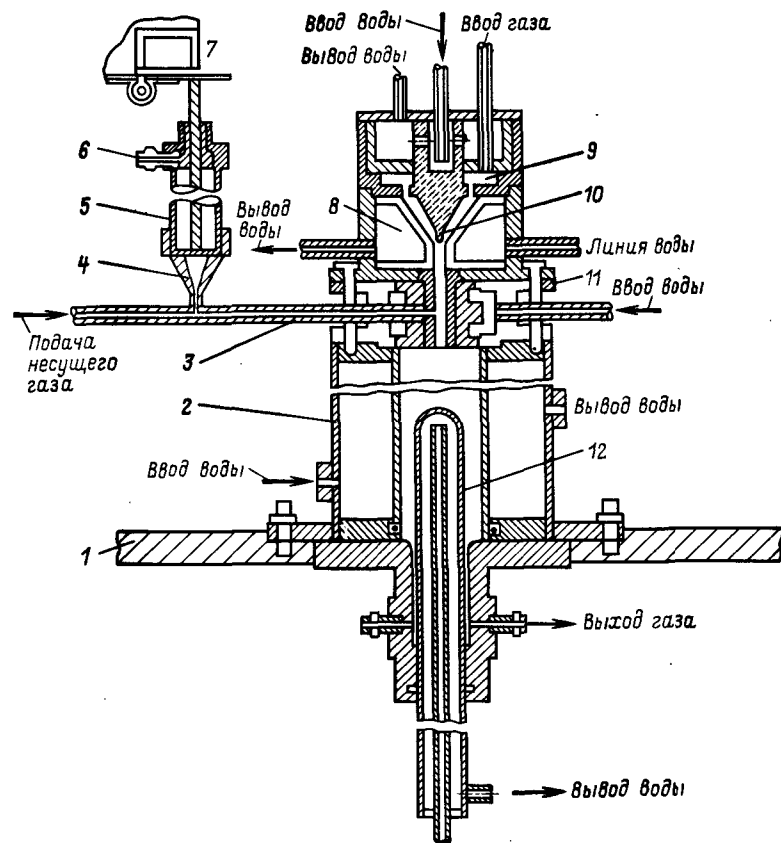


Рис. 5.4. Схема типичного плазменного реактора

1 — фланец; 2 — закалочная камера; 3 — питающая трубка; 4 — камера псевдооживления; 5 — устройство, подающее порошок; 6 — штуцер высокого давления; 7 — вибратор; 8 — анод; 9 — катод; 10 — вольфрамовый наконечник; 11 — питающее кольцо; 12 — закалочный зонд

Плазмообразующий газ. Очень важен выбор плазмообразующего газа. Этот газ может участвовать в реакции или, что бывает чаще, служить инертной средой. Благородные газы, такие, как аргон и гелий, имеют подходящее напряжение пробоя и могут служить инертной средой. Свойства этих газов представлены в табл. 5.1.

На рис. 5.5 приведена зависимость энергосодержания газа от температуры плазмы для нескольких обычных плазмообразующих газов. Ионизация и диссоциация газа непосредственно влияют на достигаемые температуры.

Электроды. Графит, вольфрам и медь — основные материалы, которые обычно применяют для электродов в плазменных горелках. Хотя графитовые электроды не требуют охлаждения, они расходуются в процессе генерации плазмы и, следовательно, необходимы устройства для их вос-

Таблица 5.1. Свойства плазмообразующих газов

Газ	Энергия диссоциации, Дж/моль	Продукты диссоциации	Потенциал ионизации, эВ	Напряжение дуги*, В	Температура дуги* ² , °С	Теплоемкость газа* ² 10 ⁻⁴ Вт/см ³
Ar	0	Ar	15,68	18	1000	3
He	0	He	24,46	26	1500	4
H ₂	137	H	13,53	70	800	9
O ₂	460	O	13,55	40	900	15
N ₂	945	N	14,48	40	900	15
Воздух	—	—	—	60	900	15

* При постоянной мощности и длине дуги.

*² При 10% термической ионизации и нормальных условиях.

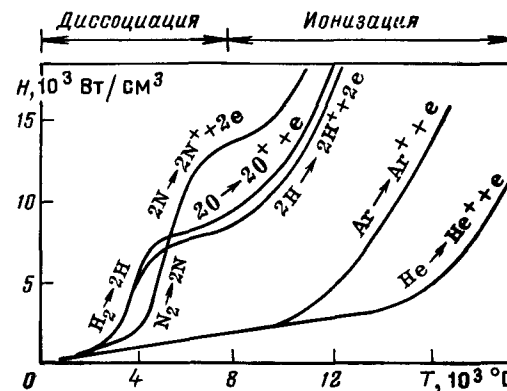


Рис. 5.5. Температурная зависимость энергосодержания H газа при атмосферном давлении [60]

становления. Кроме того, испаряющиеся графитовые электроды являются источником загрязнения плазменного потока, загрязнение может быть уменьшено до очень низкого уровня в некоторых типах плазменных печей.

Конструкция устройства с плазменной струей может изменяться в зависимости от требований химических процессов. Примером этого является ввод реагента в определенной точке струи. Расходуемые электроды использовались в тех экспериментах, в которых углерод был одним из реагентов. Углерод, испаренный из графитового катода, применяется для изучения химических процессов во многих экспериментах. Для внесения реагента в плазменный поток используется порошок, который увлекается газовой струей или содержится во вводимом газе, будучи смешанным с ним заранее.

Наиболее часто используемыми нерасходуемыми катодами являются водоохлаждаемые электроды из вольфрама или 2%-ного торированного

вольфрама. Во многих дуговых генераторах, сконструированных для химического синтеза, применялись водоохлаждаемые медные аноды [61, 62].

Закалка. Главная задача широкомасштабного промышленного использования высокотемпературной технологии — охлаждение целевых продуктов нужной высокотемпературной реакции за ограниченное время для того, чтобы обеспечить желаемый выход и селективность с минимумом потерь энергии. Для этого применяются разнообразные методы закалки.

Теплообмен через поверхность. Традиционный теплообмен через поверхность часто адекватен охлаждению высокотемпературного газа. Так, для закалки в аргоновой плазме были использованы водоохлаждаемые медные стенки. Максимальный тепловой поток через заданную поверхность ограничен величиной порядка 575 Вт/см^2 . Имеются сведения, что для некоторых плазменных сред поток теплоты превышает эту величину в 10 раз, что ограничивает области применения такого способа закалки.

Использование побочных компонентов. Для прямого контакта с высокотемпературными продуктами может быть превнесена не реагирующая среда, такая, как инертные газы или относительно инертные твердые вещества. Особенно благоприятным для закалки твердых продуктов оказывается оживающий слойный метод. Скорости закалки, рассчитанные по кривой спада температуры, порядка $2,8 \cdot 10^7 \text{ }^\circ\text{C/с}$.

Закалка за счет расширения. Были предложены: расширение через сопло Лавалля, прерывистое расширение в баллистический вентиль и расширение через турбину с лопастями, когда охлаждение происходит в результате испарения. Предсказанные скорости закалки порядка $1,7 \cdot 10^7 \text{ }^\circ\text{C/с}$.

Источники питания. Для плазменных генераторов постоянного тока наиболее часто используются источники электрического питания на тиристорах, обычно имеющие $10^3 \text{ В/}10^3 \text{ А}$ с соответствующей стабилизацией тока дуги. Мощность источников может достигать 7 МВт. Для небольших плазменных генераторов разработаны источники на 350 В/600 А с кремниевыми диодами. Для создания ВЧ-плазмы используются генераторы энергии и трансформаторы с постоянным анодным напряжением от 10 до 12 кВ, собранные на тиристорах и полупроводниковых диодах. Они имеют высокий КПД и практически неограниченную мощность. В ВЧ-генераторах часто используются электровакуумные элементы [63].

Перспективы. Основные усовершенствования в плазменной технологии будут связаны с развитием генераторов, которые могут работать с веществами, содержащими кислород, такими, как воздух или пар. Существенные преимущества перед генераторами с расходуемыми электродами показали безэлектродные плазменные генераторы. В конструкциях новых генераторов будет, возможно, использоваться сжатие магнитным полем, газовая стабилизация и геометрия, соответствующая лучшему контролю над тепловым потоком, поступающим к поверхности вещества [64]. Для высоких напряжений источники постоянного тока из экономических соображений будут заменены на источники переменного тока. В ближайшее время будет усовершенствован процесс закалки и появится новая техника, позволяющая разделить желаемые продукты.

Таблица 5.2. Области применения плазмы

Состояние вещества, подвергающегося плазменной обработке	Область применения	Оборудование
Твердая фаза	Сварка, резка, распыление, сверление, (бурение) пород Получение композитных материалов Подогрев шихты, нанесение покрытий	Оборудование для плазменной резки
Жидкая фаза	Плавнение, переплавка, рафинирование (очистка), сплавнение, восстановление при плавнении, получение кристаллов	Печь
Диспергированная конденсированная фаза	Обогащение руды, восстановление металлов, неорганический синтез, органический синтез, получение тугоплавких материалов, порошковая металлургия, струей распыление	Реакторы с плазменной

Области применения. Плазменная технология из общего теоретического представления быстро выросла в жизнеспособную технологию с множеством приложений, которые включают в себя следующие разделы:

- 1) диагностический инструмент для изучения высокоскоростной кинетики в аэродинамической трубе;
- 2) измерение движущей силы при истечении газоразрядной плазменной струи в МГД-генераторе;
- 3) излучающие источники, такие, как плазменный имитатор и высокоинтенсивный прожектор;
- 4) высокотемпературная химия и высокотемпературные процессы в промышленности.

Эта последняя категория и рассматривается в настоящей книге применительно к следующим процессам: экстрактивная металлургия; неорганические химические реакции; органические химические реакции и тепловая обработка материалов.

Наиболее эффективным путем для классификации промышленных процессов высокотемпературной плазмы и оборудования является классификация по агрегатному состоянию веществ, которые должны быть подвергнуты обработке: твердая фаза, жидкая фаза, диспергированная конденсированная фаза и газообразная фаза.

Как и во всех других, в такой классификации трудно отнести процесс лишь к одной из категорий, однако она помогает систематизировать возможные процессы, как это сделано в табл. 5.2.

ПЛАЗМЕННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА
ВОДОРОДОМ И МЕТАНОМ

Для прямой конверсии окислов железа в фактически чистое расплавленное железо компанией Bethlehem Steel Corp. [65] был разработан процесс плазменного восстановления посредством одноступенчатого превращения в плазменном реакторе. Различные железосодержащие материалы, такие, как дробленая железная окалина, магнетитовые и гематитовые рудные концентраты, агломераты, подвергались воздействию нагретого в плазме водорода и метансодержащих смесей, концентрация водорода в которых менялась от 65 до 100%.

Эксперименты с различными водород-метановыми смесями показали, что при данной температуре реакции весь углерод, восстановленный из метана, превращается в CO.

Степень нагрева системы удобно выражать в единицах энтальпии. Например, для дугового нагревателя мощностью 1 МВт при потоках H_2 и CH_4 , равных 425 и 100 м³/ч соответственно,

$$\text{Энтальпия} = \frac{10^3}{425 + 3,75 \cdot 10^2} = 1,25 \text{ кВт} \cdot \text{ч/м}^3 H_2,$$

где коэффициент 3,75 представляет собой отношение эквивалентной энергии, необходимой для нагрева и разложения метана от комнатной температуры до температуры порядка 2100 °С к соответствующей энергии для H_2 .

Плазменный реактор. Для непрерывного производства свыше 230 кг/ч расплавленного железа была создана экспериментальная установка на 1 МВт (рис. 6.1). Концентрат железной руды пневматически подавался в реактор, где взаимодействовал с горячими восстанавливающими газами — водородом и метаном. Расплавленное железо и шлак собирались в тигле и периодически выливались. Дуговой нагреватель и схема химического взаимодействия должны быть согласованы при разработке плазмохимического реактора. Система подачи газа-восстановителя может иметь скорость расхода CH_4 до 280 м³/ч и H_2 700 м³/ч. Для продувки, управления тепловым режимом дуги и регулировки аппарата применяются соответственно сжатые N_2 , Ar и воздух. Для охлаждения дугового нагревателя используется вода при давлении $2 \cdot 10^6$ Па. Горячие газы, выходящие из реактора, сжигаются и разбавляются воздухом, прокачиваемым со скоростью 450 м³/мин через газовый канал, выложенный изнутри тугоплавким материалом.

Результаты. В реакторе мощностью 100 кВт смесью водорода и метана в отношении 1 : 4 был восстановлен гематитовый концентрат при расходе энергии 17,4 – 21,4 МДж на 1 кг Fe. В системе мощностью 1 МВт расход энергии составлял 15–19 МДж/кг при аналогичных условиях.

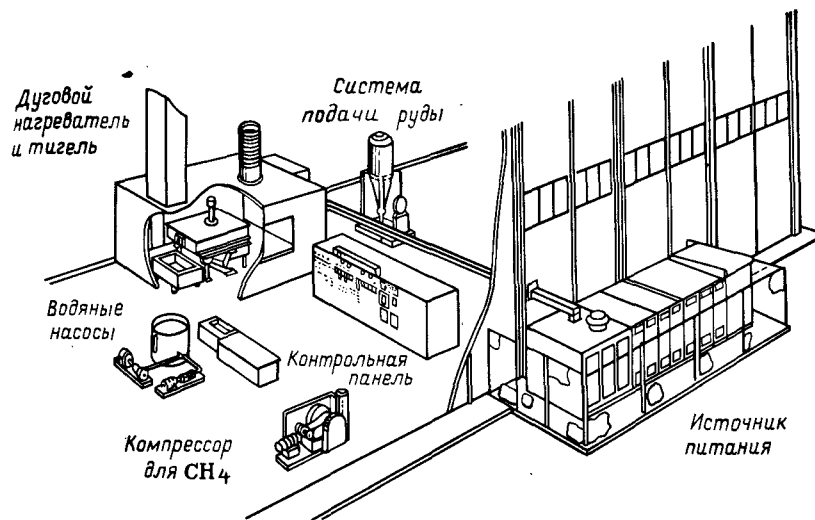


Рис. 6.1 Плазменная установка на 1 МВт, Bethlehem Steel Corporation [81]

Т а б л и ц а 6. 1. Расход энергии для различных соотношений $H_2 : CH_4$

Руда	Мощность, кВт	Энтальпия газа эквивал., МДж/м ³	Отношение $H_2 : CH_4$	Расход энергии, МДж/кг
Гематит Pea Ridge	10^2	5,65	100% H_2	24,8
			4,4 : 1	18,3
Гематит Carol Lake	10^3	4,96	4,3 : 1	11,0
			2,1 : 1	9,5

В табл. 6.1 приведен расход энергии для систем мощностью 100 кВт и 1 МВт. В случае наибольшего содержания метана ($H_2 : CH_4 = 2 : 1$) расход энергии был наименьшим и составлял 9,5 МДж/кг. Такой результат был связан с более удачной конструкцией дугового нагревателя и более тонким измельчением руды. Расплавленный продукт представлял собой чистое железо, содержащее 0,01% C; 0,01% S; 0,005% P. На рис. 6.2 приведена зависимость расхода энергии от энтальпии газа для гематита при мощности реактора 10^2 и 10^3 кВт.

Закключение. С учетом испытаний на экспериментальной установке было показано, что в плазменном реакторе железную руду можно непосредственно восстановить в расплавленное железо путем одноступенчатого процесса, при котором энергия полностью подводится за счет электрической мощности.

В плазменном реакторе при использовании смесей H_2 и CH_4 были восстановлены различные железосодержащие окисные руды, включая измельченные гематитовые и магнетитовые концентраты. Полученное железо

$E, \text{кВт} \cdot \text{ч/кг Fe}$

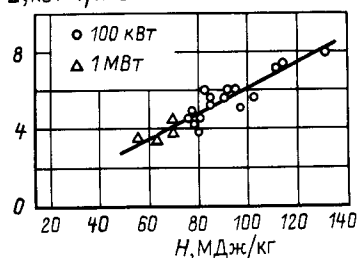


Рис. 6.2. Зависимость расхода энергии для восстановления Rea Ridge гематита от эн- тальпии газа [65]

было с низким содержанием примесей. Наименьший расход энергии составлял 9,5 МВт/кг Fe, не считая энергии, потерянной с охлаждающей водой. Этот результат хорошо согласуется с минимальной теоретической термодинамической энергией процесса, составляющей 7,9 МДж/кг. Необходимая удельная энергия была уменьшена в результате увеличения мощности реактора от 100 кВт до 1 МВт.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА В ГЕЛИЕВОЙ ПЛАЗМЕ

Стоксом и др. [66] была показана возможность получения чистого порошка железа путем ввода окисла железа в смеси с водородом в гелиевую плазменную струю. Установка с плазменной струей показана на рис. 6.3. Порошок окисла железа подавался в гелиевую плазму через питающее кольцо. В качестве закалочного устройства использовался охлаждаемый стержень диаметром 1,9 см (рис. 6.4). Он мог двигаться вертикально и устанавливаться на любом нужном расстоянии от струи. Зака-

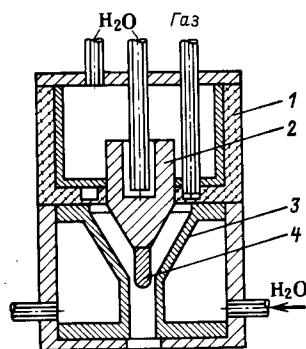


Рис. 6.3. Аппарат с плазменной струей [66]:

1 — изолятор; 2 — катод; 3 — анод; 4 — вольфрамовый наконечник

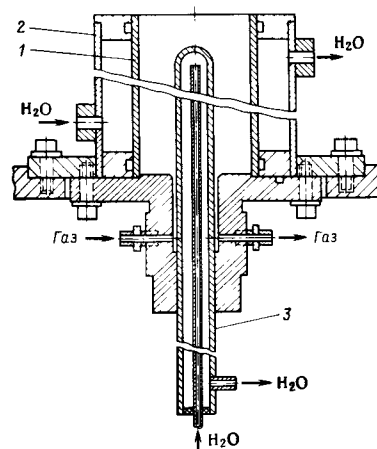


Рис. 6.4. Закалочное устройство [66]:

1 — закалочная камера; 2 — водяная рубашка; 3 — охлаждаемый медный стержень

лочная камера представляла собой водоохлаждаемый цилиндр из нержавеющей стали диаметром 6,3 и длиной 34 см.

При мощности 15,5 кВт оптимальные потоки плазмообразующего газа, водорода и расход порошка составили 34 л/мин, 13,6 л/мин и 0,3 г/мин соответственно. Химический и физический анализы продукта, представляющего собой черный субмикронный высокопирофорный порошок, показали, что он является 100%-ным железом.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ В ПЛАЗМЕ ДУГИ ПОСТОЯННОГО ТОКА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

Восстановление железной руды в струе дуги постоянного тока изучалось в работе [67]. Анод плазменной струи был специальной конструкции, которая позволила вводить руду в выходную плоскость под углом 45° через отверстия диаметром 2,4 мм, расположенные друг против друга. Такая конфигурация ввода позволила частицам руды проходить через плазменный факел, не соприкасаясь со стенкой анода. В качестве плазмообразующего газа использовалась смесь водорода и аргона, исходным веществом был гематит, содержащий приблизительно 67% железа. В табл. 6.2 приведены результаты испытаний и рабочие условия для некоторых типичных случаев.

Таблица 6.2. Восстановление железной руды

Размер частицы, меш	Плазмообразующий газ		Подача руды		Расстояние от анода до закалочной пластины, см	Мощность, кВт	Восстановление руды, %
	Концентрация, мол. %	Расход, л/мин	Расход газа, л/мин	Скорость подачи, г/мин			
-270, +325	100	69	4,0	0,83	14,6	14,4	33,7
-270, +325	100	67	2,5	0,92	14,6	21,8	53,5
-270, +325	100	56	4,5	0,85	14,6	30,4	69,2
-270, +320	100	70	3,1	1,04	14,6	15,0	21,8
-270, +320	100	58	4,5	1,05	14,6	31,6	64,0
-270, +325	25	39	4,5	0,91	19,6	17,0	27,5
-270, +325	25	38	4,5	0,96	19,6	22,7	42,1
-200, +325	25	31	4,5	1,01	19,6	16,5	15,7

Полученные результаты показывают, что при использовании аппаратов с плазменной струей железная руда может быть восстановлена быстро и эффективно. Основным фактором, влияющим на скорость реакции, является скорость передачи теплоты частицам окиси железа. Как показал анализ количества расплавленного продукта, передача теплоты частицам в водородно-аргоновой плазме была ниже, чем в водородной плазме. Это было подтверждено расчетами передачи теплоты и длительности пребывания частиц. Из-за небольших размеров аппарата полученные результаты

не экстраполировались на производство в промышленных масштабах, однако они вносят определенный вклад в изучение реакций между газами и твердыми веществами (жидкостями) в плазменной струе.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОВАНАДИЯ ПЛАЗМЕННЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА ВАНАДИЯ

Возможность получения феррованадия в промышленном масштабе была продемонстрирована в плазменном реакторе мощностью 500 кВт с так называемой падающей пленкой. Производительность аппарата составляла 570 т ванадия в год [68]. Использовался тот же реактор, что и для восстановления окиси железа, описанный в [65] и работавший при низкой энтальпии 75 МДж/кг.

Плазменный реактор. Для восстановления окиси ванадия углеродом было необходимо разработать реактор с большей энтальпией и большим временем пребывания. Реактор типа падающая планка, изображенный на рис. 6.5, отвечает этим требованиям. Смесь измельченных окиси ванадия и кокса вводится в плазменный реактор, где реагенты нагреваются горячей аргон-водородной смесью. Тангенциальные силы завихряющихся газов заставляют реагенты образовывать пленку, которая увлекается плазмообразующим газом и собирается в металлоприемнике, где и происходит окончательное восстановление. Интегральный процесс на основе такого плазменного реактора можно подразделить на стадии, как показано на схеме получения феррованадия (рис. 6.6). Планировка производственного помещения показана на рис. 6.7. Стадии химического процесса

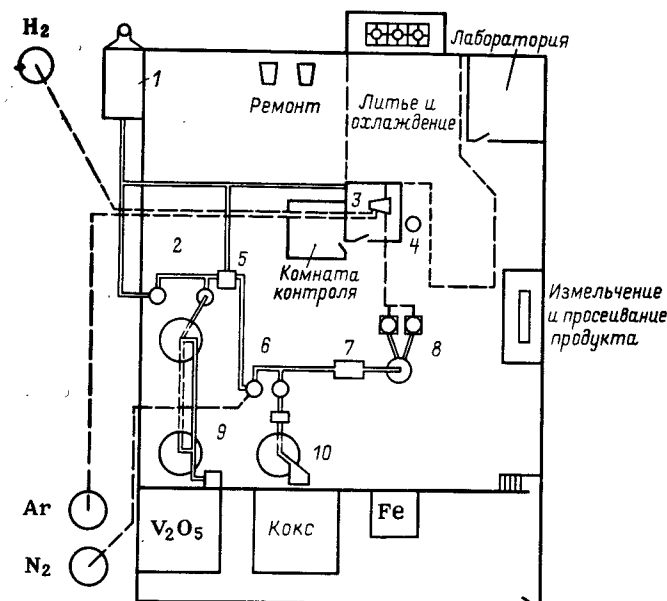


Рис. 6.7. Схема расположения завода для плазменного получения феррованадия [84]:

1 — хранилище; 2 — устройство для дозированной подачи; 3 — реактор; 4 — насос; 5 — емкость для предварительного восстановления; 6 — бункеры регулировки подачи; 7 — смеситель; 8 — питающие устройства; 9 — дробилка для кокса; 10 — бункер для хранения кокса

включают в себя предварительное восстановление V_2O_5 до V_2O_3 и, наконец, окончательное восстановление до ванадия. Пока процесс проводился на уровне мощности в 100 кВт. Увеличение мощности до 500 кВт требует дополнительного усовершенствования плазменного реактора и металлоприемника.

В реакторе с падающей пленкой твердые частицы, вводимые в стабилизирующий газ, центрифугируются на внутренние стенки реактора и образуют пленку, которая спускается вниз по стенкам. Стенка, покрытая пленкой, является анодом реактора. Основным преимуществом падающей пленки является хороший контакт с плазмой. Главная технологическая проблема при использовании плазменных нагревателей в качестве реакторов, особенно для гетерогенных реакций, — передача теплоты от плазмообразующих газов к реагентам. Передача теплоты является фактором, определяющим скорость реакции. Обычно в плазменных нагревателях твердые частицы проходят через реактор в дискретном состоянии. По сравнению с очень малым временем пребывания частиц (порядка нескольких миллисекунд) для реактора с дискретными частицами реактор с падающей пленкой увеличивает длительность пребывания твердых реагентов до нескольких минут. Поскольку такие длительности пребывания достаточны для хорошей передачи теплоты, то могут быть достигнуты высокие скорости превращения и высокий КПД. Реактор с падающей пленкой характеризуется также следующими свойствами.

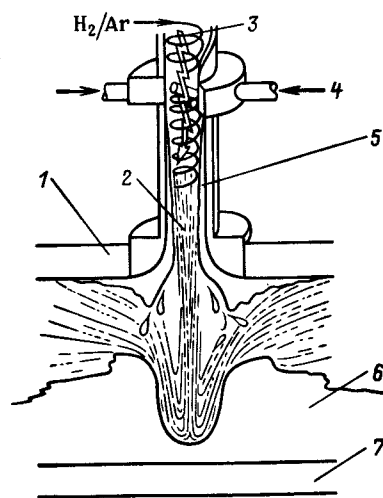


Рис. 6.5. Реактор с падающей пленкой [68]:

1 — крышка металлоприемника; 2 — плазменная струя; 3 — дуга; 4 — ввод V_2O_5 , кокса; 5 — пленка расплава окиси ванадия, углерода и $V-C$; 6 — феррованадий; 7 — дно металлоприемника

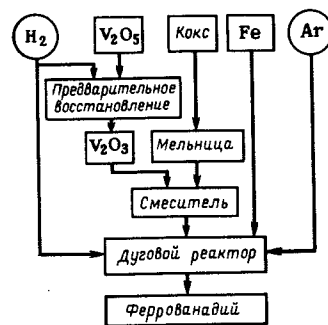


Рис. 6.6. Схема получения феррованадия [68]

1. Пленка обеспечивает реакционную поверхность для твердых и жидких реагентов, например, в системах, включающих два твердых реагента. Практически невозможно провести реакцию между дискретными твердыми частицами, например, такими, как окись металла и уголь, в диспергированной фазе. Такой контакт легко достигается в пленочном реакторе.

2. Пленка термически изолирует водоохлаждаемый медный электрод. КПД реактора без пленки 65–70%, с пленкой — 80%. Пленка предохраняет анод от изнашивания в месте контакта со столбом дуги.

По данным испытаний, таким, как значение потока газа, уровень мощности и реакционное давление, были подсчитаны потребляемая энергия, КПД, энтальпия газа и выход металла. Энтальпия рассчитывалась как энергия на единицу объема:

$$\text{Энтальпия} = \frac{\text{Вложенная энергия}}{\text{Объем } \text{H}_2 + 0,2 \text{ объема } \text{Ar}}$$

Коэффициент 0,2 представляет собой отношение между энергиями, необходимыми для нагрева определенного объема аргона и такого же объема водорода до требуемой температуры.

Усовершенствование реактора. Первые испытания по восстановлению ванадия проводились в дуговом нагревателе мощностью 100 кВт, оказавшемся наиболее перспективным при восстановлении железной руды. Основные недостатки аппарата — высокое потребление энергии, закупорка входного отверстия и низкий выход ванадия.

Дальнейшее усовершенствование реактора состояло в модификации нагревателя; увеличении энтальпии в результате использования стабилизирующего газа, состоящего из водорода и аргона, взятых в равных пропорциях; снижении удельных энергозатрат путем увеличения скорости подачи твердых материалов; увеличении уровня мощности до 125 кВт и использовании вместо графита тонкоизмельченного кокса. Было решено восстанавливать V_2O_5 до V_2O_3 , имеющего большую температуру плавления. Использование двойных линий подачи увеличило эффективность дуги и позволило достигнуть более высоких скоростей подачи, в результате чего энергозатраты снизились до 20 МДж/кг. Ниже приведены результаты испытаний по восстановлению ванадия в реакторе при 100 кВт [68]:

Рабочие условия

Питание	48,5 кг/ч [76% V_2O_3 + 24% кокса (50% 500 меш)]
Газ-носитель, расход	Ar, 78 л/мин
Стабилизирующий газ (для нагревателя), расход	Ar, 186 л/мин + H_2 , 210 л/мин

Результаты испытаний

Продолжительность работы дуги	48 мин (шлюс 26 мин без подачи порошка)
Мощность	124 кВт (565 A · 211 В)
Энтальпия газа	28,8 МДж/м ³ (экв. H_2)
КПД нагревателя	80,4%
Расход энергии	19,8 МДж на 1 кг V (31,0 МДж на 1 кг V с последующим прогревом без подачи порошка)
Продукт	75–88%
Извлечение ванадия	90%

Испытания при большем уровне мощности (480 кВт) оказались возможными лишь для значительно более высокой энтальпии — 260 МДж/кг-экв. Потребляемая энергия при этом составляла 46 МДж на 1 кг ванадия, и продукт содержал около 50% ванадия. Дальнейшие усовершенствования, такие, как увеличение уровня мощности и использования угольной пыли вместо графита, привели к тому, что потребляемая энергия стала менее 28 МДж на 1 кг. Испытания, продолжавшиеся 7,4 ч, показали, что реактор действительно является надежной системой, посредством которой может быть получен продукт с содержанием ванадия 40–90%, который по своим качествам сравним с феррованадием, получаемым в промышленности. В табл. 6.3 представлены основные результаты испытаний по получению феррованадия в реакторе.

Баланс энергии. Баланс использования энергии для продолжительного режима работы показан на рис. 6.8, КПД дуги — 80%. Вклад энергии при средней температуре плазмы и рабочего газа около 2300 К — 22,4 МДж на 1 кг ванадия. Эта величина примерно равняется сумме физической теплоты реагентов (13,9 МДж на 1 кг ванадия) и теплоты диссоциации V_2O_3 (8,0 МДж на 1 кг). Температура газа на выходе и температура расплавленного продукта по оценкам составляли 2200 и 2100 К соответственно, что согласуется с потерями теплоты в дуговом нагревателе (2,4 МДж на 1 кг) и в металлоприемнике (около 28%). Если принять, что 70% теплоты в выходящих газах может быть рекуперировано, тепловой КПД

Таблица 6.3. Получение феррованадия в газоразрядной плазме при 500 кВт [68]

Рабочий параметр	Испытание				Продолжительный режим работы
	1	2	3	4	
Мощность, кВт	451	416	441	424	409
Энтальпия, МДж/м ³ (экв. H_2)	32,8	21,5	22,9	21,6	22,3
КПД дугового нагревателя, %	83,7	82,2	85,0	83,2	79,8
Продолжительность подачи, ч	1,0	1,0	0,75	1,1	7,4
Производительность, кг/ч	50,0	72,0	68,0	72,0	53,0
Выход ванадия, %	74,0	88,9	84,5	88,6	80,9
Расход энергии, МДж на 1 кг	32,1	20,6	23,8	21,4	27,7
Состав продукта, %					
V	52,0	53,1	48,2	55,2	42,9
Fe	41,8	45,3	45,8	36,1	53,0
C	5,2	3,9	4,6	6,8	2,9
O ₂	0,2	1,0	0,4	0,35	0,95
Si	0,3	0,35	0,38	0,32	0,32
Mg	0,01	0,15	0,04	0,05	0,02
S	0,31	0,28	0,29	0,25	0,44
Cu	0,004	0,008	0,011	0,02	0,02

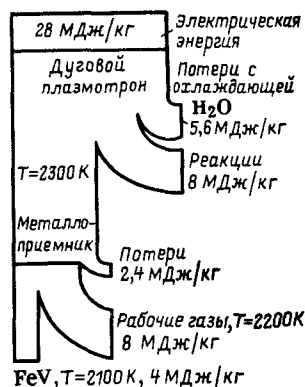


Рис. 6.8. Энергетический баланс при получении феррованадия [68]

процесса составляет около 50%. Предварительный проект завода основан на результатах работы экспериментальной установки (480 кВт) и был рассчитан на производство 450 т ванадия в год. Экономические оценки текущих и капитальных затрат на производство показали, что оно конкурентоспособно с существующей технологией. Однако фирма Bethlehem

Steel решила не вкладывать деньги в этот процесс из-за того, что спрос на ванадий на рынке не оправдывает крупномасштабных капиталовложений. Кроме того, возникли проблемы со снабжением рудами, которые прежде имелись в распоряжении компании.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРОХРОМА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ

Процесс получения феррохрома, разработанный Феем [69], показывает возможности плазменной технологии для переработки руды с низким содержанием из Южной Африки и Гренландии. На рис. 6.9 представлен двухступенчатый процесс с использованием дуговых нагревателей. Бедная хромосодержащая руда подается в емкость для предварительного восстановления, где окислы железа частично восстанавливаются смесью подогретых H_2 и CO . После удаления восстановленного металлического железа обогащенный хромат вводится в дуговой нагреватель, где восстанавливается до феррохрома природным газом.

На рис. 6.10 изображены зависимости рассчитанных значений расхода энергии от содержания Cr_2O_3 в исходном материале при температуре предварительного восстановления 1100 К и плазменного восстановления 2000 К. Заметное количество теплоты, содержащееся в смеси $CO-H_2$, достаточно для проведения процесса предварительного восстановления сырья с содержанием Cr_2O_3 , равным 20% и более.

Дуговые нагреватели и плазменные реакторы. В промышленном масштабе используются однофазные установки переменного тока с уровнем мощности до 3,5 МВт (рис. 6.11) или трехфазные с уровнем мощности до 10 МВт (рис. 6.12). Когда в зазоре между электродами возникает дуга, рабочий газ, продуваемый через межэлектродный промежуток внутри разрядной камеры, образует плазму, которая в результате взаимодействия с магнитным полем вращается с частотой до 60 тыс. об/мин. Сочетание высоких скоростей вращения дуги и больших скоростей потока рабочего газа обеспечивает высокий КПД для плазмотрона такого типа.

Типичные рабочие характеристики самостабилизирующегося дугового нагревателя, работающего на паре при фиксированном токе дуги, показаны

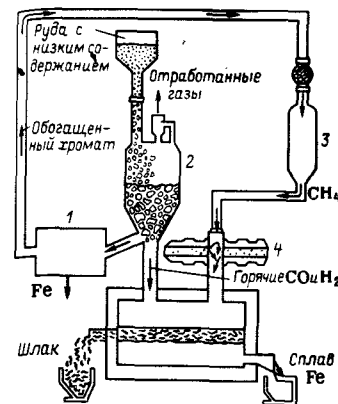


Рис. 6.9. Двухступенчатый процесс получения ферросплава [69]:

1 — сепаратор; 2 — емкость для предварительного восстановления; 3 — инжектор предварительно восстановленного материала; 4 — дуговые нагреватели

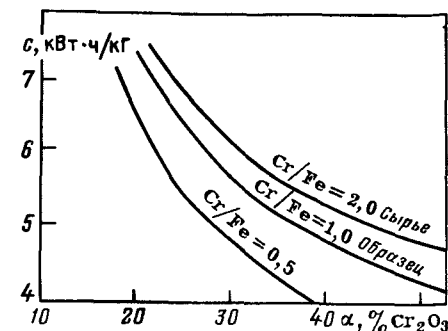


Рис. 6.10. Энергозатраты с (теоретические) для процесса получения феррохрома [85] с высоким содержанием углерода (68% Cr, 26% Fe, 5% C, 1% Si). Отношение исходных и конечных продуктов дано в массовых частях. Плазменное восстановление проводится при 2000 К, предварительное при 1100 К.

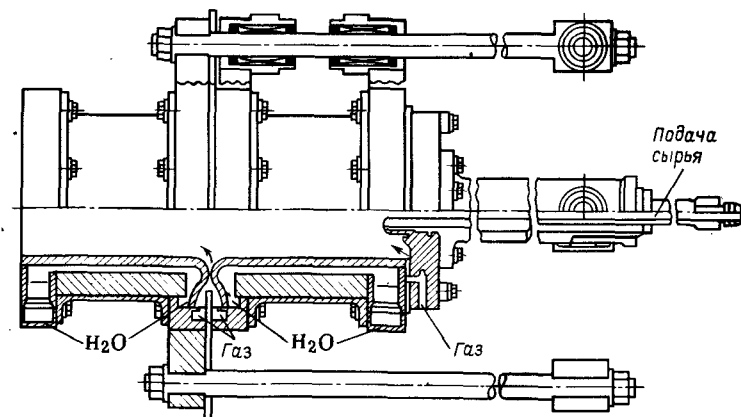


Рис. 6.11. Самостабилизирующийся дуговой нагреватель переменного тока [85]

ны на рис. 5.1. При хорошем тепловом КПД энтальпия газа на выходе может достигать 27 600 Дж/кг. На рис. 5.2 приведены сравнительные КПД дугового нагревателя и сгорания природного газа в высокотемпературных печах. На рис. 6.13 приведено сравнение стоимости природного газа и затрат электроэнергии в дуговом нагревателе для различных рабочих температур.

Экономические оценки. Для переработки хромитовой руды с отношением $Cr : Fe = 1 : 60$ согласно расчету необходимо затратить 14,4 МДж

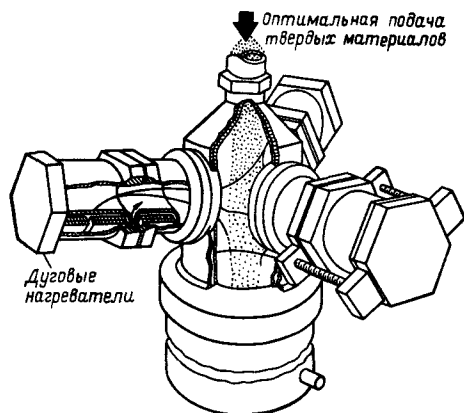


Рис. 6.12. Трехфазный плазменный реактор переменного тока [69]

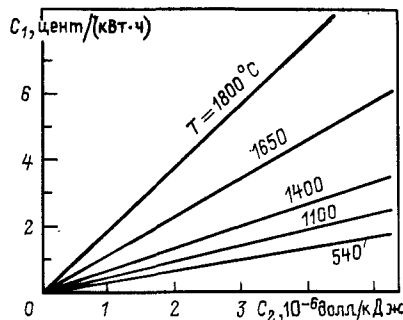


Рис. 6.13. Сравнение стоимости природного газа C_1 и затрат на электроэнергию C_2 в дуговом нагревателе для высокотемпературного нагрева [69]. Плазмообразующий газ в дуге — воздух, входная энтальпия — 9750 кДж/кг, КПД — 85%

на 1 кг руды (см. рис. 6.10). Для завода, дающего 16 000 т за 1 год и работающего 8000 ч с КПД=50%, установленная электрическая мощность составила бы 16 МВт. Общие капиталовложения оцениваются в 5 млн. долл, годовая стоимость продукции 8 млн. долл. или 0,5 долл. за 1 кг. Результаты экономических оценок данного процесса приведены в табл. 6.4. Таким образом, двухступенчатый процесс с использованием

Таблица 6.4. Экономические оценки двухступенчатого процесса для получения феррохрома (производительность 16 000 т Cr в год [69])

Статья расходов	Единичная стоимость	Годовой расход	Стоимость за год, долл.
Прямые рабочие затраты			
Хромитовая руда	18 цент/кг	16 000 т	2 880 000
Природный газ	7 цент/м ³	$13,3 \cdot 10^6$ м ³	940 000
Электричество	2 цент/(кВт · ч)	$127,4 \cdot 10^6$ кВт · ч	2 548 000
Электроды для дугового нагревателя	0,2 цент/(кВт · ч)	$127,4 \cdot 10^6$ кВт · ч	254 000
Трудовые затраты (15 чел.)	8 долл./ (чел · ч)	30 000 чел · ч	240 000
Контроль	23 000 долл./ (чел · ч)	3 чел · ч	69 000
Прочие	25% (трудовые затраты + контроль)		77 250
Итого:			6 929 050

Продолжение табл. 6.4

Статья расходов	Единичная стоимость	Годовой расход	Стоимость за год, долл.
Косвенные расходы			
Установочные затраты (без затрат на дуговой нагреватель), 8% от капитальных	—	—	400 000
Общие и управленческие, 2% от капитальных	—	—	100 000
Налоги и страхование, 2% от капитальных	—	—	100 000
Обесценивание за 10 лет (линия экстраполяции)	—	—	500 000
Итого:			1 100 000
Общая цена производства	—	—	8 029 050
Поступления при 99 центах за 1 кг	—	—	15 750 000
Прибыль без учета налогов	—	—	7 720 950
Восстановление капиталовложений до уплаты налога	—	—	154 490

дугового нагревателя, по-видимому, может обеспечить экономическое производство высококачественного феррованадия из хромитовых руд с содержанием Cr_2O_3 вплоть до 20%. Это относится и к другим ферросплавам, таким, как ферромolibден, ферромагний, феррованадий.

ДИССОЦИАЦИЯ ЦИРКОНА В ПЛАЗМЕ

Процесс для промышленного производства окиси циркония с использованием плазменной печи был разработан компанией Ionarc Smelters Ltd [70].

Плазменный процесс состоит в простой одноступенчатой диссоциации циркона до двуокиси циркония и кремния в плазменной струе при температуре 13 000 К, за которой следуют выщелачивание и центрифугирование. Плазменная струя создается с помощью электрической дуги между угольными электродами. Цикрон, измельченный до 20–200 мкм, вводится в плазму, диссоциирует и, продолжая падать, охлаждается, образуя двуокись циркония и кремнийсодержащие вещества.

Технологические задачи. Основные технологические задачи состоят в предотвращении нарастания (осаждения) кремния на частях аппарата в районе впуска и окиси циркония на холодных стенках реактора, а также в отделении кремния от окиси циркония.

Исходный материал подается в камеру через отверстия, окружающие вертикально расположенный катод с наконечником. Затем исходный материал проходит мимо горизонтальных анодов в виде трех симметричных пар электродов (рис. 6.14). Во время работы электроды непрерывно подаются внутрь для компенсации испарения с их концов. Благодаря такой

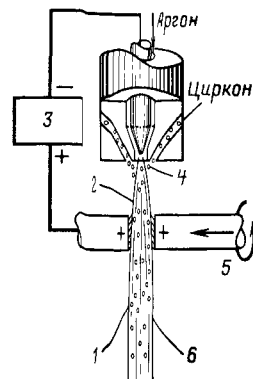


Рис. 6.14. Схема сборки ионно-дуговой печи [86]:

1 — продукты диссоциации циркона, CO_2 , N_2 , O_2 ; 2 — катодная струя; 3 — источник мощности; 4 — слой порошка; 5 — угольные электроды; 6 — плазменный факел

конструкции около 30–50% затраченной энергии используется для нагревания частиц. Равномерность подачи циркона способствует поддержанию постоянства давления в плазме и скорости отбора продукта. Флуктуации давления приводят к тому, что подаваемый порошок периодически выдувается из плазмы, уменьшая, таким образом, эффективность процесса. Для равномерной подачи создана соответствующая винтовая система подачи, работающая при 150 об/мин и транспортирующая исходный порошок циркона на вращающийся диск, который с помощью несущего газа распределяет его по шести отверстиям.

Кремний извлекается путем растворения продукта в NaOH с последующим центрифугированием. Для исключения других нежелательных примесей в продукте делались попытки улучшения состава сырья, термической обработки частиц перед впуском в аппарат, изменения угла и скорости впуска, оптимизации отношения потоков несущего газа и порошка.

Внедрение. Первоначальный проект Смелтерса был рассчитан на получение 230–450 т продукта в год стоимостью 1,1 долл. за 1 кг или выше. Мощность плазменных печей предполагалась 35–1000 кВт, что находится в пределах возможностей существующей технологии и способно удовлетворить коммерческим требованиям. Продукт обладает уникальными свойствами, важнейшее из которых — однородность кристаллов. Области его применения — окрашивание керамических плиток, огнеупорные материалы, химикаты и абразивные материалы. В 1977 г. был пущен завод, вырабатывающий 4500 т продукции в год с потреблением удельной мощности 3 кВт · ч за 1 кг.

ПОЛУЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПЛАЗМЕ

Процесс извлечения металлического молибдена из его руды, дисульфида молибдена, был разработан авторами [71, 72]. Свободная от кислорода руда превращалась в промежуточный материал, содержащий одну треть кислорода по массе, после чего почти весь добавленный кислород удалялся для получения металла.

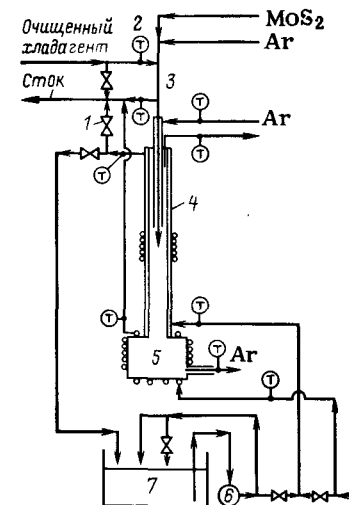
Экспериментальная установка. На рис. 6.15 схематически изображена установка с индукционным плазмотроном, генерирующим плазменную

Рис. 6.15. Схема экспериментальной установки [71]:

1 — вентиль; 2 — термопары; 3 — питающий зонд; 4 — плазменный реактор; 5 — закалочное устройство; 6 — насос; 7 — отработанный сладагент

струю [71]. Рабочие параметры установки приведены ниже:

Проток Ar , л/мин	17,6
Кольцевая откачка, л/мин	7,8
Напряжение, кВ	6,8
Ток, А	1,25
Мощность, кВт	8,5
Частота, МГц	4
Внутренний диаметр рабочей трубки, см	1,65



Плазменный реактор представляет собой две концентрические трубки, на которые снаружи надет ВЧ-индуктор, имеющий пять витков и укрепленный в центре по длине трубки. Охлаждающая жидкость прокачивается через кольцевое пространство между двумя трубками, а аргон подается по внутренней трубке так, чтобы в области катушки создавать давление, достаточное для стабилизации плазмы. Если поток аргона и степень рециркуляции находятся в надлежащих пределах и поток достаточно симметричен по отношению к оси ограничивающей кварцевой трубки, то плазма оказывается стабильной и достаточно удаленной от внутренних стенок, так что охлаждающая вода при этом не закипает.

Было установлено, что при зажигании разряда возрастание энтальпии охлаждающей воды, протекающей через датчик дозировки реагента, составляло только 2–3% от общего возрастания энтальпии. Отсюда следовало, что передача ВЧ-энергии охлаждаемому медному фидеру пренебрежимо мала, и возрастание температуры охлаждающего потока воды в процессе измерения энтальпии дает истинное значение передачи теплоты от плазмы и не включает в себя какой-либо прямой передачи энергии, связанной с присутствием ВЧ-полей.

Твердые продукты реакции осаждались в виде тонкого порошка на внутренней стенке трубки, ограничивающей плазму. Выпадение осадка начиналось непосредственно от нижнего уровня ВЧ-индуктора и продолжалось вниз по трубке, причем наиболее толстый слой располагался на расстоянии 15–20 см.

Результаты. Степень превращения дисульфида молибдена находилась в прямой зависимости от энергии, вложенной в плазму (рис. 6.16). Максимум полученного превращения соответствовал 70% при скорости подачи молибденита 0,6 г/ч и мощности, вложенной в плазму 5,15 кВт. Между степенью превращения и скоростью подачи дисульфида молибдена существовало обратное нелинейное соотношение, показанное на рис. 6.17 для двух значений мощности 3,4 и 5 кВт.

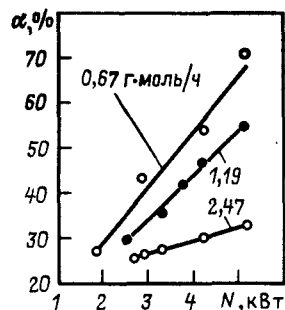


Рис. 6.16. Зависимость степени превращения молибдена α от мощности N , вложенной в плазму [71]

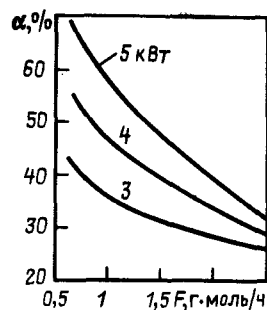


Рис. 6.17. Зависимость степени превращения молибдена α от скорости его подачи [71]

Аргоновую плазму со средней энтальпией 150 ккал/(г · моль) легко можно получить в охлаждаемой кварцевой трубке. Эта средняя энтальпия соответствует температуре 12 700 К и получена из калориметрических измерений средней энергии плазмы и общего протока аргона. Максимальное значение усредненной энтальпии не было достигнуто из-за ограниченной мощности генератора. Что касается экономических прогнозов относительно этого процесса, необходимо еще проделать большую работу, особенно с более мощными источниками энергии.

РАЗЛОЖЕНИЕ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА В ПЛАЗМЕ

Для получения молибдена с низким содержанием серы исследовалось термическое разложение порошка концентрата молибденита с использованием аргоновой и азотной плазмы. Дисульфид молибдена в природе встречается в виде молибденовой руды с низким содержанием и обогащается флотационным методом, давая концентрат, обычно содержащий до 95% MoS_2 . Для того чтобы удалить такие примеси, как медь и свинец, концентрат можно подвергнуть выщелачиванию. Молибден используется главным образом в производстве легированных сталей, и присутствие более чем 0,1% серы делает его непригодным для этой цели. Кубанэк и др. [73] продемонстрировали технологическую возможность разложения молибденита в вакуумной печи при температуре около 2000 К. Была проделана попытка осуществить процесс получения металлического порошка молибдена путем термического разложения молибденита в плазменной струе со степенью чистоты 99,8% и удельным потреблением энергии менее 10 кВт · ч/кг. Эксперименты были проделаны в Лаборатории сверхтугоплавких материалов Национального Центра Научных Исследований в Одейло, Франция, и в Национальной Физической Лаборатории в Теддингтоне, Великобритания.

В качестве исходного материала использовался высококачественный молибденитовый концентрат, имеющий химический состав 58,3% Mo , 38,1% S , 1,0% SiO_2 . Материал был обезвожен и представлял собой порошок со средним диаметром частиц 26 мкм. В соответствии с эксперимен-

Рис. 6.18. Расчетная зависимость конверсии молибденита α от температуры частиц T для частиц с различными диаметрами при температуре стенки реактора 300 К; температура сопла для напуска газа 4000 К; скорости газа, вытекающего из сопла, 19 м/с; скорости частиц при аксиальной инжекции 12 м/с

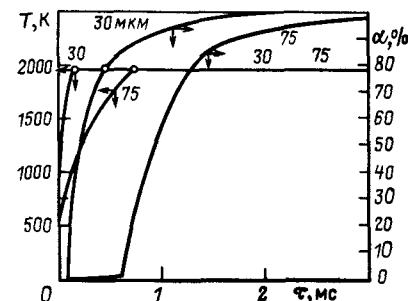
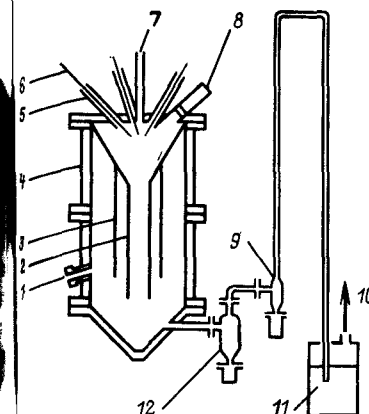


Рис. 6.19. Схема трехфазного трехэлектродного дугового реактора:

1 – смотровое окно; 2, 3 – тепловые экраны диаметром 100 и 200 мм соответственно; 4 – реактор диаметром 400 мм; 5 – оболочка электрода; 6 – электрод; 7 – зонд для загрузки исходного материала; 8 – плазменная пушка для поджига разряда; 9 – второй циклон диаметром 35 мм; 10 – откачка газа; 11 – вода; 12 – первый циклон диаметром 70 мм



тальной программой была создана расчетная модель для предсказания зависимости степени превращения молибденита от температуры и диаметра частиц. Типичные результаты показаны на рис. 6.18.

Испытания с трехфазной трехэлектродной дугой. Система, созданная в Национальном Центре Научных исследований, показана на рис. 6.19. Дуговой нагреватель мощностью 100 кВт состоял из трех подвижных радикальных электродов, расположенных вокруг центральной оси. Электроды представляли собой охлаждаемые водой медные стержни, окруженные потоком защитного газа. Зажигание разряда происходило при приближении трех электродов к вспомогательной плазменной струе, вытекающей из плазменной горелки постоянного тока. Затем электроды поворачивались обратно, рабочее напряжение увеличивалось, а поджигающая плазменная струя гасла. В такой установке создавалась плазма большого объема с КПД, равным 95%. В первой серии испытаний три электрода находились в конусной секции и частицы собирались в воде на дне реактора. Уровень потребляемой мощности составлял 40–90 кВт при скоростях общего протока аргона, образующего защитную оболочку вокруг электродов и служащего в качестве плазмообразующего газа, 180 и 20 л/мин соответственно. Скорость подачи порошка составляла 20 г/мин. Степень превращения находилась в пределах от 50 до 87% (см. рис. 6.18). Во второй серии испытаний конический верх аппарата был заменен на плоский. Для сбора продукта использовался одиночный циклон с после-

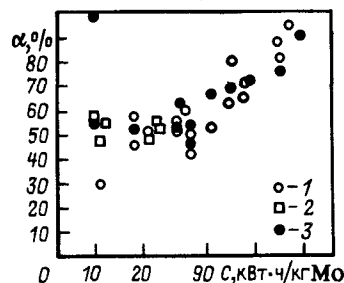


Рис. 6.20. Зависимость конверсии молибдена α от удельных энергозатрат C в плазме большого объема:

1 — трехфазная трехэлектродная дуга; 2 — переходящая дуга постоянного тока; 3 — обычная дуга постоянного тока

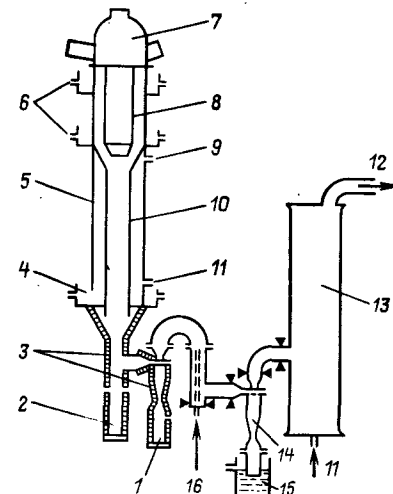
дукующим закаливанием продукта в воде. Electroды были сделаны из молибдена. Степень превращения была значительно улучшена в процессе исследований благодаря предотвращению миграции газа и частиц к стенке камеры, для этого в реактор был помещен цилиндр из нержавеющей стали диаметром 25 см. Уровень мощности составлял 50–110 кВт при тех же скоростях подачи порошка и газа, что и ранее. Степень превращения достигала 94% при удельных затратах энергии 165 кВт·ч на 1 кг Мо. В третьей серии экспериментов было достигнуто дальнейшее совершенствование оборудования в результате установки двух тепловых молибденовых экранов и добавления второго циклона. Рабочие условия были сходными с условиями во второй серии экспериментов, за исключением высоких скоростей подачи порошка (до 130 г/мин). От изменения места и скоростей подачи степень превращения в основном не менялась, однако она падала от 72 до 30% при уменьшении удельных энергозатрат от 90 кВт·ч на 1 кг до 11 кВт·ч на 1 кг (рис. 6.20). В чистом азоте медные электроды работали неустойчиво, но в присутствии паров серы, образовавшейся в результате реакции разложения, их работа стабилизировалась.

Переходящая дуга постоянного тока. Установка с переходящей дугой постоянного тока была разработана в Национальной физической лаборатории [74]. Она состоит из центрального катода, окруженного газовой оболочкой с переходящей дугой, зажигающейся между катодом и плазменными струями, вытекающими из анодных плазменных горелок, которые служат для поджога дуги. Порошок подается в зону низкого давления вокруг катода через внешние отверстия, окружающие газовую оболочку.

На рис. 6.21 показана схема установки. Для уменьшения конденсации паров серы проводился прогрев системы сбора продуктов. Система состояла из тигля для сбора продуктов, горячего циклона, водяного заключного устройства и последующего влажного циклона. Для предотвращения притока воздуха в реактор при гашении плазмы камера заполнялась аргоном. Вводимая мощность составляла около 65 кВт, из которых 70% приходилось на переходящую дугу. Длина дуги от катода до уровня трех горелок 40–60 мм. Ниже уровня горелок распространялся большой плазменный факел. Расход аргона, образующего защитную оболочку электродов, плазмообразующего газа и газа для трех горелок составлял 23, 30 и 22,5 л/мин соответственно. Скорость подачи порошка менялась от 80 до 180 г/мин. Степень превращения составляла 48–58% с затратами энергии 10–12 кВт·ч на 1 кг Мо.

Рис. 6.21. Реактор, использующий дугу постоянного тока между нейтральным катодом и тремя анодными плазменными струями:

1 — сборник в циклоне; 2 — сборник до циклона; 3 — тепловая изоляция; 4 — асбест; 5 — внешняя трубка из нержавеющей стали общей длиной 31 м; 6 — напуск охлаждающего воздуха; 7 — нагреватель частиц; 8 — цилиндрический молибденовый экран с внутренним диаметром 230 мм и длиной 530 мм; 9 — выход Ar; 10 — внутренние конус и трубка (диаметром 150 мм) из нержавеющей стали; 11 — ввод Ar; 12 — отработанные газы; 13 — резервуар для аргона; 14 — влажный циклон; 15 — слив воды; 16 — охлаждение (орошение водой)



Закключение. Как видно из приведенных данных, существует сильное расхождение между рассчитанными степенями превращений и экспериментально измеренными. Это расхождение, возможно, связано с несовпадением профилей температуры и скорости из-за присутствия холодного газа, несущего порошок, с плотностью в 20 раз большей, чем плотность плазмы, либо из-за самого порошка. Кроме того, согласно теоретической модели, степень превращения должна сильно зависеть от размеров частиц и их распределения в пространстве. В силу того что молибденит имеет тенденцию слипаться при пневматическом переносе, частицы, поступающие в плазму, могут иметь распределение по размерам, отличное от исходного. Частицы большего размера менее реакционноспособны, в то время как частицы меньшего размера могут выноситься из области дуги. Эти факторы, возможно, окажутся важными в переходящих дугах с большими температурными градиентами.

СФЕРОИДИЗАЦИЯ МАГНЕТИТА

Процесс, включающий плавление и сфероидизацию магнетитового песка, был разработан авторами [75]. Процесс был продемонстрирован на уровне, приемлемом для промышленного производства, с использованием в качестве источника теплоты дугового нагревателя переменного тока.

Аппарат. Экспериментальный аппарат, показанный на рис. 6.22 и рис. 6.23, представляет собой вертикальное сооружение с трехфазным дуговым нагревателем в верхней части. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух, который нагревался до 4200 К. Две диаметрально противоположные струи магнетитового песка инжестировались в нагретую дугой воздушную струю через пластинку, соединенную с выходным фланцем дугового нагревателя. В камере нагрева частицы превращались в расплавленные шарики, которые, падая, проходили через охлажда-

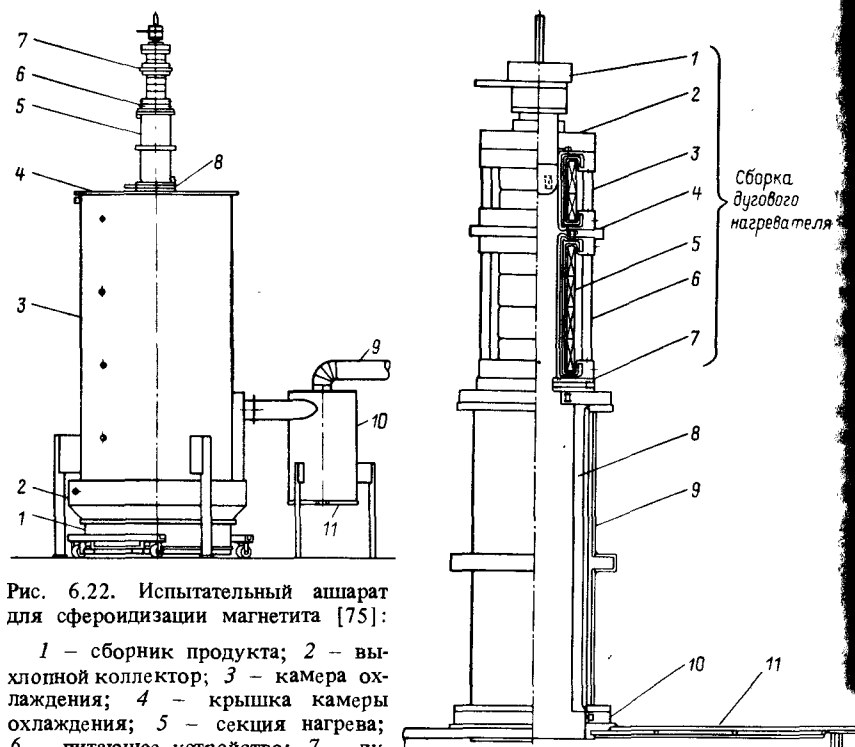


Рис. 6.22. Испытательный аппарат для сфероидизации магнетита [75]:

1 — сборник продукта; 2 — выхлопной коллектор; 3 — камера охлаждения; 4 — крышка камеры охлаждения; 5 — секция нагрева; 6 — питающее устройство; 7 — дуговой нагреватель; 8 — кольцо для подачи охлаждающего воздуха; 9 — выпускной патрубок; 10 — циклон; 11 — коллектор твердых частиц

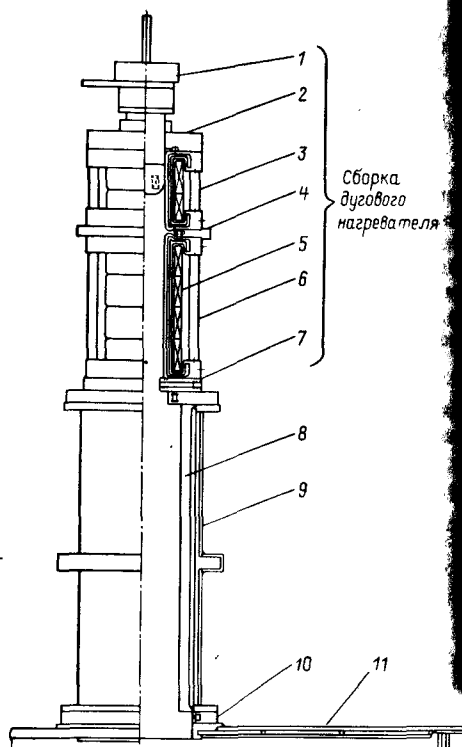


Рис. 6.23. Схема дугового нагревателя, питающей пластины и секции нагрева [75]:

1 – загрузка электрода; 2 – подмешивание воздуха и изолирующая пластина; 3 – сборка аксиального электрода; 4 – подмешивание воздуха и изолирующая пластина; 5 – катушки магнитного поля; 6 – сборка аксиального электрода; 7 – питающее устройство; 8 – лайнер из окиси магния; 9 – камера нагрева; 10 – кольцо для подмешивания охлаждающего воздуха; 11 – крышка камеры охлаждения

шую камеру большого диаметра, где они отвердевали еще до того, как попадали в сборник продукта, находящийся в основании аппарата.

На рис. 6.23 показана установка на 1000 кВт с трехфазным, дуговым самостабилизирующимся нагревателем переменного тока. Три медных электрода охлаждаются водой, протекающей с большой скоростью. Внутри камеры дугового нагревателя расположены два трубчатых электрода длиной 406 и внутренним диаметром 85 мм. Третий электрод, тороидальный по форме, расположен на верхнем конце дуговой камеры. В этом электроде находятся устройства для подачи исходного материала. Катушки магнитного поля подключались к трем источникам питания постоянного тока от сварочных аппаратов, соединенным параллельно, что обеспечивало и максимальный ток около 2000 А. Секции катушек были соединены последовательно-параллельно (рис. 6.24), и напряжен-

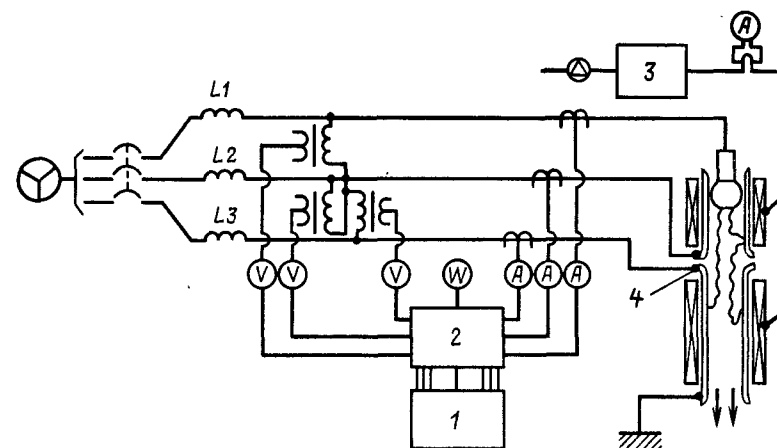


Рис. 6.24. Электрическая схема дугового нагревателя [75]:

1 — самописец; 2 — измеритель мощности дуги; 3 — источник питания магнитного поля; 4 — дуговой нагреватель

ность магнитного поля на поверхности электродов была в пределах от 0,1 до 0,2 Тл. Проводились испытания для проверки влияния скорости подачи газа на смещение частиц с газом и, таким образом, были оптимизированы нагрев частиц и процесс сфероидизации. Испытывались камеры нагрева различных размеров для определения оптимального времени пребывания частиц, необходимого для достижения полного расплава и сфероидизации.

Для разбавления и охлаждения горячих газов использовалась охлаждающая камера, сконструированная таким образом, чтобы обеспечить тангенциальное поступление воздуха через четыре отверстия. В нижней части камеры был сделан выход в кольцевой коллектор для сбора отработанных газов. Из коллектора охлаждающей камеры отработанные газы направлялись по трубе в циклон (рис. 6.25), где происходило отделение твердых частиц перед тем, как газы выпускались в атмосферу. Для сбора продукта использовался разъемный приемник с вынимаемым вкладышем.

Результаты. В табл. 6.5 приведены рабочие условия и типичные результаты испытаний, которые были получены практически при атмосферном давлении.

Сфероидизация исследовалась для различных уровней мощности, эн-
тальпии и скорости потока плазмообразующего газа, скоростей подачи
магнетитового песка и транспортирующего его газа, длительности пребы-
вания частиц.

Расход энергии $2,18 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$ является приемлемым для промышленности, но, по-видимому, его можно уменьшить. Цена продукта значительно снизится, если в качестве рабочего газа использовать воздух и обрабатывать вещества, не требующие предохранения от атмосферы. В силу того что время пребывания в расплавленном состоянии достаточно мало, окисления до сколько-нибудь заметного уровня не происходит. На рис. 6.26

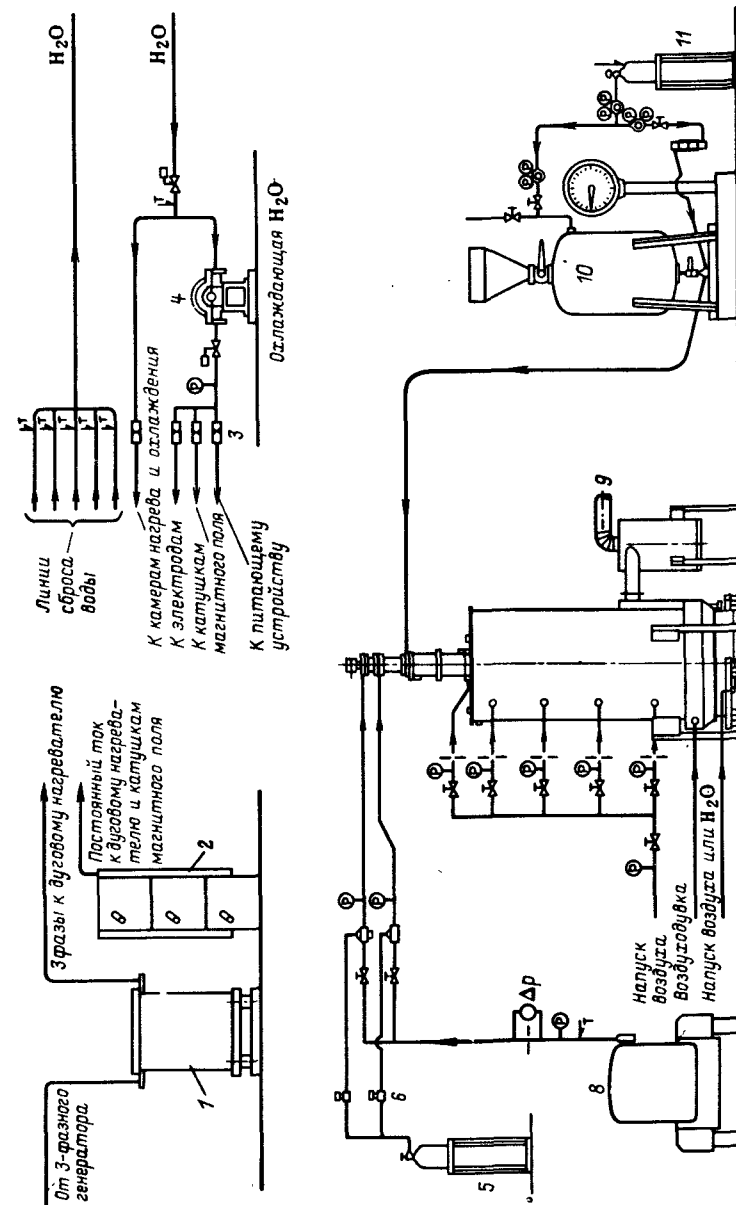


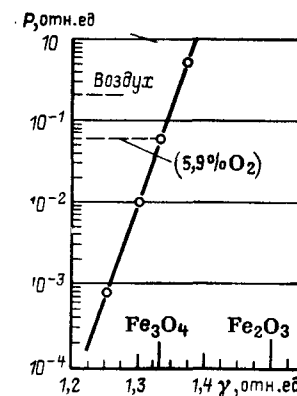
Рис. 6.25. Система для плазменной сфероидизации [75]:

1 – индукторы; 2 – источник постоянного тока; 3 – расходомеры; 4 – насос ($34 \text{ м}^3/\text{ч}$); 5 – баллон N_2 ; 6 – редукторы; 7 – регуляторы давления; 8 – воздушный компрессор ($255 \text{ м}^3/\text{ч}$); 9 – воздушный патрубков; 10 – инжектор твердых частиц; 11 – баллон с воздухом

Таблица 6.5. Данные испытаний при сфероидизации магнетита [75]

Рабочий параметр	Испытание			
	1	2	3	4
Мощность дуги, кВт	568	656	552	696
Расход воздуха для дугового нагревателя, $\text{м}^3/\text{ч}$	196,1	185,2	167,5	182,6
Расход охлаждающего воздуха через кольцо, $\text{м}^3/\text{ч}$	136,0	0	0	0
Расход воздуха в охлаждающей камере, $\text{м}^3/\text{ч}$	0	28,3	34,0	31,4
Расход несущего газа, $\text{м}^3/\text{ч}$	42,8	32,9	41,6	26,5
Внутренний диаметр питающего устройства, мм	91,9	68,6	54,9	68,6
Скорость газа, протекающего через питающее устройство, м/с	112	223	288	247
Внутренний диаметр питающего контейнера, мм	12,7	12,7	12,7	9,5
Скорость несущего газа, м/с	61,3	47,1	59,5	38,0
Длина камеры нагрева, м	610	610	305	610
Скорость подачи магнетита, кг/ч	217,7	211,5	279,0	318,4
КПД дугового нагревателя, %	68,6	68,9	66,4	71,1
Энтальпия воздуха, Дж/г	5959	7331	6570	8131
Выход, %	15	16	15	15–20
Осадок в камере нагрева	Большой	Маленький	Средний	Маленький
Расход энергии, кВт · ч/кг	2,60	3,09	1,98	2,18

Рис. 6.26. Равновесный состав системы железо–кислород при 1873 К; P – парциальное давление кислорода; γ – отношение $\text{O}_2 : \text{Fe}$



показана зависимость между парциальным давлением кислорода и составом расплавленного окисла железа при 1600°C [75]. Хотя был достигнут приемлемый уровень эффективности нагрева и сфероидизации (более 90%), присутствие существенного количества спекшегося и сплавленного материала уменьшало выход продукта с требуемым размером частиц примерно на 20%. Высокое содержание агломерата было связано с тем, что частицы вводились в струю нагретого газа в радиальном направлении и была большая вероятность столкновения частиц со стенкой. Сплавление сфероидизированного продукта в приемнике, расположенном на дне резервуара, в первую очередь было следствием того, что струя, нагретая дугой, сохраняла большую длину, чем предполагалось.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПЕЧИ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ СТАЛЕЙ ИЗ ВЫСОКОЛЕГИРОВАННОГО МЕТАЛЛОЛОМА

Исследования, проведенные в ГДР, привели к созданию плазменных печей для переработки высоколегированного металлолома. Переплавление в аргонной атмосфере приводит к улучшению его свойств, таких, как пониженное содержание газа, высокая очистка от шлака и исключение науглероживания, наряду с тем, что в значительной степени сохраняются элементы сплава. Плазменная печь на 10 т для этой цели была построена на народном предприятии ГДР Edeltahlwerk [76].

Описание печи. Камера дуговой печи выложена из хромомagneзитового кирпича и облицована наваренным магнезитовым порошком. Два плазменных факела, регулируемые по вертикали и горизонтали, установлены внутри на стенке, а третий факел — на крышке камеры. Электроды сделаны из вольфрама. Электрод, установленный на дне в подине печи, состоит из водоохлаждаемого медного блока, снабженного системой контроля температуры. Время эксплуатации печи в настоящее время рассчитано на 60–80 загрузок. Выпуск сплава происходит через закрывающийся канал при добавлении аргона.

Все части печи доступны для замены футеровки. Температура верхней части печи контролируется пирометром на боковой стенке и термопарой на крышке. При достижении максимальной температуры 1850 °C ввод мощности автоматически уменьшается. При этих условиях среднее время службы крышки 70 загрузок, стенок и подины печи 70–90 загрузок. Плазмообразующим газом являлся аргон или смесь аргона с азотом с расходом приблизительно 8 м³/ч и потребляемой мощностью в плазменном факеле 3 МВт.

Программа по плавлению в плазменной печи включает в себя производство высоколегированных Cr-, CrNi-, CrAl-, CrNiMo-сплавов, инструментальных сталей и никелевых сплавов. Кроме перепада металлолома применялся дополнительный нагрев с использованием специальных сплавов и металлолома, а также балансирование по кислороду высоколегированных Cr- и CrNi- сталей с использованием тех же типов металлолома и FeCr с повышенным содержанием углерода.

После расплавления металлолома определяется химический состав загрузки, шлак удаляется, доводится до конца осадочное раскисление и выполняются необходимые коррекции состава сплава. Перед окончанием плавки добавляется десульфуривающий шлак.

Результаты. При перепаде металлолома, полученного с заводов, возможно было установить содержание углерода вплоть до 0,08% без какой-либо специальной металлургической обработки. Это важное условие для восстановления элементов сплавов. Производительность процесса плавки составляла 6–9 т/ч. Удельные затраты мощности при плавке зависели от конденсации металлолома, его закладки в камере печи и менялись от 600 до 800 кВт · ч/т. Для окончания плавки дополнительно требовалось 100–200 кВт · ч/т. В хорошо уплотненной печи через 30 мин после начала плавки был получен следующий состав примесей: не больше 1% O₂, 0,5% CO + CO₂, 2% H₂, 0,9% N₂ и остаточный Ar.

Различие в выходных параметрах сплавов определяется присутствием Ti, Al и Si в металлоломе, количеством шлака и герметичностью печи. Химический состав, макро- и микроструктура, состав газа и чистота шлака отличаются (лучше) от тех же показателей продукта в обычных дуговых печах. То же относится к межкристаллической коррозии. Содержание водорода меняется от 2 до 5 см³ на 100 г продукта, содержание кислорода в среднем на 2 · 10⁻³ % меньше, чем в обычных электросталях. Кроме потребления удельной энергии других экономических данных по оборудованию не имеется.

ПЛАЗМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

В нескольких патентах [77–79] было описано восстановление окиси железа с использованием нагревателя, в котором дуга переносится на плавильный тигель (рис. 6.27). По этой схеме происходит восстановление шлака, содержащего FeO, углеродом и водородом. При низких концентрациях окиси железа шлак является ионным проводником, и его высокое сопротивление может привести к перегреву шлака и отвердеванию собранного металла.

По другой схеме плазменного восстановления, описанной в работе [80], окислы железа смешиваются с суспензией жидких углеводородов. Электромагнитные поля, в которых находятся руда и плазма, используются для добавочного увеличения температуры за счет пинч-эффекта. Энергию отработанных газов предполагается посредством МГД-генератора преобразовать в электрическую. Была запатентована трехфазная система [81], в которой горячие отработанные газы использовались для предварительного нагрева и частичного восстановления руды, спускающейся в шахту печи, как показано на рис. 6.28.

В работе [82] разработан плазменный нагреватель на 30 кВт для восстановления окиси железа. Особенностью этого нагревателя является электрод, прецессирующий с частотой 500 об/мин с образованием кони-

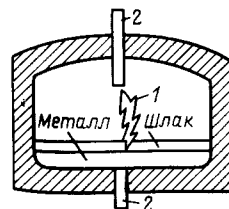


Рис. 6.27. Восстановление при плавке с дугой, переходящей на расплав [93–95]:
1 — дуга; 2 — электроды

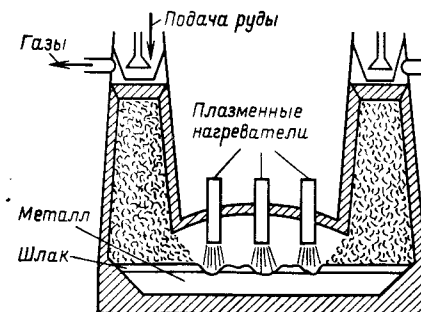


Рис. 6.28. Трехфазная система для восстановления железной руды при плавке с предварительным нагревом и частичным восстановлением выходящими газами [97]

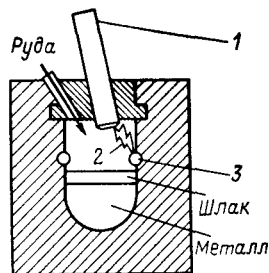


Рис. 6.29. Плазменная дуга, горящая между протекторным катодом и стационарным анодным кольцом [82]:

1 — протекторный катод; 2 — дуга; 3 — анодное кольцо

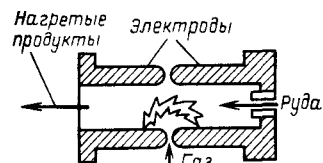
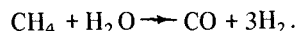


Рис. 6.30. Вращающаяся и расширяющаяся дуга переменного тока, через которую пропускается твердый материал [83]

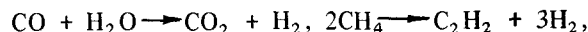
ческого столба плазмы, оканчивающегося на стационарном кольцевом электроде. Преимущество такого способа состоит в том, что время контакта руды с плазмой является максимальным, так как руда при этом проходит через ионизированный плазменный факел (рис. 6.29). Эта концепция прохождения руды через дугу видна также в нагревателе, показанном на рис. 6.30, где дуга быстро распространяется, выдувается газом и зажигается снова в камере, через которую пропускается руда.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ РИФОРМИНГ МЕТАНА

Авторы [84] и [85] разработали процесс риформинга метана с использованием теплоты отработанных газов, полученных при восстановлении окислов металлов в плазменных дуговых нагревателях. Процесс приводит к образованию низкотемпературного (1100 °C) газа, обогащенного CO и H₂, которые можно использовать для частичного восстановления железных руд до их введения в дуговой плазменный нагреватель. При этом наиболее полезной является реакция



Возможны также другие реакции:



но, согласно [86], чем выше температура, ниже давление и меньше отношение H₂O : CH₄, тем легче образуется восстанавливающий газ высокой эффективности с большим (около 30) отношением CO : CO₂. На рис. 6.31 приведены расчетные равновесные условия для риформинга метана в водородных струях, содержащих пары воды. На рис. 6.32 показано приближение к равновесию при адиабатических условиях и при заданных потерях теплоты. Здесь принято, что газовые струи содержат 10% воды. Из рисунка видно, что теплоты, содержащейся в реагирующих газах, достаточно для достижения 90% конверсии воды.

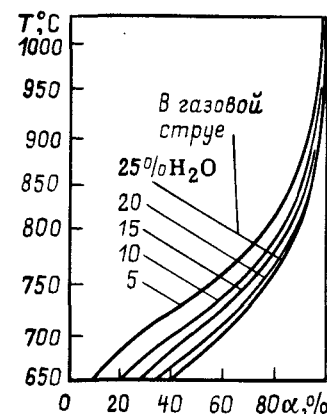


Рис. 6.31. Расчетные равновесные условия метанового риформинга воды в струе водорода, α — конверсия воды [84]

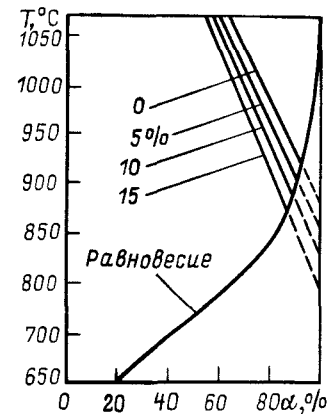


Рис. 6.32. Приближение к равновесию (расчет) для метанового риформинга в водородной струе, содержащей 10% воды. Потери теплоты указаны около кривых [84]

Экспериментальный аппарат. Схема дугового нагревателя изображена на рис. 6.33. Нагреватель содержит катодный узел, в котором дуга зажигается между вольфрамовой катодной вставкой и стенками анода. Для поддержания плазменной струи в дуговом нагревателе напуск аргона, а затем водорода проводился через вводное кольцо с трубами. Камера смешения представляет собой цилиндр диаметром 6,4 см и длиной 10 см, сделанной из низкоуглеродистой стали и присоединенный к реактору для риформинга метана. Камера охлаждается водой и снабжена устройством для измерения потока и температуры.

Измеряемое количество кислорода, вводимое между камерой смешения и нагревателем, соединяется с частью водорода и обеспечивает требуемую концентрацию водяного пара. Аргон вводится в камеру вместе с метаном и по изменению концентрации метана рассчитывают материальный баланс. Камера смешения и кольца для подачи газа показаны на рис. 6.34.

Реактор для риформинга метана представляет собой цилиндр диаметром 7,6 см и длиной 91 см из литой пористой окиси алюминия, находящийся внутри стального цилиндра диаметром около 30 см. При потоке газа 330–1160 л/мин время пребывания газа около 0,1 с. Схема установки показана на рис. 6.35.

Результаты испытаний. Лучшие результаты были получены с использованием кислорода высокой чистоты, который реагировал с водородом, являющимся несущим газом, с образованием воды в нужной пропорции в струе, имитирующей отработанный газ. Кроме того, в испытаниях использовался метан высокой чистоты вместо газа, являющегося продуктом, из-за присутствия в газе-продукте этана и других соединений. В программе испытаний планировалось исследовать влияние размеров реактора,

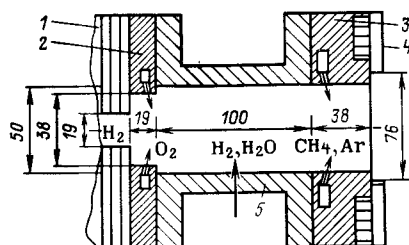
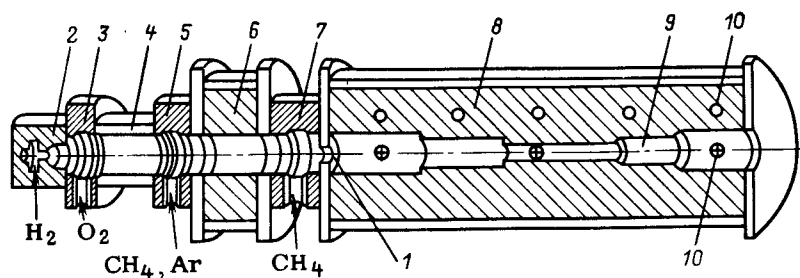


Рис. 6.34. Камера смешения, позволяющая варьировать отношение $N_2 : H_2O$ [84]:

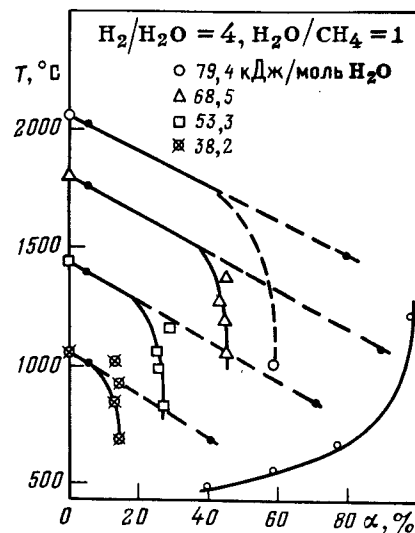
1 — дуговой нагреватель; 2 — кольцо для подачи O_2 ; 3 — кольцо для подачи CH_4 и Ag; 4 — реактор; 5 — камера смешения



1 — место смешения газов; 2 — дуговой нагреватель; 3 — кольцо для напуска O_2 ; 4 — камера смешения; 5 — кольцо для напуска газа (основное); 6 — секция из окиси алюминия длиной 15 см; 7 — кольцо для напуска газа (дополнительное); 8 — реактор длиной 30,5 см и диаметром 91,5 см, футерованный окисью алюминия; 9 — реакционная камера с переменным диаметром; 10 — места измерения температуры тугоплавкого материала; 11 — места отбора газа и измерения температуры газа.

Испытания в цилиндрическом реакторе диаметром 7,6 см были проделаны при следующих параметрах:

- 1) отношение H_2 (моль) к H_2O (моль) менялось от 3 до 6;
- 2) отношение H_2O (моль) к CH_4 (моль) менялось от 0,5 до 2;
- 3) температура рабочего газа составляла 1000–2000 °С.



темные точки – расчетные адиабатические реакции; светлые – расчетные равновесные условия

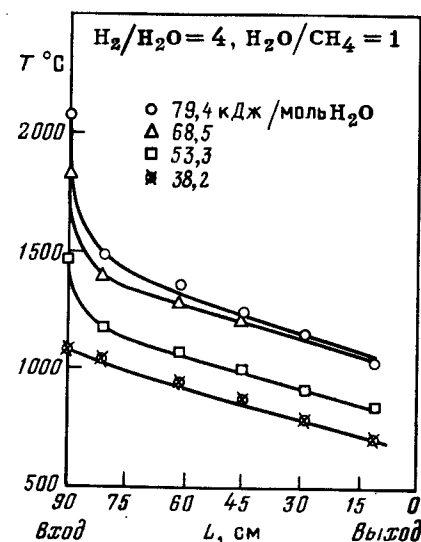


Рис. 6.37. Профиль температуры по длине реактора диаметром 7,6 см для метанового риформинга [84]

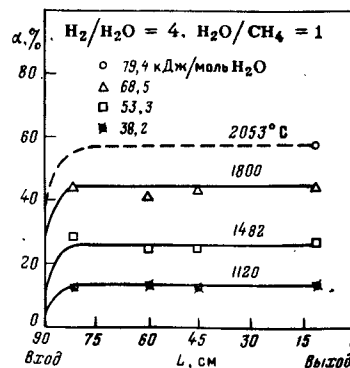


Рис. 6.38. Зависимость конверсии воды α в реакторе диаметром 7,6 см для метанового риформинга от расстояния до выхода из реактора L [100] при различных температурах реагентов

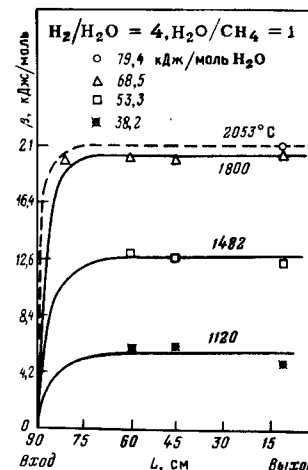


Рис. 6.39. Зависимость конверсии теплоты β от расстояния L до выхода из реактора диаметром 7,6 см для метанового риформинга [84] при различной температуре реагентов

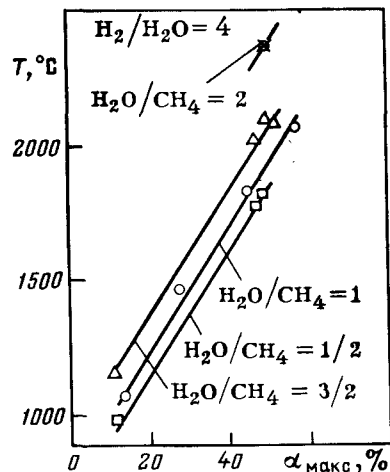


Рис. 6.40. Влияние температуры и отношения $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ на максимальную конверсию воды α в реакторе диаметром 7,6 см для метанового риформинга [84]

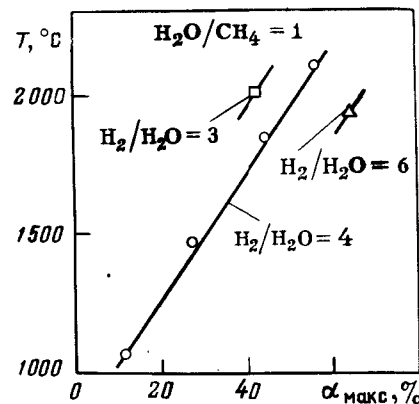


Рис. 6.41. Влияние температуры и отношения $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ на максимальную конверсию воды α в реакторе диаметром 7,6 см для метанового риформинга [84]

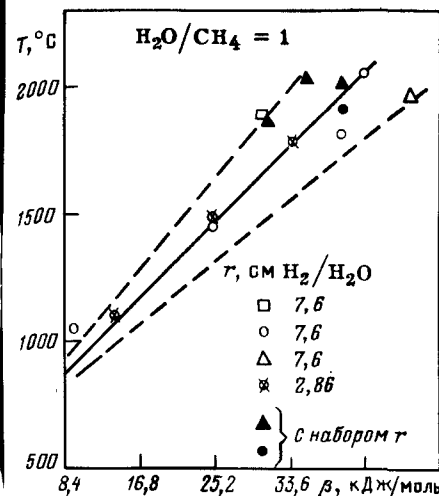


Рис. 6.44. Влияние температуры и отношения $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ на максимальную конверсию теплоты β для реакторов различных конфигураций (диаметров r) [100]

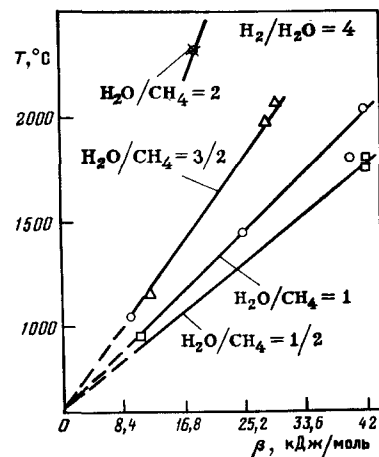


Рис. 6.42. Влияние температуры и отношения $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ на максимальную конверсию теплоты β в реакторе для метанового риформинга [84]

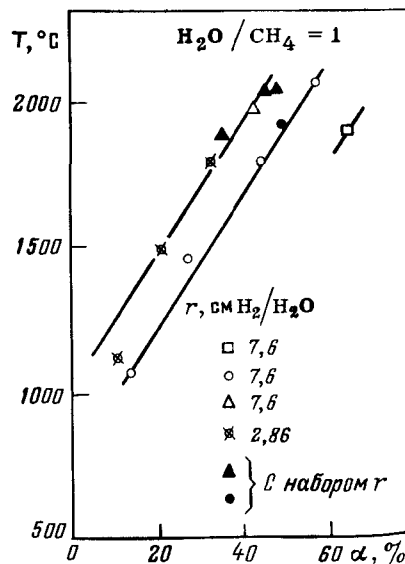


Рис. 6.43. Влияние температуры и отношения $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O}$ на максимальную конверсию воды α для реакторов различных конфигураций (диаметров r) [84]

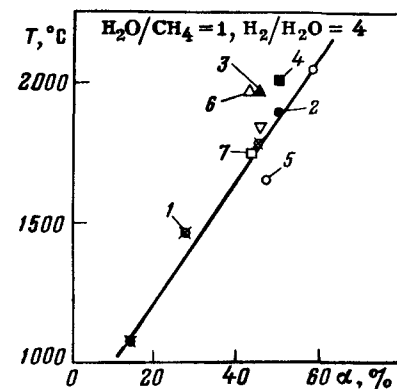


Рис. 6.45. Зависимость максимальной конверсии воды α от температуры реагирующего газа T [84]:

1 — реактор диаметром 7,6 см; 2 — CH_4 полностью подается через основной напуск, используется реактор с набором диаметров; 3 — половина CH_4 подается через основной напуск, другая половина — через дополнительный, используется реактор с набором диаметров; 4 — CH_4 полностью подается через основной напуск, Ar — через дополнительный, используется реактор с набором диаметров; 5 — CH_4 полностью подается через основной напуск, используется удлиненный реактор с набором диаметров; 6 — половина CH_4 подается через основной напуск, другая половина — через дополнительный, используется удлиненный реактор с набором диаметров; 7 — CH_4 полностью подается через основной напуск, Ar — через дополнительный, используется удлиненный реактор с набором диаметров

Результаты этих испытаний представлены на рис. 6.36–6.42 (теплосодержание реакционного газа при $T = 25^\circ\text{C}$ приведено на рисунках). На рис. 6.36 показана зависимость конверсии воды от температуры рабочего газа. Как видно из рис. 6.37, реакция протекает в основном в первых 10 см длины реактора, где температура газа максимальна и достигается хорошее перемешивание за счет тангенциального впуска метана. На рис. 6.38 и 6.39 представлена зависимость конверсии воды от расстояния до выхода из реактора. В типичном случае поток газа, теплосодержание которого при температуре 25°C равно $68,4 \text{ кДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$, нагретый до 1800°C , при риформинге отдает $22,6 \text{ кДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$ теплоты — конверсия теплоты более 30 % (рис. 6.39).

Как видно из рисунков, для реагирующих газов с различным отношением $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$ совпадение зависимостей наблюдается лишь при нулевой конверсии воды, и существует значительная разница в количестве теплоты, конвертируемой от реагирующих газов при одной и той же температуре, но другом отношении $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_4$.

Т а б л и ц а 6.6. Типичные данные испытаний в цилиндрическом реакторе для

Диаметр реактора, см	Реагент				Состав	
	Поток H_2 , л/мин	$H_2O : CH_4$	$T_{вх}$, °C	Ar	H_2	H_2O
7,6	362	2	2308	14,8	71,8	6,7
7,6	354	3 : 2	2067	14,6	70,9	6,8
7,6	354	3 : 2	1204	16,1	62,1	12,9
7,6	357	1	1804	13,5	69,4	7,0
7,6	357	1	1122	15,5	58,4	12,3
7,6	350	1 : 2	1812	12,5	66,1	5,8
7,6	354	1 : 2	1054	14,2	54,3	11,4
2,86	321	1	1782	14,8	64,5	9,7
2,86	321	1	1167	15,7	57,4	13,4

Т а б л и ц а 6.7. Типичные данные испытаний в реакторе для риформинга с переменным диаметром (при $H_2 : H_2O = 4$ и $H_2O : CH_4 = 1$) [84]

Условие испытаний*	Состав продуктов, мол.%									Конверсия H_2O , %	Возврат H_2 , %
	Поток H_2 , л/мин	$T_{вх}$, °C	Ar	H_2	H_2O	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂		
1	374	1661	13,4	70,6	6,5	5,0	0,2	2,8	1,5	47,3	96,5
2	374	1743	17,7	66,5	6,8	4,5	0,2	2,9	1,5	43,7	95,5
3	374	1956	13,2	68,2	7,1	5,0	0,2	5,7	0,6	44,0	100,6
4	375	1823	13,3	68,3	7,0	5,1	0,2	5,6	0,4	44,9	98,2

*1 — CH_4 инжектируется через основной напуск; 2 — CH_4 инжектируется через основной напуск, избыточный подается через дополнительный напуск; 3 — половина CH_4 подается через основной напуск, другая половина через дополнительный; 4 — условия те же, что и в 3, но добавлена пластинка с отверстием для перемешивания газа, диаметр которого равен 1,2 см.

Кроме того, при отношении $H_2O : CH_4 \leq 1$, наблюдалось образование заметного количества ацетилена, которого практически не было при отношении $H_2O : CH_4 > 1$.

Испытания, проведенные с реактором меньшего диаметра (2,5 см), дали подобные результаты. Попытки улучшить конверсию дополнительным введением метана либо введением избыточного аргона и т.д. также дали отрицательный результат (рис. 6.43–6.45).

Основные результаты экспериментов можно сформулировать следующим образом

1. Конверсия воды увеличивается с ростом температуры реагентов от 10% при 1100–1200 °C до 50–60% при 1900–2200 °C. Температура реагирующих газов была рассчитана с учетом состава газа, теплоты образования воды и поглощенной электрической энергии. Зависимость конверсии воды от температуры изображена на рис. 6.36 для заданных отношений $H_2 : H_2O$ и $H_2O : CH_4$.

риформинга метана при $H_2 : H_2O = 4$ [84]

продуктов, мол.%				Конверсия H_2O , %	Возврат H_2 , %
CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₂		
6,4	0,1	0,1	0,0	49,7	97,9
6,0	0,2	0,9	0,7	49,6	96,4
0,9	0,1	7,4	0,5	12,7	97,8
5,0	0,2	3,2	1,8	44,7	98,5
1,6	0,1	11,5	0,5	13,9	95,3
4,8	0,1	8,3	2,4	49,3	95,5
1,0	0,1	18,4	0,6	12,2	95,5
4,2	0,1	4,7	1,9	32,6	96,5
1,1	0,1	11,8	0,5	10,4	101,4

2. Для заданных температур реагентов и отношении $H_2 : H_2O$ конверсия воды увеличивалась с ростом концентрации метана в рабочем газе. Результаты анализа газообразных продуктов приведены в табл. 6.6 и табл. 6.7.

3. На конверсию воды не оказывает влияния изменение формы реактора.

4. Короткое время реакции при риформинге (менее 1 мс) гарантирует достаточное время задержания так, что даже можно использовать реакторы относительно небольших размеров.

5. Закаливающий эффект высокотемпературной реакции позволяет работать с обычными конструкционными материалами.

6. Цилиндрические реакторы так же эффективны, как и реакторы более сложной конструкции.

7. Ввод в одной точке так же эффективен, как и ввод в нескольких точках.

Итак, из результатов, полученных в экспериментах, следует, что риформинг метана можно использовать для возврата энергии из плазмы в виде газовой смеси H_2 —CO. Однако программа от экспериментальной стадии сколько-нибудь значительно вперед не продвинулась.

ТЕХНОЛОГИЯ И ДУГОВЫЕ ПЕЧИ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО ПЕРЕПЛАВА, ИСПОЛЗУЕМЫЕ В ЭКСТРАКТИВНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Вращающиеся печи с горизонтальной осью изучались в США и Великобритании. В таких печах вещество, находящееся внутри цилиндрического контейнера, охлаждаемого водой, в результате действия центробежных сил выносятся на периферию камеры, а плазма создается в центральной части камеры. Печи с горизонтальной осью можно подразделить на два типа. В печах первого типа плазма образуется посредством одиночного генератора на одном конце печи, а на другом конце находится закалочный реактор. Авторы [87] работали над восстановлением окиси алю-

миния графитом в такой печи. При разбавлении выделяющегося газа аргонном можно получить смесь металлического алюминия и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ со следами Al_2O_3 и $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$. При разбавлении воздухом образуется смесь γ и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде очень тонкого порошка. Эверест и др. [88] изучали восстановление SO_2 . Скорость восстановления составляла 1,8 кг/ч при потребляемой мощности 14 кВт · ч/кг. Изучение этого процесса в дальнейшем было продолжено швейцарской компанией Chimiguc Suisse Lonra [89]. Печь нагревалась с помощью генератора мощностью 250 кВт (стабилизация осуществлялась эталоном). Скорость вращения достигала 700 об/мин. Распыленный кварц вводился непрерывно с максимальной скоростью 20 кг/ч. Вещество задерживалось во вращающейся части, содержащей расплавленный кремний, нагретый до 2000 °К, и восстанавливалось углеводородами, содержащимися в плазменной струе. Моноксид кремния, испаряющийся из печи, собирался и доокислялся струей при давлении $20 \cdot 10^5$ Па.

В печах второго типа плазма создавалась двумя генераторами, каждый по несколько сот киловатт, расположенных на противоположных концах печи. Такая печь была построена Комиссариатом по Атомной энергии во Франции и в Университете Лавала в Квебеке, Канада [106]. Первоначально разработанная для восстановления фосфата кальция, эта печь была приспособлена для обработки тугоплавких окислов. Были получены порошки MgO_2 , SiO_2 и $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ с удалением всех примесей за исключением соединений щелочных металлов. Кроме того, были расплавлены и отлиты такие окислы, как Al_2O_3 , MgO , Cr_2O_3 и др. Расход энергии для получения расплавленной окиси алюминия составлял 2,8 кВт · ч за 1 кг. В Лаборатории сверхтугоплавких материалов в Фонт-Ромо во Франции была принята экспериментальная программа по получению вольфрама из CaWO_4 во вращающейся печи. Для получения WO_3 (а также TiO_2 и SiO_2) используется вращающаяся плазменная печь мощностью 15 кВт. Этот процесс находится на экспериментальной стадии изучения [91].

Во вращающейся печи с вертикальной осью, сконструированной авторами [87], порошок вводится под действием силы тяжести и отбрасывается за счет центробежных сил на параболическую стенку, по которой в виде пленки спускается вниз. Плазма образуется между двумя генераторами с помощью дуги постоянного тока мощностью около 60 кВт. Главная особенность этой плазменной печи состоит в том, что плазменные струи взаимно отталкиваются и существует хороший контакт между плазмой и стенками. Печь испытывалась для различных процессов. Баррет и др. [92] изучали очистку оловянных шлаков с содержанием олова менее 3,4%. Олово получалось в виде окисла, затраты энергии составляли 4,5 кВт · ч на 1 кг обрабатываемого шлака. Авторы [93] расплавляли окись алюминия (расход энергии составлял 11 кВт · ч за 1 кг для производства 2,4 кг продуктов в 1 ч) и получали силикаты (расход энергии 12,2 кВт · ч за 1 кг для производства 4,5 кг продукта в 1 ч).

Печи для переплава. Бельгийская фирма Electrotherm [94] поставляет плазменную печь для переплава. В этой печи плазменные струи сводятся вместе к концу стержня, который непрерывно вращается и опускается вниз по направлению струй. Между генераторами устанавливается трех-

фазный переменный ток большой силы. Конец стержня плавится с образованием капелек, они собираются в большую каплю, которая поглощается металлической ванной в изложнице. Переплав может проводиться как при атмосферном, так и при пониженном давлении. Для лабораторной установки на 250 кВт расход энергии составляет 5 кВт · ч на 1 кг.

Данную печь, по-видимому, можно использовать для экстракции Nb, Ta, Mo и т.д., кроме того, для обработки менее экзотических материалов, таких, как никель и сплавы на основе кобальта, возможно даже и нержавеющей стали.

Для печи такого типа важным является вопрос о расходе плазмообразующего газа (гелий либо аргон). В этом отношении установки большего масштаба имеют определенные экономические преимущества, так как расход плазмообразующего газа не зависит от рабочей мощности.

АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Дальнейшее развитие плазменных реакторов для процессов экстрактивной металлургии потребует успешного завершения первоначальных исследований технологических возможностей, разработки экономического реактора и создания реактора промышленного масштаба. Кроме того, чтобы процесс был экономически выгодным, он должен быть обеспечен сырьевыми материалами. И, наконец, рынок для окончательной продукции должен быть достаточно большим, чтобы оправдать большие капиталовложения на оборудование.

Из обзора литературы и дискуссий с учеными и инженерами, работающими в этой области, следует, что технологическая осуществимость плазменного реактора для экстрактивной металлургии достаточно хорошо установлена. Плазменный реактор разрабатывался методом проб и ошибок. Реакторы делались различными не только для разных металлов, но даже для одного и того же металла. Эта новая технология в настоящее время ищет новых областей применения.

Применение плазменных методов в настоящее время ограничено из-за того, что плазмотроны большой мощности разрабатывались на недостаточном уровне. Большинство металлургических систем имеют много большие производительность и уровень мощности, чем созданные в настоящее время плазменные печи. Процесс производства стали должен в среднем давать 250 000 т в год, что потребовало бы создания плазменного реактора мощностью 100 МВт. Для создания печей таких больших размеров и уровней мощности промышленного масштаба потребуется проведение значительного количества разработок.

Необходимость разработок нестандартных плазменных нагревателей и реакторов для некоторых сырьевых материалов и особых реакций также ограничивает промышленное применение плазменной технологии в экстрактивной металлургии. Например, плазменные реакторы, разработанные на 10–50 кВт для плазменного расплавления твердых порошков и на 50 МВт как газовые нагреватели для испытания специальных материалов, оказались непригодными для химической обработки твердых

Таблица 6.8. Экономические данные по дуговым плазменным процессам промышленного масштаба

Статья расхода	Стоимость*, долл.	Статья расхода	Стоимость*, долл.
Восстановление окиси железа* 2		Электроды	16
Руда	42	Трудовые затраты	80
Измельчение	6	Амортизация	20
Газы		Косвенные затраты	50
N ₂	17	Итого:	560
CH ₄	25	Производство феррованадия* 4	
Электрическая энергия (0,02 долл./ (кВт · ч)	110	Руда	275
Трудовые затраты	15	Водород	20
Амортизация	75	Возмещение потерь аргона	100
Косвенные затраты	50	Электрическая энергия	160
Итого:	340	Трудовые затраты	20
Производство феррохрома* 3		Амортизация	75
Хромитовая руда	175	Косвенные затраты	50
Природный газ	59	Итого	700
Электрическая энергия	160		

* Здесь приведена стоимость 1 т продуктов. Сравним теперь эти цифры со стоимостью продуктов, полученных обычными методами. Для получения 1 т железа потребуется 380 долл., 1 т феррохрома – 640 долл. и 1 т феррованадия – 640 долл.

*2 Конверсия окислов железа прямо в расплавленное железо в одноступенчатом процессе мощностью 1 МВт, восстановитель – N₂CH₄, расход энергии на 1 т – 15 ГДж.

*3 Получение 16 000 т сплава в год в плазмотроне мощностью 16 МВт, расход энергии на 1 т – 14,4 ГДж.

*4 Реактор с падающей пленкой. Прямой анализ стоимости для этого процесса не проводился. Оценка затрат сделана на основании сравнения с двумя предыдущими процессами: мощность – 560 кВт; производительность – 450 т в год; расход энергии на 1 т – 220 ГДж.

веществ, особенно тех, которые включают реакции между двумя твердыми материалами, например карботермического восстановления окислов металлов. Для преодоления этих трудностей был разработан реактор с падающей пленкой, основное преимущество которого состоит в том, что время пребывания в нем на несколько порядков величины больше, чем в обычном плазменном нагревателе газа с загрузкой твердого вещества. Самый большой реактор, построенный в промышленном масштабе, имеет уровень мощности 500 кВт и производительность 570 т ванадия в год. Таким образом, использование плазмы для широкомасштабного производства имеет существенные ограничения. Наибольшие возможности плазмы реализуются, вероятно, для определенных специальных применений. В табл. 6.8 приведены экономические и энергетические затраты для трех процессов, применение которых возможно в металлургии: восстановление окиси железа, производство феррохрома и производство феррованадия.

Глава 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Авторы работы [111] применили четыре варианта синтеза карбидов вольфрама и тантала, которые рассмотрены ниже.

Прямой синтез карбидов вольфрама из трехоксида вольфрама и метана. Порошок трехоксида вольфрама переносится потоком метана и через питающее кольцо вводится в факел струи гелиевой плазмы (так же, как в гл. 6). В плазменной струе почти 95% метана распадается на составляющие элементы. Это обеспечивает поступление углерода и водорода, необходимого для восстановления трехоксида. Примерно на 13 см ниже питающего кольца помещался охлаждаемый медный стержень. В табл. 7.1 приведены исходные данные и результаты, полученные в этих экспериментах. Все реакции проводились при расходе гелия около 35 л/мин и расходе метана 6,5 л/мин. Расчетное время пребывания частиц в факеле составляло около 0,3 мс. Эксперименты всегда велись при большом избытке углерода. Побочным продуктом реакции является металлический порошок вольфрама.

Таблица 7.1. Синтез карбидов вольфрама из трехоксида вольфрама и метана [95]

Подача WO ₃ , г/мин	Мощность, кВт	Выход W ₂ C		Выход WC		Выход W		Общий выход, %
		%	г/мин	%	г/мин	%	г/мин	
4	14,8	13,6	0,45	4,4	0,15	76	2,41	94
3,77	10,0	32,8	1,01	7,3	0,23	43,6	1,30	83,7
2,46	12,6	33,1	0,67	9,4	0,20	44,2	0,86	86,7
1,05	16,3	34,6	0,30	5,0	0,04	43,2	0,36	82,8
0,94	14,8	23,3	0,18	11,0	0,09	46,9	0,35	81,8
0,51	10,3	9,2	0,04	4,1	0,02	80,8	0,33	94,1

Синтез карбидов вольфрама из метана и вольфрама, полученного плазменным восстановлением WO₃ в водороде. В струю плазмы гелия подавалась 94%-ная (по массе) смесь, полученная при восстановлении WO₃ в водородной плазме. Порошок переносился потоком метана. Метан как поставщик углерода был выбран из-за простоты его подачи.

В табл. 7.2 показаны условия экспериментов и их результаты. Расчетное время пребывания частиц в факеле составляло 0,31 мс. Как видно из таблицы, большие

Таблица 7.2. Синтез карбидов вольфрама из метана и вольфрама, полученного восстановлением WO₃ [95]

Подача порошка, г/мин	Мощность, кВт	Выход W ₂ C		Выход WC		Общий выход, %
		%	г/мин	%	г/мин	
1,25	14,8	27,0	0,35	5,5	0,07	32,5
1,10	9,8	32,2	0,37	3,3	0,05	35,5
0,54	15,8	39,5	0,22	7,9	0,05	46,4
0,37	10,3	40,4	0,15	5,7	0,02	46,1
0,36	16,3	38,5	0,14	10,5	0,04	49,4
0,33	14,4	39,5	0,14	7,9	0,03	47,4

выходы W_2C получены при меньших мощности и подаче порошка. Выход WC возрастал с увеличением мощности и уменьшением подачи. Хотя в этом методе по сравнению с прямым в некоторых случаях был достигнут лучший выход, прямой метод кажется экономически более приемлемым.

Синтез карбидов вольфрама из металлического вольфрамового порошка и метана. Для синтеза карбидов вольфрама был также опробован металлический вольфрамовый порошок с размером частичек $r < 80$ мкм, выпускаемый промышленностью. Порошок в потоке метана вводился в факел струи гелиевой плазмы. Примерно в 12,7 см ниже питающего кольца располагался холодный медный стержень.

Условия экспериментов и результаты приведены в табл. 7.3. Из таблицы видно, что больший выход W_2C соответствует меньшим мощностям и скоростям подачи порошка. Выход WC возрастал с увеличением мощности и уменьшением подачи

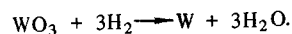
Таблица 7.3. Синтез карбидов вольфрама из металлического вольфрамового порошка и метана [95]

Подача W , г/мин	Мощность, кВт	Выход W_2C		Выход WC		Общий выход, %
		%	г/мин	%	г/мин	
9,80	14,43	22,5	2,28	2,3	0,24	24,8
7,92	10,53	23,0	1,88	—	—	23,0
5,28	14,80	22,5	1,23	2,3	0,13	24,8
4,95	12,95	23,0	1,18	—	—	23,0
4,21	14,44	36,2	1,57	3,6	0,16	39,8
3,88	15,84	36,5	1,46	2,8	0,12	39,3
2,86	14,06	42,5	1,26	4,3	0,13	46,8
2,35	14,80	27,6	0,67	3,4	0,09	31,0
1,12	15,75	33,6	0,39	10,5	0,13	44,1

Продукты всех реакций, проведенных в метане, содержали углеродную сажу. Было сделано несколько опытов по пиролизу чистого метана. На рис. 7.1 показана зависимость образования сажи от времени при мощности 15,8 кВт.

Синтез карбидов титана из порошка триоксида титана Ta_2O_5 и метана. Промышленный порошок Ta_2O_5 в потоке метана вводился в факел плазменной струи. Метан использовался как поставщик углерода. Расход гелия был 34 л/мин, метана — 6,5 л/мин. При мощности 15,75 кВт и скорости подачи порошка около 0,5 г/мин выход TaC составил 9,7% массы подаваемого Ta . Скорость образования TaC была 42 мг/мин. При скорости подачи порошка 3,5 г/мин и мощности 15,3 кВт выход составил 20%, а скорость образования TaC была 0,76 г/мин.

Восстановление вольфрама и титана в плазме. Авторы [95] успешно провели также восстановление триоксида вольфрама, происходящее в струе плазмы по реакции



Промышленная триокись вольфрама потоком водорода переносилась в факел струи гелиевой плазмы аналогично описанному в гл. 6. Условия и результаты некоторых экспериментов даны в табл. 7.4. Расчетное время пребывания частиц в факеле было 0,26 мс. Из-за мелкоизмельченного состояния продукта реакции полученный вольфрам был очень пиррофорным. Размеры частичек металла находились в пределах 0,5–1,0 мкм.

Попытки восстановить окись титана в струе плазмы оказались безуспешными. В табл. 7.5 приводятся краткие сведения об опробованных режимах.

Производство бора в плазмотропе. В последнее время производству бора уделяется значительное внимание. Это обусловлено применением бора в высокотемпературных конструкциях, а также использованием его как поглотителя нейтронов.

Рис. 7.1. Пиролиз метана [95]. Расход CH_4 6,5 л/мин, мощность 15,8 кВт

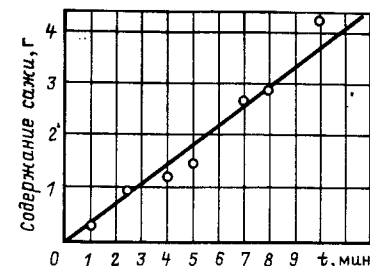


Таблица 7.4. Восстановление триоксида вольфрама [95]

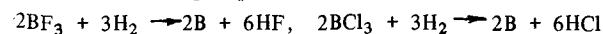
Расход He , л/мин	Расход H_2 , л/мин	Подача WO_3 , г/мин	Мощность, кВт	Выход W ,	
				%	г/мин
34	13,6	4,36	14,8	80	2,77
34	13,6	2,11	11,4	90	1,51
34	13,6	2,60	15,2	95	1,96

Таблица 7.5. Попытки восстановления порошка TiO_2 [95]

Подача порошка, г/мин	Мощность, кВт	Плазма		Носитель		Метод закалки
		Газ	Расход, л/мин	Газ	Расход, л/мин	
0,5	12	N_2	5,2	N_2	3,4	NO
0,37	14,4	N_2	5,9	N_2	2,4	Холодный медный стержень (15 см ниже питающего кольца)
0,6	12	N_2	5,2	N_2	3,4	Закалочный зонд
0,4	10,5	He	34	H_2	13,7	То же
0,4	15,5	He	34	H_2	13,7	Холодный стержень (15 см ниже питающего кольца)

Для поглощения нейтронов наиболее важен изотоп ^{10}B . Разделение изотопов бора выполняется в химически связанном состоянии BF_3 . Как показывает анализ термодинамической свободной энергии галогидных соединений бора, для прямого превращения BF_3 в B требуется температура, выходящая за пределы обычно принятого диапазона температур.

Фирма Union Carbide Corporation провела исследование [96] по нахождению термодинамических величин, определяющих получение бора из его галогидных соединений в высокотемпературной плазме. Энтальпии двух эндотермических реакций



известны и равны 324 и 123 кДж/моль. Для протекания реакций необходимы соответственно температуры около 4000 и 1800 К.

Термодинамические данные для восстановления BF_3 и BCl_3 указывают на возможность протекания и обратных реакций. Их можно предотвратить, если быстро

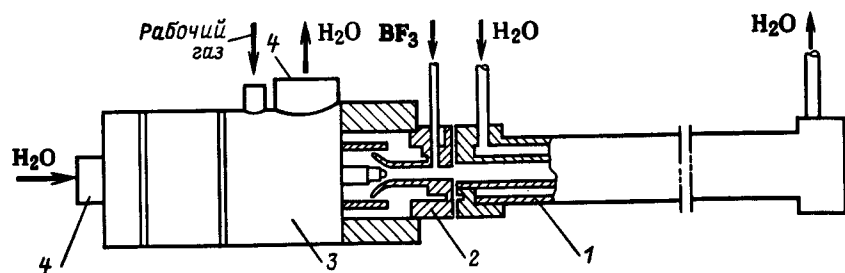


Рис. 7.2. Плазмотрон для производства бора [112]:

1 - закалочная камера; 2 - вставка; 3 - генератор плазмы; 4 - токоподвод

прервать реакцию, понизив температуру продуктов до $T < 500^\circ\text{C}$. Предельная температура установлена независимыми экспериментами.

В эксперименте применялся плазмотрон типа Model U-50 производства фирмы Thermal Dynamics Corporation. Основные части устройства показаны на рис. 7.2. Рабочий газ (обычно аргон) вводится в торцевую часть разрядной камеры, протекает мимо вольфрамового катода, затем через охлаждаемую водой медную вставку, одновременно служащую анодом. Дуга зажигается после предварительного включения в камеру высокочастотного разряда высокого напряжения, который и инициирует сильноточный разряд постоянного тока.

Энтальпия плазмы зависит от состава рабочего газа, газовой эффективности плазмотрона и уровня мощности. В данной работе для образования плазмы использовались аргон или аргоно-водородная смесь с расходом 9,5–36 л/мин. Уровень мощности изменялся в диапазоне 4–23 кВт, результирующая эффективность плазмотрона была в пределах 15–40%.

Газообразный галид бора вводился перпендикулярно потоку плазмы. В некоторых экспериментах использовалось тангенциальное или параллельное введение. Закалочная камера представляла собой охлаждаемую водой медную трубу диаметром 13 мм и длиной около полуметра. Входная и выходная температуры воды контролировались термопарами, расход воды измерялся ротаметром. Расходы рабочего газа и водорода также измерялись ротаметрами. Расход галида бора измерялся дифференциальным датчиком по перепаду давления на измерительной диафрагме. Для удаления кислорода и воды использовались деоксидирующая ячейка и расположенное за ней молекулярное сито-ловушка. Общая схема устройства показана на рис. 7.3.

Плазмотрон настраивался для получения условий, желательных при работе с конкретным рабочим плазмообразующим газом. После зажигания дуги в рабочем газе открывалась подача водорода и галида бора. Выключение производилось в таком порядке: сначала отсекалась подача галида, потом выключалось электрическое питание, и, наконец, перекрывался водород. Перед разборкой плазмотрон и конденсатор очищались аргоном.

Итоги экспериментов по получению бора. Элементарный бор был получен из BF_3 и из BCl_3 как с использованием водорода, так и без него. Выходы бора из BCl_3 были значительно выше, чем следовало ожидать исходя из энтальпии. При средней температуре плазмы около $13,6 \cdot 10^3$ К и скорости подачи в пересчете на бор 0,1 г/мин выход бора из BF_3 составлял 30%, из BCl_3 – 74%. Вырабатываемый из BF_3 бор обычно имел чистоту 94,8%, а из BCl_3 – 99,1%. Анализы вытекающих газов и полученного бора указывают на заметное протекание побочных реакций.

В большей степени, чем от каких-либо других факторов, выход бора зависел от средней температуры плазмы. Влияние температуры на выход показано на рис. 7.4. На выход не влияли ни смешение BF_3 с водородом или аргоном, ни удвоение или утроение расхода аргона (рис. 7.4, а). Верхний предел средней температуры плазмы

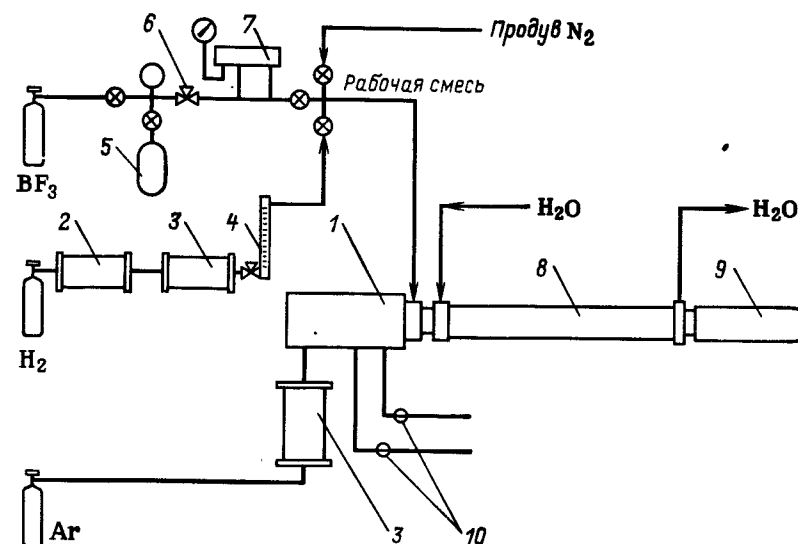


Рис. 7.3. Схема установки [96]:

1 - генератор плазмы; 2 - деоксидирующая ячейка; 3 - молекулярное сито-ловушка; 4 - ротаметр; 5 - газовая пипетка; 6 - игольчатый вентиль; 7 - дифференциальный датчик расхода; 8 - камера закалки; 9 - пористо-металлический фильтр; 10 - охлаждаемые водой токоподводы

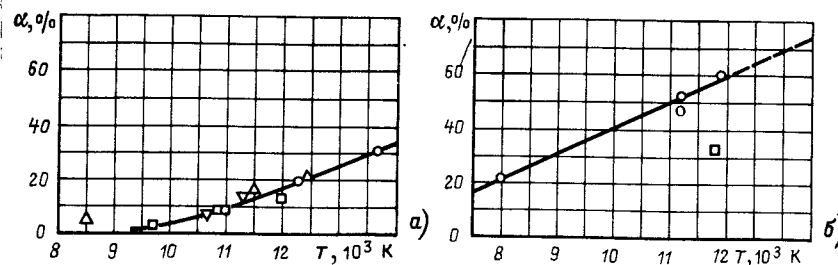


Рис. 7.4. Зависимость выхода бора α от средней температуры плазмы T [96]:

а - бор из BF_3 : $\circ$ - стандартные условия; $\triangle$ - удвоенный расход Ar; ∇ - утроенный расход Ar; $\square$ - смесь H_2 и Ar; б - бор из BCl_3 : $\circ$ - смесь BCl_3 и H_2 ; $\square$ - чистый BCl_3

был около $13,5 \cdot 10^3$ К, выше начиналось плавление плазмотрона. Термин средняя температура плазмы используется только для удобства описания изменения условий. На самом деле тепловое равновесие в плазме не достигается и понятие температуры не может быть применимо к этим условиям.

Было исследовано действие водорода при двух способах его подачи: при подаче его с плазмообразующим рабочим газом и при подаче с BF_3 . В первом случае возникала необходимость увеличения рабочего напряжения примерно на 50%, при этом увеличивались вкладываемая в плазму мощность и ее полная энтальпия. Различия в зависимостях выхода продукта от температуры для обоих методов добавления водорода было мало.

Были также проведены эксперименты без добавления водорода и при добавлении его к галиду в количестве, превышающем стехиометрическое соотношение в 1,9 раза. Выход увеличивался при добавлении водорода с более явным эффектом в случае BCl_3 (рис. 7.4, б).

Выводы. Чистота бора, получаемого таким методом, принципиально ограничена чистотой исходного галида. Применение BF_3 или BCl_3 с чистой 99,9% позволило бы получить неочищенный продукт реакции, содержащий по крайней мере 99,5% бора. Чистота же бора в проведенных акциях была $94,8 \pm 1,0\%$ для случая BF_3 и $99,1 \pm 1,0\%$ для BCl_3 . В обоих случаях основной примесью был азот.

Из BF_3 бор образовывался в тетрагональной форме, в то время как из BCl_3 он большей частью получался *В*-ромбоэдрическим. Возможно, различие обусловлено разными температурами протекания реакций.

Результаты этих экспериментов лучше результатов, полученных с помощью метода горячего углеродного стержня или электролитического метода. В то время (1963 г.) считалось, что дальнейшее развитие плазменных систем приведет к разработке процесса плазменного получения бора, приемлемого для промышленного применения, однако такая работа, по-видимому, не была проведена.

Связывание азота в азотно-кислородных смесях. Фирмой Germantown Laboratories был использован новый экономичный метод получения окиси и двуокиси азота. В методе применяется нагрев плазменной дугой, горящей или в смеси азота с кислородом, или в воздухе.

Метод заключается в разогреве азота и кислорода до температуры плазмы и их последующем охлаждении с предельно большой скоростью. Образование различных химических соединений зависит от состава смеси, температуры, времени протекания реакции и давления. Схема установки показана на рис. 7.5.

Плазменная установка. Установка состоит из генератора струи плазмы, сопла, контактной камеры, смесительной камеры, теплообменника и возвратного трубопровода. Генератор плазмы включает в себя катод, который может быть расходным или нерасходным. Для охлаждения катода имеется камера, в которой циркулирует теплоноситель, например вода. Копьевой анод также охлаждается водой, циркулирующей в анодной камере.

Азотсодержащий газ вводится в генератор плазмы по трубопроводу. Давление газа сразу за электрической дугой является давлением в генераторе плазмы. Обычно генератор плазмы работает при давлении по крайней мере $2 \cdot 10^3$ Па, а предпочтительнее при $5 \cdot 10^4$ Па. Кислородсодержащий газ подается в генератор, где он контактирует с азотной плазмой, при этом образуется кислородная плазма. В плазменном состоянии азот и кислород реагируют между собой, образуя смесь, содержащую окислы азота. Количество вводимого кислорода и азота регулируется таким образом, чтобы молярное отношение O_2/N_2 пекло в интервале от 1 : 1 до 1 : 1,5. Для достижения высокого выхода окиси азота генератор плазмы должен работать с энтальпией в диапазоне от 460 до 13 800 Дж/кг. Ниже приведен типичный режим работы генератора:

Молярное отношение O_2/N_2	1 : 1
Давление в генераторе плазмы, Па	$5 \cdot 10^6$
Потребляемая генератором мощность, кВт	1000
Давление на выходе из сопла, Па	$7 \cdot 10^4$
Энтальпия газа на выходе из сопла, кДж/кг	6900
Температура газа в дуге, °С	4500
Температура газа на выходе из сопла, °С	2100
Расход газа через сопло, г/с	86

Генератор струи плазмы размещался на одном конце объема, к другому концу был подсоединен вакуумный насос. В генератор плазмы вводились азот и кислород. Система питания постоянного тока позволяла поддерживать мощность плазменной дуги на уровне 30 кВт. Установка была полностью обеспечена приборами для измерения вкладываемой мощности, выхода газообразных продуктов реакции и измерения энергетических потерь. Вакуумный объем использовался в качестве закладной камеры, что обеспечивало достижение скорости охлаждения вплоть до $20 \cdot 10^6$ °С/с.

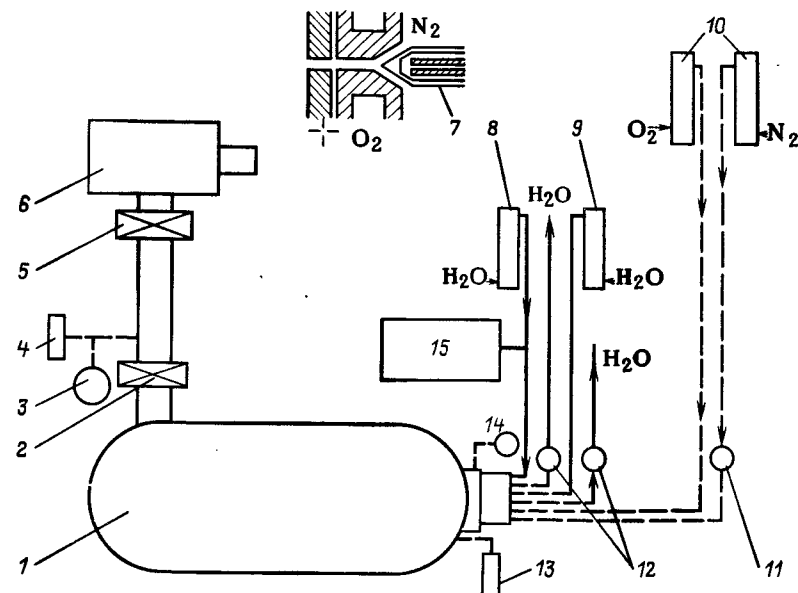


Рис. 7.5. Схема установки для связывания азота [97]:

1 — вакуумная камера объемом $14,3 \text{ м}^3$; 2 — изолирующий вентиль; 3 — пост отбора проб; 4 — манометр; 5 — дроссельный вентиль; 6 — вакуумный насос; 7 — охлаждаемый катод; 8 — расходомер в линии охлаждения катода; 9 — расходомер в линии охлаждения анода; 10 — газовые расходомеры; 11 — манометр давления струи; 12 — термопары; 13 — манометр давления в вакуумной камере; 14 — вольтметр; 15 — источник электропитания мощностью 75 кВт

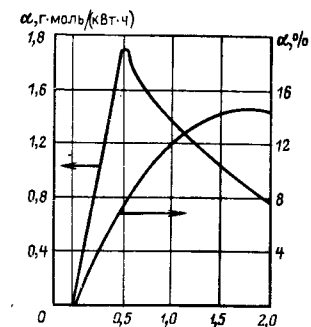


Рис. 7.6. Зависимость выхода NO от энтальпии газа [96]

Результаты экспериментов. Результаты экспериментов показали, что 1) оптимальный выход приблизительно равен $1,75 \text{ моль}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$, что значительно больше, чем предсказывалось: $1,0 \text{ моль}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$; 2) была достигнута максимальная скорость охлаждения плазмы, после которой не наблюдается ощутимого выигрыша в связывании азота; 3) максимальный выход соответствует энтальпии около 5000 кДж/кг. На рис. 7.6 показана зависимость выхода от полной энтальпии газа.

С учетом результатов, полученных в маломасштабных экспериментах, была сооружена небольшая опытная установка, использующая дуговой нагрев мощностью 1 МВт. В табл. 7.6 приведены результаты расчетов и двух проведенных испытаний установки. Испытания из-за отсутствия средств завершены не были.

Т а б л и ц а 7.6. Сравнение результатов расчета и двух испытаний [97]

Рабочие параметры установки	Расчет	Испытания	
Энтальпия газа, кДж/кг	7000	7000	5500
Давление в дуговом нагревателе, 10^5 Па	20	19,5	20
Степень расширения	40	40	41
Расход газа, кг/с	0,09	0,10	0,10
Связывание азота, %	13	7,22	8,57
Энергозатраты на образование HNO_3 , кВт · ч на 1 т	6500	7550	7300

Глава 8

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В ПЛАЗМЕ

Плазма для переработки органических соединений применяется не так широко как в металлургии. В основном это обусловлено тем, что большинство органических веществ за исключением простейших, нестабильны при характерной для плазмы температуре ($T=4000$ К). Из-за увеличения спроса и уменьшения предложения на обычные углеводородные топлива могло бы, однако, быть полезным производство простых углеводородов.

Наиболее успешным оказалось применение плазмы в производстве ацетилена, дициана и синильной кислоты.

Первое сообщение было опубликовано в работе [98]. Схема высокопроизводительного плазмоструйного устройства постоянного тока приведена на рис. 8.1 В нем применялись два типа катодов: торированный (2%) вольфрамовый катод диаметром 3 мм, охлаждаемый водой под давлением $5 \cdot 10^5$ Па, или охлаждаемая водой медная втулка с размещенными в ней графитовыми стержнями диаметром 6 мм. Анод представлял собой охлаждаемую водой подвижную медную вставку, зажатую в держателе из нержавеющей стали с помощью кольцевого уплотнителя.

Рабочим плазмообразующим газом мог быть азот, инертный газ (гелий или аргон) или смеси аргона и водорода. При работе на азоте для предотвращения плавления медного анода была необходима графитовая проставка толщиной 1,5 мм.

Подача газа и порошкообразных материалов осуществлялась одним из трех способов: через простой калиброванный питатель, представляющий собой охлаждаемое водой латунное кольцо, размещенное в 1,2 см ниже анода; через кольцевой питатель, перпендикулярный оси струи плазмы с восемью равномерно расположенными отверстиями диаметром около 0,8 мм, обеспечивающими равномерное поступление газа в факел; и через кольцо из нержавеющей стали с 16 отверстиями диаметром 0,8 мм, просверленных под углом 30° к оси струи. Порошковый материал подавался в плазму непрерывно, как носитель использовался водород или инертный газ. Для закалики применялась охлаждаемая водой латунная воронка (большой диаметр 38 мм, малый — 13 мм, длина — 155 мм), установленная на нижнем латунном фланце в 25 мм от питающего кольца. Для сбора твердых продуктов под воронкой имелся латунный коллектор. Схема установки приведена на рис. 8.2.

Стабильный плазменный факел при работе с нерасходуемым катодом образовывался при расходах газа в диапазоне от 10 до 20 л/мин и вкладываемой мощности от 8 до 16 кВт. Для стабильной чисто азотной плазменной струи требовалась мощность по крайней мере 12,5 кВт при расходах азота 3,5–7,0 л/мин.

Расходуемые катоды изготавливались из графита, обычного (изотропного) или пиролитического. Последний можно считать состоящим из больших простых крис-

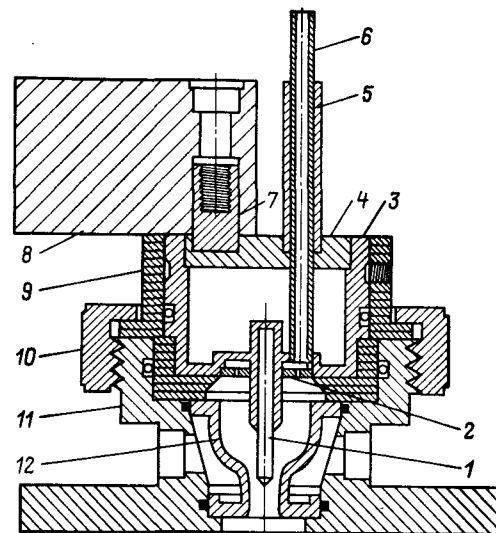


Рис. 8.1. Генератор плазменной струи [98]:

1 — катод; 2 — газораспределитель; 3 — катодная сборка; 4 — верхний катодный фланец; 5 — трубка; 6 — трубка подачи газа; 7 — крепление катодного токоподвода; 8 — катодный токоподвод; 9 — нейлоновый изолятор; 10 — кожух анодной сборки; 11 — анодная сборка; 12 — медное сопло — анод

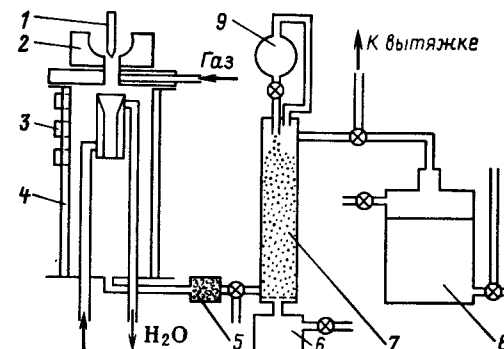


Рис. 8.2. Схема установки [97]:

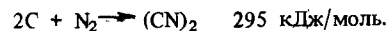
1 — катод; 2 — анод, охлаждаемый водой; 3 — окна; 4 — камера закалики; 5 — стекловата; 6 — коллектор жидкости; 7 — кольцо Рашига; 8 — газометр; 9 — контейнер

таллов, упорядоченных в плоскостях и образующих структуру, аналогичную структуре бензолных колец. При работе с чистыми аргонем, азотом и аргонно-азотными или аргонно-водородными смесями обычный графит быстро испарялся. Применение пиролитического графита в качестве материала катода позволяло поддерживать плазменную струю почти без разрушения катода.

Кроме инертных газов и азота для образования плазмы также были испытаны H_2 , CH_4 , CO и NH_3 . Только CO , разбавленный аргонем, не образовывал стабильно работающей плазменной струи: из-за быстрого разложения CO на углерод и кислород разрушались электроды.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ДИЦИАНА, СИНИЛЬНОЙ КИСЛОТЫ И АЦЕТИЛЕНА

Дициан получается в эндотермической реакции



Углерод для реакции поступал в результате испарения обычного графитового катода в азотной или аргоновой дуге. В последнем случае в факел плазмы добавлялся азот. В обоих вариантах в реакцию вступало до 15% испарившегося углерода, остальной углерод образовывал сажу. Количество образовавшегося дициана определялось гидролизом с гидроокисью калия и осаждением в виде цианида серебра с последующим взвешиванием осадка. Данные некоторых режимов приведены в табл. 8.1.

Синильную кислоту можно получить в дуге постоянного тока из составляющих ее элементов или из соединений, содержащих эти элементы.

Реакция образования HCN из углерода, водорода и азота подобна реакции образования дициана:



При проведении этой реакции использовалась азотная дуга, горящая между кольцевым медным охлаждаемым анодом и расходуемым катодом из обычного графита. Для компенсации уменьшения зазора между электродами вследствие испарения графита катод непрерывно придвигался в направлении к аноду. Водород подавался через охлаждаемый питатель, подсоединенный к катоду. До 50% испарившегося графита шло на образование HCN. Основным побочный продукт реакции — ацетилен. На другие углеводороды шло менее 2% поступающего графита. Производительность метода ограничена относительно малой скоростью испарения графитового катода.

Вместо водорода в этой реакции можно использовать аммиак, который в азотной дуге разлагается на водород и азот.

Таблица 8.1. Получение дициана [97]

Расход газа, л/мин	Напряжение, В	Ток, А	Мощность, кВт	Соотношение азота и углерода	Разрушение катода, мг/мин	Выход дициана, мг/мин	Переработка, %
Плазмообразующий газ — азот, без охлаждения							
7,0	46,0	240	11,0	21,9 : 1	342	91,5	12,25
7,0	44,0	270	11,9	17,0 : 1	440	130,0	13,55
7,0	41,0	300	12,3	13,7 : 1	492	147,6	13,9
Плазмообразующий газ — азот, с охлаждением							
7,0	42,5	235	10,0	15,8 : 1	474	74,5	7,3
7,0	43,0	280	12,0	12,8 : 1	542	92,7	7,1
Плазмообразующий газ — аргон, без охлаждения, расход азота 2,0 л/мин							
11,9	23,5	410	9,6	3,8 : 1	566	177	14,45
11,9	24,0	430	10,3	3,6 : 1	928	276	13,8*
17,9	24,0	400	9,6	2,1 : 1	1045	342	14,95
Плазмообразующий газ — аргон, с охлаждением, расход азота 2,0 л/мин							
17,9	22,8	405	9,25	2,12 : 1	1007	168	7,7
17,9	24,0	400	9,6	1,4 : 1	1509	215	6,7

* Расход азота 3,15 л/мин.

Таблица 8.2. Производство синильной кислоты при подаче водорода или аммиака [98]

Начальная пропорция		Вкладываемая мощность, кВт	Образование HCN,		Образование C ₂ H ₂ ,	
C : N	C : H		%	г/мин	%	г/мин
Подача Н ₂						
1 : 9,6	1 : 7,8	13,3	43,3	1,0	13,9	0,18
1 : 9,2	1 : 4,6	12,8	51,1	1,0	12,9	0,12
Подача NH ₃						
1 : 7,8	1 : 2,8	13,3	33,3	1,0	—	—
1 : 10	1 : 8	13,6	37,3	1,0	6,9	0,1
1 : 9	1 : 6,7	12,9	39,0	1,0	17,8	0,2

Таблица 8.3. Производство синильной кислоты при подаче метана [98]

Подача метана, л/мин	Начальная пропорция		Вклады- ваемая мощ- ность, кВт	Образование* HCN		Образование C ₂ H ₂		Конвер- сия азо- та, %
	C : N	C : H		%	г/мин	%	г/мин	
Графитовые катоды								
2,0	1 : 4	1 : 2,5	12,7	31,5	1,5	40,3	0,9	7,17
4,0	1 : 3,1	1 : 2,9	12,1	21,1	1,4	39,4	1,3	6,82
2,0	1 : 7,7	1 : 3,6	12,5	45,7	1,2	45,6	0,6	5,8*2
Торированные вольфрамовые катоды								
3,25	1 : 1,5	1 : 3,17	11,5	23,2	1,0	62,2	1,4	21,9
8,0	1 : 1	1 : 4	12,5	19,5	1,9	21,75	1,5	20,3

* Процент вычислен относительно полного поступления углерода (с катода и с метаном).

*2 Катод из пиролитического графита.

Результаты экспериментов с подачей водорода или аммиака приведены в табл. 8.2. Можно ожидать, что подача метана в азотную плазму увеличит поступление углерода из-за разложения метана, что одновременно обеспечит необходимую подачу водорода. Такие эксперименты были проведены как с графитовыми катодами, так и с катодами из торированного вольфрама (табл. 8.3). Метан вводился в чистую азотную плазму через газовое питающее кольцо.

Методами газового анализа было обнаружено, что при этом разлагается около 95% поступающего метана. Трудности с образованием сажи были преодолены подачей метана под углом 30° к оси плазменной струи.

При использовании стехиометрических смесей NH₃ и CH₄ с аргоновой или азотной плазменными струями можно избежать тепловых потерь на диссоциацию сильносвязанных молекул азота. В табл. 8.4 приведены результаты экспериментов, проведенных при подаче газа через питатель перпендикулярно оси струи. Превращение подаваемого углерода в HCN и C₂H₂ составляет 60–75%. Азот в виде чистой азотной плазмы или как малая добавка к аргоновой плазме приводит к увеличению выхода HCN по сравнению с C₂H₂, в чисто аргоновой плазме преобладает образование ацетилена.

Таблица 8.4. Образование C_2H_2 [98]

Расход плазмооб- разующе- го газа, л/мин	Начальная про- порция		Мощ- ность, кВт	Расход смеси* $CH_4 + NH_3$, л/мин	Образо- вание C_2H_2		Охлажде- ние во- ронки	Конвер- сия азо- та, %
	C : N	C : H			%	г/мин		
Плазмообразующий газ — аргон								
14,35	1 : 1	1 : 7,25	8,8	4,0	32,2	42,9	С охлаж- дением	—
15,75	1 : 1	1 : 6,7	8,6	6,0	31,9	30,0	Без охлаж- дения	—
11,9	1 : 1	1 : 7,0	9,9	10,0	30,8	39,75	То же	—
11,9	1 : 0,97	1 : 6,8	9,2	10,0	28,55	44,1	С охлажде- нием	—
11,9	1 : 0,97	1 : 6,8	16,6	10,0	25,0	48,7	Без охлаж- дения	—
11,9*2	1 : 5,5	1 : 6,7	11,2	10,0*3	36,0	25,7	То же	—
Плазмообразующий газ — азот								
7,0	1 : 8	1 : 7,1	15,5	4,0	47,2	21,6	С охлажде- нием	6,5
5,0	1 : 4,3	1 : 4,7	14,8	6,0	51,7	20,7	Без охлаж- дения	13,5
4,15	1 : 2,6	1 : 6,8	14,0	10,0	40,0	32,9	То же	18,4

* Стехиометрическая смесь.

*2 С добавлением в аргоновую плазму азота с расходом 1,7 л/мин.

*3 Газовая смесь подавалась через питающее кольцо под углом 30° к оси плазменной струи.

Таблица 8.5. Образование ацетилена в аргоновой плазме [98]

Расход аргона, л/мин	Расход водорода, л/мин	Поступление углерода, г/мин	Мощ- ность, кВт	Выход ацетилена,	
				%	г/мин
23,2	6,5	1,05	8,8	42,2	0,5
16,1	6,85	0,86	9,0	39,2	0,35

Закалка также влияет на относительные скорости образования HCN и C_2H_2 . Так как образование ацетилена более эндотермично (227 кДж/моль вместо 126 кДж/моль для HCN), то более быстрое охлаждение приводило к смещению выхода в сторону C_2H_2 . Другими факторами, влияющими на соотношение продуктов реакции, являются скорость подачи газа и мощность.

Ацетилен является органическим соединением, при получении которого наиболее широко применяется высокотемпературная плазма. Его можно получить из составляющих элементов в дуге, горящей в смеси аргона и водорода, с катодом в качестве источника углерода. Достигнутый здесь выход равен 33,7%, скорость образования ацетилена около 50 мг/мин.

Скорости образования ацетилена, полученные в экспериментах с аргоновой плазменной струей, расходуемым графитовым катодом и подачей водорода в плазму (табл. 8.5), в 10 раз больше.

ПИРОЛИЗ КАМЕННОГО УГЛЯ В ПЛАЗМЕ

Плазменные струи применяются для прямой переработки каменного угля в углеводороды. Первичным продуктом является ацетилен. Эффективность переработки зависит от скорости подачи угля, размеров его частичек, количества и природы содержащихся в нем летучих веществ, условий плазменной переработки. Плазменное устройство авторов работы [99] показано на рис. 8.3. Поток аргона, образующего плазму, тангенциально вводится в плазменную трубу, продукты пиролиза попадают в охлаждающую систему, откуда производится отбор проб. Продукты пиролиза содержат главным образом водород, ацетилен и монооксид углерода.

Максимальный выход ацетилена достигался при наименьшем времени пребывания частиц в струе, минимальных скоростях подачи и оптимальной мощности около 7 кВт. При больших времени и мощности происходил значительный крекинг ацетилена. Табл. 8.6 представляет результаты экспериментов в аргонно-водородной плазме.

Значения свободной энергии образования низкомолекулярных углеводородов известны. На рис. 8.4 [100] показана зависимость свободной энергии различных легких углеводородов от температуры. Как видно из рисунка, свободная энергия ацетилена уменьшается с ростом температуры. Следовательно, при охлаждении аце-

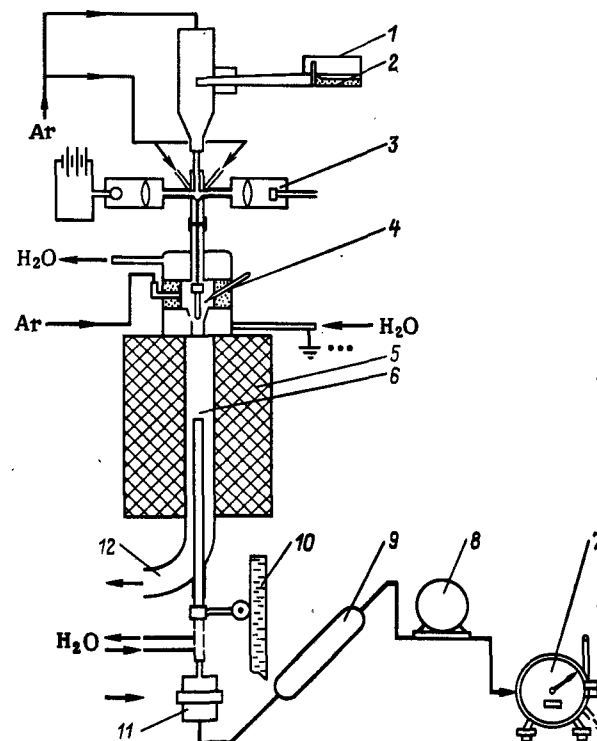


Рис. 8.3. Схема плазменной установки для пиролиза каменного угля [99]:

1 — вибраторный питатель; 2 — угольная пыль; 3 — система измерения расхода; 4 — поджигающий электрод; 5 — изолятор; 6 — реакционная труба; 7 — газовый расходомер; 8 — насос; 9 — объем для отбора проб газа; 10 — регулирование положения пробобборника; 11 — фильтр для осаждения проб твердых продуктов реакции (пористость 12%); 12 — откачка продуктов реакции

Т а б л и ц а 8.6. Пиролиз каменного угля в аргонно-водородной плазме [99]

Номер режима	Мощность, кВт	Скорость подачи,* г/мин	Объемный		состав газа, %				Выход* ² C ₂ H ₂ , %
			H ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	
1* ³	8,1	0,044	2,050	Следы* ⁴					
2	8,1	0,072	1,847	”	0,0039	0,0003	0,0051	0,0599	58,5
3	8,1	0,093	1,950	”	0,0033	0,0003	0,0051	0,0923	54,9
4	11,2	0,0092	3,685	”	0,0034	0,0002	0,0056	0,1201	55,5
5	11,2	0,051	3,585	”	0,0077	0,0002	0,0205	0,1240	58,9
6	10,9	0,044	4,880	”	0,0074	0,0005	0,0134	0,0669	57,1
7	10,9	0,0044	6,160	”	0,0083	0,0002	0,0076	0,0496	62,7
8	13,6	0,0044	9,170	”	0,0090	0,0004	0,0125	0,0660	67,3
					0,0139	0,0005	0,0105	0,0699	74,0

* Мелкодисперсная угольная пыль.

*² В процентах к содержанию углерода в угле.

*³ С угольным фильтром номер 2.

*⁴ Следы CO составляют 0,02%. Расход аргона 30 л/мин при нормальных условиях.

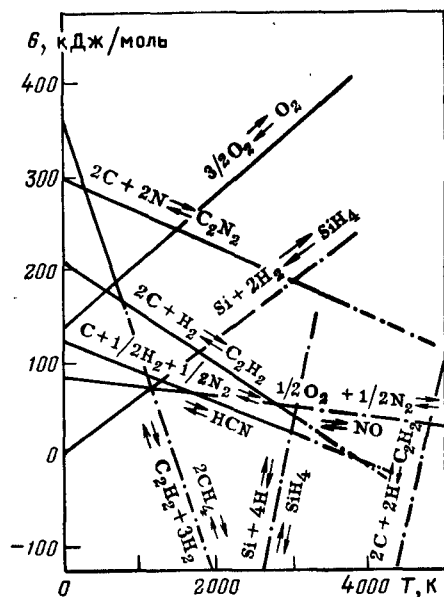


Рис. 8.4. Зависимость свободной энергии G от температуры [100]

тилен становится нестабильным, и для достижения его высокого выхода должна быть обеспечена быстрая закалка. Ниже описываются некоторые эксперименты, в которых изучались реакции углеродного пара с водородом в интенсивной дуге. При температурах, реализуемых в плазменных струях, в реакциях, как известно, участвуют C_1 , C_2 , C_3 , HC_2 , HC_3 и др.

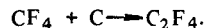
В 1962 г. авторы работы [101] изучили реакцию графита с водородом в дуговой печи при температуре сублимации графита. При давлении водорода 10^5 Па среди газообразных продуктов реакции содержалось 19,3% C_2H_2 ; при использовании смеси H_2 с He в отношении 1 : 2 при том же давлении на долю ацетилена приходилось 24%. В работе [102] эксперимент был усовершенствован, получен выход 26%. В дополнение к этому авторы последней работы исследовали метан-графитовую систему. В быстроохлажденном газе выход ацетилена доходил до 52%. Концентрация ацетилена возрастала со скоростью подачи метана при условии достаточности паров углерода в зоне дуги. Авторы другой работы [103], подавая метан в водородный плазматрон, получили в продуктах заделки до 22% ацетилена.

Были предприняты попытки получения метана в плазме. В работе [104] экспериментально (с применением обезгаженных нитей накала) изучалась зависимость

скорости реакции графита с водородом от температуры. Между 2900 и 3000 К энергия активации превышала 630 кДж/моль. При меньших температурах образовывался в основном CH_4 , тогда как при $T > 3000$ К продукты реакции более чем на 90% состояли из ацетилена.

РЕАКЦИИ УГЛЕРОДА С ФТОРОМ

Примером реакции между углеродом и фтором может служить проведенный в работе [105] синтез C_2F_4 в углеродной дуге:



Установка схематически показана на рис. 8.5. Реакция протекает в трехлитровом сосуде крестообразной формы, образованном пересечением латунных труб диаметром 7,6 см. Дуга постоянного тока зажигается между графитовыми электродами после предварительной ионизации газа высокочастотным пробоем большого напряжения. Температура у поверхности анода превышает 4300 К, температура углеродных паров вблизи анода превышает температуру сублимации и достигает 5700 К. Электроды изолированы от объема, который находится под плавающим потенциалом. Расходуемый катод представляет собой трубку с внешним диаметром 50 мм и внутренним 25 мм. Через отверстие в катодной трубке производится откачка продуктов реакции и отбор проб. Для поддержания зазора между электродами анод может придвигаться к катоду, для чего на охлаждаемом водой аноде держателя имеется скользящее уплотнение. Анод представляет собой трубку длиной 25 см и диаметрами 12,7 и 2,4 мм. Подача CF_4 осуществляется через отверстие в анодном держателе и аноде. Давление газа в объеме регулируется скоростями напуска и откачки.

Мощность на электроды подводится от системы питания постоянного тока мощностью 25 кВт. Вдоль оси электродов приложено магнитное поле 200 Гс. Возникающая при горении дуги сила Лоренца приводит к вращению дуги и перемешиванию.

В экспериментах менялись скорость подачи CF_4 , мощность и давление в камере. Результаты графически представлены на рис. 8.6. Охлажденный газ в основном состоял из C_2F_4 , остальное приходилось на долю CF_4 и, в небольшом количестве, C_2F_6 и C_3F_8 . Наибольшая достигнутая молярная концентрация C_2F_4 составила 69%.

Точное описание реакции, происходящей в плазме, сделать трудно из-за неполноты данных по термодинамике и кинетике углеродно-фтористых систем. Однако можно

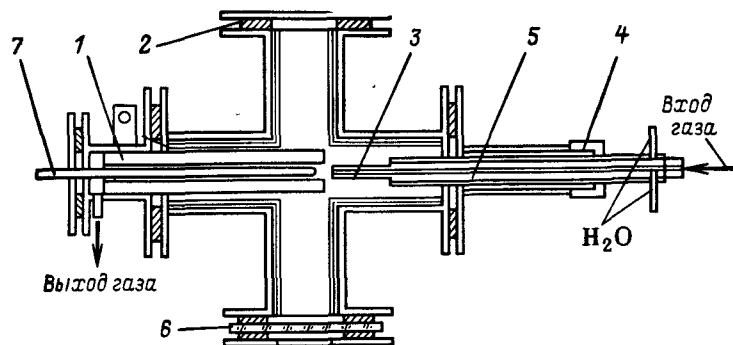


Рис. 8.5. Реактор на основе угольной дуги [105]:

1 — графитовый катод с центральным отверстием; 2 — изоляционная прокладка; 3 — графитовый анод с центральным отверстием; 4 — скользящее вакуумное уплотнение; 5 — скользящий анодный держатель; 6 — смотровое стекло; 7 — пробоотборник

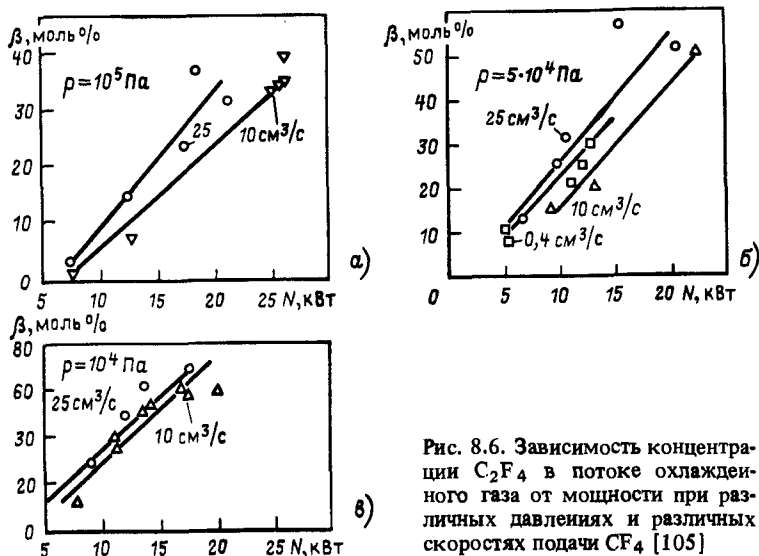


Рис. 8.6. Зависимость концентрации C_2F_4 в потоке охлаждающего газа от мощности при различных давлениях и различных скоростях подачи CF_4 [105]

предположить, что при $T > 2000$ К в дуге идет превращение CF_4 в C_2F_2 , а при быстром охлаждении C_2F_2 превращается в C_2F_4 .

В интенсивной угольной дуге C_2F_4 можно получить и из других реагентов: из шестифтористого этана C_2F_6 и циклического восьмифтористого циклобутана C_4F_8 .

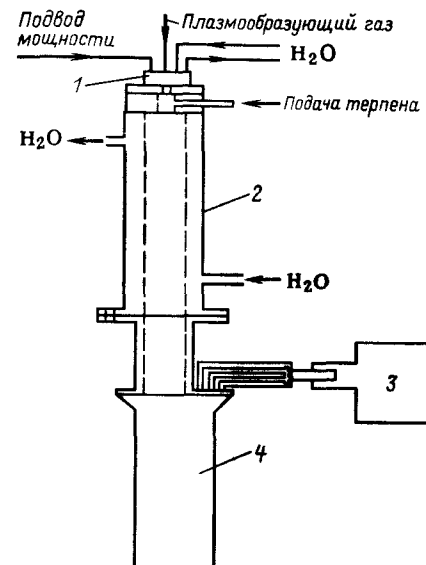
ТЕРПЕНОВЫЕ РЕАКЦИИ В ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

Реакции терпенов в плазменной струе изучены в работе [106]. Исследования проводились в три стадии.

1. Пиролиз терпенов в гелиевой плазменной струе.
2. Окисление терпенов в гелиевой плазменной струе.
3. Введение терпенов в факел азотной плазменной струи.

Рис. 8.7. Камера заделки для продуктов терпеновых реакций [106]:

1 — генератор плазменной струи; 2 — охлаждающая камера; 3 — пластиковый мешок; 4 — коллектор жидкости.



Для образования струи плазмы азота или инертных газов применялся генератор, аналогичный приведенному на рис. 8.1. Генератор размещался в верхней части охлаждаемой водой камеры из нержавеющей стали, служащей для закаливания продуктов реакции (рис. 8.7.). Терпеновая жидкость инжестировалась в факел плазменной струи через питатель из нержавеющей стали с шестнадцатью равномерно размещенными отверстиями диаметром 0,8 мм.

Пиролиз терпена проводился тремя разными методами. В первом методе жидкость подавалась через питающее кольцо, расположенное между плазменным генератором и закалочной камерой; во втором — между плазменным генератором и питающим кольцом размещалась охлаждаемая водой прокладка; в третьем — для охлаждения факела в него сбоку вводился поток гелия.

Приведем примеры некоторых проведенных реакций.

1. Пиролиз β -пинена с получением микрена. Максимальная переработка 26% достигалась при расходе жидкости 260 $см^3/мин$ и мощности 18,3 кВт.

2. Пиролиз α -терпинена с получением p -цимола и α -пинена. Переработка здесь очень мала (меньше 4%).

Переработка терпенов возрастала с увеличением мощности и уменьшением расхода жидкости.

Предпринимались попытки окисления некоторых терпеновых соединений. Терпены вводились в струю гелиевой плазмы, разбавленный в гелии кислород подавался в струю горизонтально через питающее кольцо. В этих экспериментах были испытаны α -пинен, β -пинен, α -терпинен, пинан и терпинолен (все имеют формулу $C_{10}H_{16}$). Использовалось то же оборудование, что и для экспериментов по пиролизу, но для подачи кислорода имелось дополнительное питающее кольцо. Главные продукты реакции те же, что и при пиролизе, однако были отмечены слабые признаки окисления при больших подачах кислорода.

Предпринимались также попытки провести реакции между некоторыми терпеновыми соединениями и азотом в азотной или гелиевой плазменной струе. Были испытаны α -пинен, пинан, p -ментан и p -цимол. Терпеновая жидкость инжестировалась в факел азотной плазменной струи через питающее кольцо, расположенное между генератором плазмы и камерой заделки. В гелиевую плазменную струю азот подавался горизонтально через другое питающее кольцо. Анализ продуктов этих реакций показал, что образуются только продукты пиролиза; азот в жидких продуктах реакции обнаружен не был.

Как отмечалось выше, среди органических веществ с применением плазмы в широких масштабах производится лишь ацетилен. Из обзора литературы и обсуждений со специалистами, работающими в этой области, можно сделать заключение, что для производства в промышленных масштабах других полезных органических продуктов необходимо проводить дальнейшие исследования.

НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЫ

ПРИГОТОВЛЕНИЕ В ПЛАЗМЕ
ПЛАВЛЕННОЙ ДВУОКСИ КРЕМНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Плавленную двуокись кремния высокой чистоты с малыми оптическими потерями можно применять в световодах. Для них нужна плавленная двуокись кремния с малым содержанием воды. В промышленном производстве безводной SiO_2 широко используется процесс окисления в потоке плазмы. Процесс разработан в лаборатории фирмы Bell Telephone [107].

Экспериментальное устройство. На рис. 9.1 показан плазмотрон фирмы Humphrey's Corporation. Он снабжен выходным соплом диаметром 3,8 см, которое присоединено к высокочастотному генератору плазмы (25 кВт, 4 МГц). Двуокись кремния получается согласно реакции



На кварцевой подложке образуется буля из двуокиси кремния. Кислород для реакции подается в плазмотрон через центр входного сопла. Для предотвращения осаждения SiO_2 на стенках кварцевой трубки и охлаждения плазмы при контакте с SiCl_4 последний вводится в выходное сопло плазмотрона или несколько ниже его. Типичный режим работы плазмотрона при получении беспузырьковой плавленной двуокиси кремния [123]:

Подача кислорода, л/ч:	
Радialная	1680
Тангенциальная	900
Подача SiCl_4 в кислородно-насыщенной смеси, л/ч:	
Расчет по давлению насыщенных паров при температуре 23,5 °C	65,5
Расчет для скорости потребления SiCl_4 2,2 г/ч	30
Параметры ВЧ-генератора:	
Напряжение на клеммах, В	8800
Ток, А	3,45
Параметры инжекционных сопел:	
Диаметр, мм	0,8–13
Длина, мм	7
Угол инжекции, град	45
Расстояние r от оси, мм	25–30

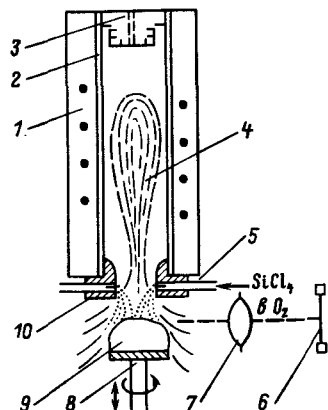


Рис. 9.1. Плазменное устройство для получения плавленной SiO_2 [107]:

1 — охлаждаемый водой ВЧ-индуктор, 25 кВт, 4 МГц; 2 — кварцевая трубка; 3 — сопло для продольной, тангенциальной или радиальной подачи кислорода и предварительной подачи аргона для зажигания разряда; 4 — кислородная плазма, $T \approx 20\,000$ °C; 5 — инжекционное сопло; 6 — экран; 7 — линза системы слежения; 8 — подставка из SiO_2 ; 9 — кварцевая буля; $T \approx 1800$ °C; 10 — выходное сопло

Кварцевая буля:

Расстояние h от выходного сопла, мм	26–38
Температура поверхности*, °C	1750–1800
Скорость вращения, об/мин	30
Скорость опускания, мм/ч	5,8
Эффективность переработки Si^{*2} , %	34,4

* Температура измерена оптическим пирометром, погрешность составляет ± 25 °C.

*² Доля кремния в буле SiO_2 относительно полного поступления кремния в плазмотрон.

На работу устройства влияют следующие факторы.

1. Размер выходного сопла: при диаметре сопла 3,75 см образуется буля двуокиси кремния диаметром 5 см.
2. Температура були, которая, в свою очередь, зависит от уровня мощности ВЧ-генератора, его настройки, расхода вводимого газа, насыщенности реагента и др.
3. Количество инжекционных сопел, расстояние их от оси плазмотрона, угол инжекции.
4. Чистота SiCl_4 и H_2 .
5. Расстояние от выходного сопла до поверхности були.
6. Форма були, окружающая среда в вытяжном колпаке, ограждающем растущую булю.
7. Подмешивание аргона или другого газа, по-видимому, не дает заметного преимущества.

Серьезной проблемой является образование пузырьков во время роста були из двуокиси кремния. Пузырьки зарождаются на поверхности були каплями жидкого SiCl_4 и мелкими частичками, отделяющимися от сопла. Образованию пузырьков способствуют: 1) флуктуации скорости газа; 2) слишком большая скорость ввода SiCl_4 ; 3) флуктуации температуры були; 4) слишком большая скорость осаждения; 5) условия, при которых выращена буля. Анализ содержания нескольких 2-миллиметровых пузырьков показал, что они наполнены чистым кислородом. Количество газа в них соответствовало температуре около 2500 °C и атмосферному давлению.

Форма булей получалась очень разнообразной. Она зависела от температуры були, расположения и размера сопла, поставляющего SiCl_4 . Сначала была испробована подача газа через отверстия, просверленные в выходном сопле. Для хорошего проникновения в поток плазмы, имеющего скорость 500 см/с, требовался ввод с большой (4000 см/с) скоростью. В таком варианте ввода необходимо было точно выдерживать направления отверстий. Вокруг отверстий постепенно образовывался ободок из SiO_2 , который влиял на рост були. Исходя из этого опыта был применен другой вариант ввода, представленный на рис. 9.2. Он обладал двумя преимуществами: во-первых, входное сопло легко можно было заменить и выставить в нужном положении, и, во-вторых, устранялся контакт SiCl_4 с металлом выходного сопла. Эксперименты были выполнены с двумя соплами, расположенными друг против друга, а также под углом 120°. Сопла размещались в зазоре между выходным соплом и нижним фланцем плазмотрона. Однако оказалось, что лучшие результаты были получены, когда все сопла, кроме одного, закупорились SiO_2 .

Для изучения влияния изменяемых параметров было сделано приспособление, позволяющее изменять радиальное положение единственного сопла по мере роста були, и проведено детальное изучение изменения его формы в зависимости от диаметра и положения сопла, угла инжекции и расстояния h между выходным соплом и булей. При прочих неизменных параметрах с уменьшением h уменьшалась необходимая мощность и возрастал выход. По-видимому, оптимальные условия соответствуют минимальным h , малым размерам сопла и углу инжекции около 45°.

Содержание ОН. Ожидалось, что плавленная двуокись кремния, образованная в кислородной плазме, будет иметь очень малое содержание ОН. Однако измерения оптического поглощения показали значительные изменения содержания ОН от образца к образцу — от 0,0005 до 0,0078%.

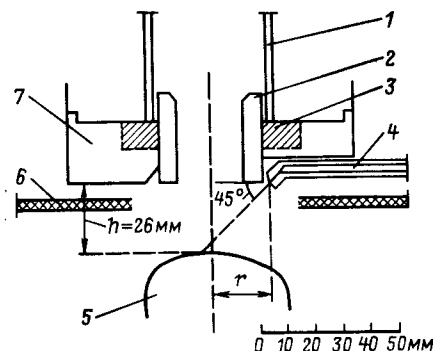


Рис. 9.2. Устройство с подвижным инжекционным соплом [107]:

1 — кварцевая трубка; 2 — платиновое выходное сопло; 3 — медное кольцо; 4 — инжекционное сопло; 5 — кварцевая буля; 6 — экран; 7 — нижний фланец.

Был предпринят ряд попыток снизить содержание ОН удалением примесей, таких, как силаны (например, SiCH_3Cl_3), но безуспешно. Однако обнаружилось, что содержание ОН в двуокиси кремния почти линейно зависит от давления паров воды в обтекающем потоке.

Попадание воды в вводимый поток попытались уменьшить, применив сопло с двойными стенками, которое окружало вводимый поток защитной оболочкой из сухого кислорода. Отсутствие при этом значительного улучшения указало на то, что увлечение окружающего воздуха происходит главным образом в области плазмы вокруг растущей булы. Контроль за процессом увлечения был достигнут, когда применили экран из кварца, плотно пристыкованный к нижнему концу плазмотрона. В такой конструкции даже в дни с высокой влажностью можно получить образцы с содержанием ОН меньше 0,0002%.

Оптические потери в волокнах из полученной таким образом двуокиси кремния не превышали 4,5 дБ/км.

ПРОИЗВОДСТВО В ПЛАЗМЕ ФЕРРИТО-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Плазменные методы в настоящее время применяются и в производстве электронных приборов. Особенность этих методов — сильная связь в образующихся композициях, например в композиции феррит-диэлектрик, применяющейся в безотражательном волноводном фазовращателе. Чтобы плазменно-дуговой процесс был экономичным, он должен проходить при высоких скоростях нанесения ферритовых порошков, причем должны достигаться заданные магнитные свойства. Применение аргоновой плазменно-дуговой пушки для таких целей описано в [108].

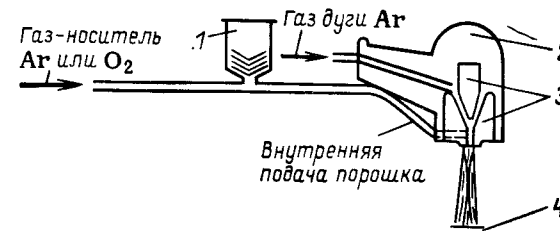
Процесс в плазме. Схема плазменной пушки показана на рис. 9.3. Плазменная пушка плавит подаваемый в нее порошок и направляет его на мишень. Хотя в плазме дуги могут развиваться температуры вплоть до $15\,000^\circ\text{C}$, плавление порошка зависит от того, в какую область плазменного потока он подается. Он может подаваться внутрь плазменной пушки или вводиться перед ней во внешнюю область. Скорость порошка должна быть достаточной для хорошего проникновения в плазменный поток. Скорость регулируется расходом газа-носителя и размером отверстия, через которое проходит порошок. После того как порошок попал в плазменный поток, степень его расплавления зависит, как показывает опыт, от подводимой теплоты и времени пребывания в плазме. Последнее, в свою очередь, регулируется расходом плазмообразующего газа, температурой, до которой газ нагревается, и размером сопла. Чем полнее плавление и чем сильнее удар о мишень, тем плотнее наносимый слой и сильнее его сцепление с мишенью. На процесс влияют размер частичек порошка и их распределение по размерам.

Для обработки фазовращателя было выбрано распыление просушенного феррита лития. Феррит наносился на титанит лития или на феррит лития. Оба диэлектрика имеют такой же коэффициент расширения, как и у наносимого феррита.

Методика распыления. Перед включением плазменной пушки и началом нанесения феррита объем с вращающимся внутри него диэлектриком нагревался до тем-

Рис. 9.3. Схема дуговой плазменной пушки [108]:

1 — контейнер с порошком; 2 — дуговая плазменная пушка; 3 — электроды; 4 — мишень



пературы $800\text{--}1000^\circ\text{C}$. Даже при лучшем наведении плазменной пушки лишь 20–25% израсходованного порошка осаждалось на поверхность диэлектрика.

Приемлемые магнитные свойства образца достигались при внутренней и при внешней подаче порошка в плазму. Но внутренняя подача менее удобна, так как из-за летучести лития параметры распыления нужно поддерживать в очень узком диапазоне. Поскольку феррит лития в плазме разлагается, то расход плазмообразующего газа, ток дуги и связанное с ними время пребывания порошка должны быть такими, чтобы разложение было минимальным.

После нанесения феррита для оптимизации магнитных свойств требуется отжиг. Лучшие результаты дает отжиг при температуре $1000 \pm 20^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Большие температуры вызывают взаимодействие феррита с диэлектриком, отжиг при меньших температурах мало влияет на магнитные свойства. Магнитные свойства фазовращателей, изготовленных таким образом, лучше, чем у полученных обычным способом.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ В ПЛАЗМЕ

Изготовление стекол для видимой и близлежащих областей спектра разработано в [109]. Примером таких высококачественных оптических стекол могут служить борогерманиево-силикатные стекла, отличающиеся высокой чистотой и однородностью, меньшим содержанием пузырьков, чем у боросиликатных стекол. В оптических волокнах коэффициент преломления сердцевины должен быть больше, чем у оболочки, различие коэффициентов расширения желательно иметь менее 5%.

Устройство для плазменной плавки. На рис. 9.4 схематически показан плазмотрон для производства оптического стекла плавлением порошка в плазме. Он представляет собой стакан из плавленого кварца с индуктором, на который подается мощность 10–100 кВт от ВЧ-генератора. В стакан по трубке подается рабочий газ. В центре плазменного факела температура достигает $20\,000^\circ\text{C}$.

Поступавший из вибрационного питателя порошок переносился в плазму потоком гелия с расходом 140 л/ч. Подача порошка начиналась со значения 200 г/ч и далее подбиралась в зависимости от формирования булы, за которой велось визуальное наблюдение. Рост булы начинался при направлении газо-порошкового потока на вращающуюся подставку с размещенной на ней затравкой. В дальнейшем поток направлялся в центр плавящейся части булы.

Рабочие условия. Порошок с молярной долей SiO_2 , равной 84,5%, и B_2O_3 — 15,5% приготавливался перемешиванием в 3,2 л трижды дистиллированной воды 186,7 г $(\text{NH}_4)_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 309 г аморфного кварцевого порошка со средним размером частиц меньше $100 \text{ \AA}$. Для получения суспензии перемешивание производилось в течение 2 ч при $T = 60^\circ\text{C}$. Затем суспензию распыляли в смесительный ванне с 10-кратным объемом смеси ацетона (25 объемных частей) и 28% раствора NH_4OH (1 объемная часть). Получившиеся частицы отфильтровывали и сушили при 110°C более 16 ч.

После сушки порошок дробили в пластиковом мешке и просеивали через нейлоновое сито с размером отверстий 0,84 мм. Просеянный порошок в кварцевой кювете подвергался термообработке в печи в воздушной среде. Порошок нагревался до температуры 600°C со скоростью 200°C за 1 ч и выдерживался при этой температуре в течение 2 ч и столько же при 750°C . После этого порошок охлаждался в печи

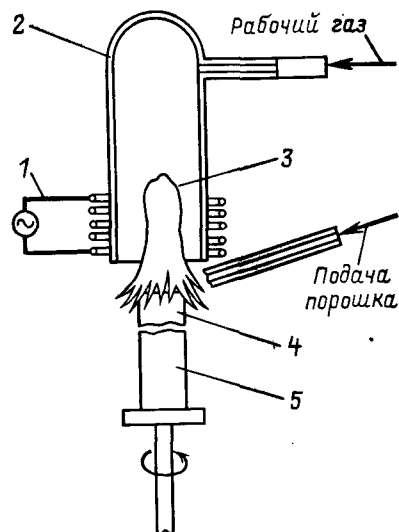


Рис. 9.4. Плазмотрон для получения оптического стекла [109]:

1 - ВЧ-генератор и индуктор; 2 - кварцевый стакан; 3 - факел плазмы; 4 - буля; 5 - вращающаяся подставка

до 500 °С, дальнейшее охлаждение проводилось на воздухе. Термообработанный порошок еще раз осторожно дробили в пластиковом мешке и через сито с размером отверстий 0,84 мм просеивали на другое сито с отверстиями 0,15 мм. Для плазменного производства стекла использовался порошок, собранный последним ситом.

Двухступенчатая термообработка имеет следующее достоинство. На первой ступени происходят образование окислов и удаление летучих примесей, стеклообразующий материал получается здесь главным образом в виде окислов. На второй ступени при температуре от 750 до 950 °С (для силикатных стекол) образуются частицы. Для лучших результатов плазменной плавки желательно иметь частицы определенного размера. Слишком большие частицы не успевают полностью расплавиться за время прохождения ими через поток плазмы. Слишком малые (меньше 0,15 мм) частицы испаряются.

Для производства борогерманиевосиликатного стекла приготавливался порошок с молярным содержанием SiO_2 - 85,6%; GeO_2 - 4,9%; B_2O_3 - 9,5%. Плазменной плавкой порошок переплавлялся в булю оптического стекла молярного состава: SiO_2 - 87,5%; GeO_2 - 4,3%; B_2O_3 - 8,2%. Стекло по существу не содержало пузырьков. Режим плазменной горелки: мощность ВЧ-генератора 35 кВт, расход кислорода 900 л/ч.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Восстановление алюминия из глинозема в дуговом разряде описано в [110]. Предварительно разогретые двухсантиметровые шарики из чистого малопористого глинозема вводились в верхнюю часть разрядного столба, горящего в узкой трубе из чистого плавленного кварца между вращающимся электродом и неподвижным кольцевым электродом. Скорость вращения электрода 600 об/мин, плазмообразующий газ - аргон, расход аргона - 12 л/мин, мощность в разряде 120 кВт, подача глинозема 23 г/с. Область горения разряда имела форму усеченного конуса высотой 33 см.

Ввод шариков глинозема осуществлялся тангенциально по двум трубкам. Шарики восстановленного алюминия падали в коллектор, заполненный кварцевым песком.

ПРОИЗВОДСТВО ЦЕМЕНТА

В производстве разнообразных сортов цемента, включая портландцемент, применяется плазменный реактор с вращающимся разрядом [111]. Реактор представляет собой плазменную пушку, в которой дуговой разряд горит в воронкообразном объеме между кольцевым анодом и катодом, вращающимся под небольшим углом вокруг вертикальной оси. Разряд имеет форму усеченного конуса с основанием на кольцевом аноде, ниже анода образуется огненный хвост, что приводит к устойчивому расширению плазмы. В конусе присутствует плазма двух типов: диффузионная фоновая плазма и быстро вращающаяся плазма дуги. В плазме происходят чрезвычайно быстрые физические и химические изменения.

Такой реактор можно использовать на обычных существующих цементных заводах для подвода дополнительной теплоты без загрязнения вращающейся печи недопустимыми твердыми веществами. Реактор быстро включается и выключается. По оценкам, применение реактора ведет к удешевлению производства цемента на 25% по сравнению с традиционными методами, при меньших стоимости завода и затратах энергии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Nasser, E. *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*, (New York: Wiley Interscience, 1971).
- 2 Sheer, C. "Arc Jets in a Science and Technology," *Vistas in Science* (1968).
- 3 Hollahan, J. R., and A. T. Bell. *Techniques and Applications of Plasma Chemistry* (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1974).
- 4 Gallo, C. F. "Corona—A Brief Status Report," *IEEE Trans. Ind. Appl.* IA-13(6):550-557 (1977).
- 5 Gallo, C. F., and G. S. Castle. "Parametric Study of Ozone Generation by Coronas," *IEEE Trans. Ind. Appl.* IA-14(1):84-86 (1978).
- 6 Murray, J. S., and J. R. Orr, Eds. *Ozone Chemistry and Technology: A Review of the Literature, 1961-1974* (The Franklin Institute Press, 1975).
- 7 Blausten, B. "Chemical Reactions in Electrical Discharges," American Chemical Society, Washington, D.C. (1969).
- 8 Irving, S. "A Dry Photoresist Removal Method," *Proc. Kodak Photoresist Seminar* (1968).
- 9 Tsuji, O., et al. "Preservation of the Plasma Ash Pattern of Biological Specimens by Subsequent Coating with a Plasma Polymerized Thin Film," *Murochem. J.* 22:229-235 (1977).
- 10 Stillwagon, J. E., and L. M. Butcher. "Electrostatic Treated Full in Coatings," *Laminations*, Part 2, *Modern Converter* (1971).
- 11 Dittmer, G. "Plasma Polymerization of Coatings in Vacuum," *Ind. Res Develop.* 169-183 (September 1978).
- 12 Dugdale, R. A., and J. P. Coad. "Sputter Ion Plating," on paper presented at the International Conference on Advances in Surface Coating Technology-London, 1976.
- 13 Smith, L., et al. "Glow Discharge Surface Treatment for Improved Cellular Adhesion," paper presented at Polymer Chemistry Div., 170th ACS National Meeting, Chicago, IL August 27, 1975.
- 14 Gillette, Hollahan and Carlson. *J. Vac. Sys. Technol.* 7:524 (1970).
- 15 Hollahan, J. R., and T. Weydeven. "Moisture Resistant and Anti-Reflection Optical Coatings Produced by Plasma Polymerization of Organic Compounds," *Proc. Soc. Optical Instrumentation Eng.*, Vol. 50 (1974).
- 16 Lilienfeld, P. "Coherent Ion Plasma Oscillations in a DC Corona Discharge in Rare Field Air," *IEEE Trans, Ind. Appl* IA-13(4):374-378 (1977).
- 17 Yasuda, H. "Plasma for Modification of Polymers," *J. Macromol. Sci. Chem.*, A10(3):383-420 (1976).
- 18 Bradley, A., and J. P. Hammes. *J. Electrochem Soc.* 110:15 (1963).
- 19 Bickerman, J. J. *J. Coll. Sci.* 6 (4): 349-359.
- 20 Hines, R. A. "An Investigation of the Chemical Changes Occurring on the Surface of Polyethylene During Treatment to Render the Surface Printable," 132nd National Meeting ACS, New York, September 8-13, 1957, *J. Am. Chem. Soc.* 17(2) (1958).
- 21 McKelvey, J. M. "Polymer Processing," in *Surface Phenomena*. (New York: John Wiley & Sonx. Inc., 1962).
- 22 McLaughlin, T. F. "Surface Characteristics of Polyolefin Films and their Influence on Printability," paper presented at 8th Annual meeting Flexographic Technical Association, 1966).
- 23 Yasuda, H., et al. "Some Aspects of Plasma Polymerization of Fluorine Containing Organic Compounds, *J. Polymer. Sci.*, Polymer Chemistry Edition, 15:2411-2425 (1977).
- 24 Stone, R. B., and J. R. Barrett, Jr. *Textile Bull.* 88:65 (1962).
- 25 Goring, D. A. I. *Pulp Paper Mag (Canada)* 68:T-372, (1967).
- 26 Kim, C. Y., et al. *J. Polymer Sci. C* 30: 533 (1970).
- 27 Green, R. W. *TAPPI* 48(9):80A, (1965).
- 28 Thoresen, W. J. *Textile Res. J.* 41:331 (1971).
- 29 Brown, P. F., and J. W. Swanson. *TAPPI* 54 (12):2013, (1971).
- 30 Pavlath, et al. *Appl Polymer Symp.*, Part II, 18:1371 (1971).
- 31 Byrene, G.A., et al. *J. Soc. Dyers Col* 113 (1972).
- 32 Hall, J. R., C. A. L. Westerdahl and M. J. Bodnar. "Activated Gas Plasma Surface Treatment of Polymers for Adhesive Bonding, Part II," Picatinny Arsenal Technical Report 4001, *J. Appl. Polymer Sci.* 13: 1085-2096 (1969).
- 33 Tibbitt, J. M., et al. "A Model for Kinetics of Plasma Polymerization, Mabromolecules," 10:647 (1977).
- 34 Smolinsky, G., et al. *Div. Org. Plastic. Chem. Preprints* 28(1):537 (1968).
- 35 Seegar, M., et al. "Analysis of Plasma Polymerized Hydrocarbons by Pyrolysis/Gas Chromatography," *J. Polymer Sci.* 15:1403-1411 (1977). Shuhet, J. L. *The Palsma State*, (New York: Academic Press, 1971).
- 36 Kronick, P. L., et al. *J. Polymer. Sci.* A1(7):767 (1969).
- 37 Weydeven, T. "Plasma Polymerized Coating for Polycarbonate; Single Layer, Abrasion Resistant, and Antireflection," *Appl. Optics.* 16(3): (1977).
- 38 Bell, A. T., et al. *J. Appl. Pol. Sci.* 19:1911 (1975).
- 39 Yasuda, H., et al. *J. Appl. Polymer. Sci.* 17:201 (1973).

- 40 Merkel, P. B. and D. R. Kearns. *Chem. Phys. Lett.*, 12(1):120-122, (1971).
- 41 Murray, R. W., and M. L. Kaplan. *J. Am. Chem. Soc.* 91(19):5358-5364 (1969).
- 42 Brennan, M. E. *Chem. Commun.* 956 (1970).
- 43 Stephenson, L. M., et al. *J. Am. Chem. Soc.* 95:3074 (1973).
- 44 Kahn, A. U. *Science* 168: 476-577 (1970).
- 45 Foner, S. N., and R. L. Hudson. "Metastable Oxygen Molecules Produced by Electrical Discharges," *J. Chem., Phys.* 25(3):601-602 (1956).
- 46 Corey, E. J., and W. C. Taylor. *J. Am. Chem. Soc.* 86:3881 (1964).
- 47 Matheson, I. B. C., and J. Lee. *Chem. Phys. Lett.* 7(4):475-476 (1970).
- 48 Snelling, D. R. *Chem. Phys. Lett.* 2(5):346-348 (1968).
- 49 Ranby, B., and J. F. Rabek. *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978).
- 50 Wiles, D. M. "Stabilization of Polymers against Singlet Oxygen," in Ranby and Rabek, *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*, B. Randy and J. F. Rabek, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978).
- 51 Wolters, E., Th. M., et al. "Improving Self-Adhesion of EPDM by Means of a Singlet Oxygen Reaction," in *Singlet Oxygen, Reactions with Organic Compounds and Polymers*, B. Randy and J. F. Rabek, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1978).
- 52 Gellerstedt, F., et al. "Singlet Oxygen Oxidation of Lignin Structures," in *Singlet Oxygen Reactions with Organic Compounds and Polymers* B. Randy and J. F. Rabek, Eds. (New York: John Wiley & Sons, Ind., 1978).
- 53 Wasserman, H. H. In: *Singlet Oxygen*, R. W. Murry, ed. (New York: Academic Press, 1978).
- 54 Kneip, T. J., M. Eisenbud, C. D. Strethlow and P. C. Freudenthal. "Airborne Particulates in New York City," *J. Air Poll. Control. Assoc.* 20(3):144-149 (1970).
- 55 Goldberger, W. M. "Trends in High-Temperature Chemical Processing," Part 1, *Chem. Eng.* 173-178 (March 14, 1966).
- 56 Bonet, C. "Thermal Plasma Processing," *Chem. Eng. Prog.* 72(12): 63-69 (1976).
- 57 Fey, M. G. "Electric Arc (Plasma) Heaters for the Process Industries," *Ind. Heat.* 2-8 (June 1976).
- 58 O'Brien, R. L. "Plasma Arc Metal Working Procedures," American Welding Society, New York (1967).
- 59 Bhat, G. K. "New Developments in Plasma Arc Melting," *J. Vac. Sci. Technol.* 9(6):1344-1350 (1972).
- 60 "National Space Administration Technical Report," NASA TM-77848 (1965).
- 61 Stokes, C. S. "Chemical Reactions with the Plasma Jet," *Chem. Eng.* 190-196 (April 12, 1965).
- 62 Stokes, C. S. "Chemistry in High Temperature Plasma Jets," *Adv. Chem. Series* 80:390-400 (1965).
- 63 Rykalin, N. N. "Plasma Engineering in Metallurgy and Inorganic Materials Technology," *Pure Appl. Chem.* 4B:179-194 (1976).
- 64 Goldberger, W. M. "An Evaluation of High Temperature Chemical Technology," *Brit. Chem. Eng.* 8(9):610-615 (1963).
- 65 Gold, R. G., W. R. Sandall, P. G. Cheplick and D. R. MacRae. "Plasma Reduction of Iron Oxide with Hydrogen and Natural Gas at 100 kw and One Megawatt," in *Metal-Slag-Gas Reactions and Processes*, Z. A. Fozoulis and W. W. Smeltzer, Eds., The Electrochemical Society, Inc. (1975).
- 56 Stokes, C. S., J. A. Cahill, J. J. Correa and A. V. Grosse. "Plasma Jet Chemistry," Final Report AFOSR-62-196, AD625591, Research Institute Temple University (1964).
- 67 Gilles, H. L., and C. W. Clump. "Reduction of Iron Ore with Hydrogen in A Direct Current Plasma Jet," *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop.* 9 (1970).
- 68 MacRae, D. R., R. G. Gold, C. D. Thompson and W. R. Sandall. "Ferro-vanadium Production by Plasma Carbothermic Reduction of Vanadium Oxide," paper presented at the 34th Electric Furnace Conference, Iron and Steel Society of AIMS, St. Louis, MO, December 9, 1976.
- 69 Fey, M. G., and G. A. Kemeny. "Method of Direct Ore Reduction Using a Short Gap Arc Heater," U.S. Patent 3,765,870 (December 15, 1971).
- 70 Wilks, P. H. "Arc-Plasma Dissociation of Zircon," *Chem. Eng.* (1975).
- 71 Huska, P., and C. W. Clump. "Decomposition of Molybdenum Disulfide in an Induction-Coupled Argon Plasma," *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop.* 6 (April 1967).
- 72 Gauvin, W. H. Private communication (1979).
- 73 Kubanek, G. R., Munz, R. J., and Gauvin, W. H. "Plasma Decompositon of Molybdenum Disulphide—A Progress Report," Noranda Research Center, Pointe Clare, Quebec, Canada (1977).
- 74 Sayce, I. G. "Plasma Processes in Extractive Metallurgy," *Adv. Extract. Metall. Refin.* Paper 27 (October 1971).
- 75 Fey, M. G., C. B. Wolf and F. J. Harvey. "Magnetite Spheroidization Using an A.C. Arc Heater," International Round Table, Transport Phenomena in Thermal Plasmas. Odiello. France (1975).

- 76 Lachner, W., H. Fielder and F. Muller. "Results with Plasma Torch Furnaces for Melting High Quality Steels from High Alloy Scrap," *Proc. 4th Int. Vac. Met. conf.*, Tokyo (1973), pp. 149-150.
- 77 Death, F. S., and J. A. Morcio. "Method of Contacting Slag With A Reducing Arc Atmosphere to Reduce the Metal Oxides Contained Therein," U.S. Patent 3,347,766 (October 1, 1968).
- 78 Tischendorf, J. DDR Patent 33,152 (1964).
- 79 DeCorso, S. M., and A. M. Bruning. Canadian Patent 852,131 (September 16, 1967).
- 80 Soc. Anon. Cockerill-Ougree, Liege. "Process For the Hot Direct Reduction of Ores." Netherland patent 6.605.535 (April 25, 1966).
- 81 IRSD. "Electrometallurgical Reduction of Minerals in an Electric Furnace," French Patent 1,452,850 (August 4, 1965).
- 82 Tylko, J. K. "High Temperature Treatment of Materials," U.S. Patent 3,783,167 (February 14, 1972).
- 83 Fey, M. G., and G. A. Kemeny. "Method of Direct Ore Reduction Using a Short Gap Arc Heater," U.S. Patent 3,765,870 (December 15, 1971).
- 84 Clump, C. W., D. Kwasnoski, D. R. MacRae and C. D. Thompson. "A Study of High-Temperature Methane Reforming," *Ind. Eng. Chem. Proc. Design Develop.* 14, (October 1975).
- 85 MacRae, D. R. "Method of Reducing Iron Oxide," U.S. Patent 3,993,473 (November 23, 1976).
- 86 Finneran, J. A., et al. "High-Grade Reducing Gas for Metallurgical Applications," *Trans. A.I.M.E. Ironmaking Conf.* (1971).
- 87 Sayce, I. G., and B. Selton. "Special Ceramics," *Brit. Res. Assoc.* 5:157 (1972).
- 88 Everest, D. A., et al. "Preparation of Ultrafine Silica Powders by Evaporation Using a Thermal Plasma," Symposium of Electrochemical Engineering, Institution of Chemical Engineers, London (1971).
- 89 Hamblyn, S. M. L., et al. "The Industrial Applications of Plasma Technology for the Production of Fumed Silica," paper presented at the Symposium of the American Chemical Society on the Commercial Application of Plasma, Atlantic City, NJ, 1974.
- 90 Yerouchalmi, D., et al. *High Temp., High Pres.* 3:271 (1971).
- 91 Bonet, C., et al. "Metallurgie Extractive du tungstene dans un four a plasma," paper presented at the Symposium International de Chimie des Plasmas, Universite de Limoges, July, 1977.
- 92 Barrett, M. F., et al. *Trans. Inst. Min. Metall.* 84(829)-C231 (1975).
- 93 Howie, F. H., and I. G. Sayce. *Rev. Int. Htes Temp. et Refract.* 11:169 (1974).
- 94 Schoumaker, H. R. P. "Four 'a Plasma Triphase'," Publication Electrotherm, Communication au C.B.E.E., Reunion du 30 mars (1971)
- 95 Stokes, C. S., and J. A. Cahill. "Plasma Jet Chemistry," The Research Institute of Temple University, Philadelphia, PA (1965).
- 96 Biggustaff, G. E., W. R. Golliher, R. L. Harris and W. R. Rossmassler. "Plasma Torch Production of Elemental Boron," Report No. KY-453, Union Carbide Corporation, Paducah, KY (1964).
- 97 Grosse, A. V., and C. S. Stokes. Germantown Laboratories, Inc., Philadelphia, PA, U.S. Patent No. 3,666,408 (May 30, 1972).
- 98 Grosse, A. V., H. W. Leutner and C. S. Stokes. First Annual Report (Plasma Jet Chemistry), Temple University, Philadelphia, PA (December 1961).
- 99 Nicholson, R., and K. Littlewood. *Nature* 236:397 (1972).
- 100 Reed, T. B. "Advances in High Temperature Chemistry," L. Eyring, Ed. (New York: Academic Press, Inc., 1977). p. 305.
- 101 Baddour, R. F., and J. M. Iwasyk. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 1:169 (1962).
- 102 Baddour, R. F., and J. L. Blanchet. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 3:258 (1964).
- 103 Anderson, J. E., and L. K. Case. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 1:161 (1962).
- 104 Clark, J. T., and B. R. Fox. *J. Chem. Phys.* 46:827 (1967).
- 105 Baddour, R. F., and B. R. Branfin. *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.* 4:162 (1965).
- 106 Stokes, C. S., and J. J. Correa. Final Report for Glidden Co., Research Institute, Temple University, Philadelphia, PA (December 1964).
- 107 Nassau, K., and J. W. Shiever. *Ceramic Bull.* 54:1004 (1975).
- 108 Babbitt, R. W. "Arc Plasma Fabrication of Ferrite-Dielectric Composites," *Ceramic Bull.* 55(6):566 (1976).
- 109 Fleming, J. W., R. E. Jaeger and T. J. Miller. Bell Telephone Laboratories, Murray hill, NJ, U.S. Patent No. 3,954,431 (May 4, 1976).
- 110 Tylko, J. K. U.S. Patent No. 3,932,171 (January 13, 1976).
- 111 Tylko, J. K. *Tech. Transf.* 6(52) (1977).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к русскому изданию	3
Глава 1. Основные понятия о коронном разряде и область его применения . . .	5
Коронный разряд	5
Основные характеристики газового разряда	7
Описание физических явлений в коронном разряде	11
Математическое описание коэффициента ионизации в коронном разряде	13
Схема устройства для создания плазмы	17
Области применения плазмы	18
Глава 2. Воздействие низкотемпературной плазмы газового разряда на поверхность полимеров	29
Введение	29
Обработка органических полимеров неплатинообразующей плазмой	30
Плазменная полимеризация	46
Глава 3. Органический синтез посредством воздействия молекулярного кислорода в синглетном состоянии	53
Введение	53
Свойства молекулярного кислорода в синглетном состоянии	54
Методы получения кислорода в синглетном состоянии	55
Реакции кислорода в синглетном состоянии с органическими веществами	58
Роль кислорода в синглетном состоянии в разрушении полимера	59
Улучшение самоадгезии синтетических резиновых шин при их взаимодействии с кислородом в синглетном состоянии	62
Реакции кислорода в синглетном состоянии, используемые при производстве бумаги и пулпы	63
Потенциальные возможности применения кислорода в синглетном состоянии	64
Глава 4. Исследования по применению плазмы в органическом синтезе	64
Введение	64
Перспективы использования плазмы	67
Глава 5. Газоразрядная плазма. Основные процессы и области применения . . .	69
Введение	70
Электродуговые плазменные устройства и их конструктивные особенности	72
Глава 6. Экстрактивная металлургия	78
Плазменное восстановление окислов железа водородом и метаном	78
Восстановление окиси железа в гелиевой плазме	80
Восстановление железной руды в плазме дуги постоянного тока в присутствии водорода	81
Получение феррованадия плазменным восстановлением окиси ванадия	82
Получение феррохрома восстановлением в плазме	86
Диссоциация циркония в плазме	89
Получение молибдена в плазме	90

Разложение сульфида молибдена в плазме	92
Сфероидизация магнетита	95
Плазменные печи для выплавки высококачественных сталей из высоколегированного металлолома	100
Плазменные процессы с использованием железа	101
Высокотемпературный риформинг метана	102
Технология и дуговые печи для плазменного переплава, используемые в экстрактивной металлургии	109
Анализ применений высокотемпературной плазмы	111
Глава 7. Неорганическая химия	113
Глава 8. Органический синтез в плазме	120
Приготовление дициана, синильной кислоты и ацетилена	122
Пиролиз каменного угля в плазме	125
Реакции углерода с фтором	127
Терпеновые реакции в плазменной струе	128
Глава 9. Некоторые другие применения плазмы	130
Приготовление в плазме плавленной двуокиси кремния высокой чистоты	130
Производство в плазме феррито-диэлектрических композиций	132
Изготовление оптических стекол в плазме	133
Восстановление окиси алюминия	134
Производство цемента	135
Список литературы	136