

等离子体化学

唐福林

(中国科学院力学研究所)

随着科学技术的迅猛发展,出现了越来越多的新兴学科,等离子体化学就是其中之一。顾名思义,等离子体化学反应是在等离子体中进行的,它和经典化学反应的不同之处就在于参与化学反应的反应物不是原子,而是在0.1 毛至一个大气压的气压范围内,以电子、离子、激发态的原子或高能电子的状态,即通常所谓的等离子态来参与反应的。

那末,什么叫等离子体呢?人们一提起等离子体很自然就会联想起耀眼的弧光,炽热的气流。像我们日常见到的电焊,它就是在空气中进行弧光放电后,由于电流的欧姆加热,使气体达到很高温度,从而有一部分气体电离。这种温度为2000—50000°K,低于或接近一个大气压,一般处于热力学平衡状态的部分电离气体,通常就叫做低温等离子体,又叫做热等离子体。但除此之外,还有一种非热力学平衡的,即所谓的冷等离子体,如在低气压下进行辉光放电所产生的部分电离气体就是。这种等离子体的气体、离子温度不高,一般只有200—300°C或更低,但电子的能量很高。

由于这两种等离子体的性质不同,使在其中能进行的化学反应也截然不同,如果说冷等离子体在等离子体化学反应过程中提供了离子—分子相互作用的离子以及高能的电子,那末热等离子体还是一个高温的高温热源和一个高功率的辐射源。但不管是“冷”等离子体还是“热”等离子体,他们都具有一般反应气体所不具备的特性,因此,等离子体化学过程和传统的化学过程有很大的不同:

1. 反应速率快(10^{-3} — 10^{-6} 秒),产量大,且技术经济指标高。因此,它为化工设备的小型化创造了有利条件。

2. 反应不可逆。特别当反应产物为固态或液态时,一定要采取特殊措施——淬火,将它在骤冷的条件下固定下来。随着淬火时刻选取的先后,淬火速率的不同,所得产物的成份、产量都有很大的差异。产物的规格也大有区别。例如,采用不同的淬火速度,可得到小至0.05 μ 的超细粉末,也可得到丝,甚至棒。

3. 由于反应是在电离状态下进行的,因此往往能进行一些在常规条件下不能进行的化学反应,从而获得一些新的化工流程或产生一些新的化合物,对综合矿、贫矿等的处理提供了可能。

4. 由于反应进行的气氛是可控制的,因此可获得纯的或超纯物质。

正是因为有这些特点,因此等离子体化学越来越引起人们的重视,其应用的范围也日益宽广。特别是近十年来,等离子体化学不仅在无机化学,而且在有机化学中也已成为一类不容忽视的过程。由上面的介绍可以看出,反应的进程,产物的成份、产量等都直接由等离子体的参数决定。因此,等离子体化学又是一门综合性非常强的学科,需要研究粒子间的相互碰撞、粒子的集体效应、热力学、化学反应动力学、流体力学以及它们间的相互作用。而且,在淬火

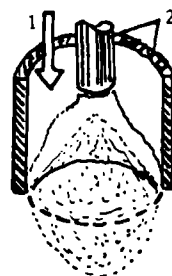


图1 有电极、散弧的高温等离子炬
1—燃料及空气混合物的引入处(为得到所需的电导率要加入一定易电离的元素);
2—电极

时更是有着非常强的传热和传质过程。

热等离子体化学反应装置一般由等离子体发生器、反应器、反应产物的淬火炉,三部分组成。它主要用于需要高温才能进行的化学反应:

1. 矿石的直接加工和富化。目前有很多外国公司正在对用等离子体直接处理矿石(包括有色金属矿)的技术进行大量研究,如美国的“Ionarc Smelters”公司经过试验后,已于1973年将一个年产超过450吨 ZrO_2 的工厂投入了生产。电能消耗为2.2度/公斤,大大低于一般方法(9.2度/公斤)。又如,澳大利亚的“Buka Mineral”公司和美国的“Tafa Division”公司正在进行硫镍矿直接分离成铁、镍和硫的研究。

2. 碳氢化合物、氟碳氢化合物、氯碳氢化合物的热解,如将碳氢化合物在氢、 CH_4 等离子体中热解。用等离子体热解甲烷所得 C_2H_2 的价格比一般热解过程低20—30%;而用等离子体热解原油所得 C_2H_2 的价格仅为一般方法的一半。

3. 氯化物、氧化物等的直接还原。如将 $TiCl_4$ 在氢等离子体中还原成粉末状的Ti;将 $SiCl_4$ 在氢等离子体中直接还原成高纯度的Si。

4. 各种金属氮化物(如Ti, Zr, Al, W, B, Mg的氮化物)和金属碳化物(如U, Ca, W, Ti的碳化物)的产生。在氢等离子体中加入 N_2 或 NH_3 使 $TiCl_4$ 还原成 TiN 。这类金属氮化物或碳化物通常具有高温耐熔性、化学稳定性、高硬度、低导电率、超导性,以及其它重要的技术性能。因此,在冶金、动力、机械制造、无线电制造等工业中占有非常重要的地位。

5. 一些耐熔的合金的产生。如 $ZrBe_2(1930^\circ C)$, $NbBe_2(1580^\circ C)$ 等。

6. 超细末的粉末的产生,如 0.05μ 的 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 。

除上述外,还有一类等离子体化学反应是在非平衡的等离子体中进行的,见图3。将金属或合金工件,在0.1—10托下,表面温度为200—350℃,在气体辉光放电中放置10分—20小时,可以进行表面处理(厚度为1—10微米),如渗氮、渗铝等。

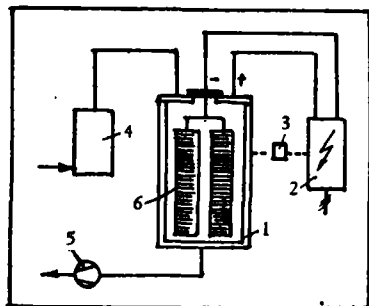


图3 辉光放电中的金属表面处理装置
1—真空室; 2—电源; 3—工况调节系统; 4—供气系统;
5—真空泵; 6—加工工件。

它在有机化学中也有非常广泛的应用:

1. 改善聚合物表面的润湿性。将高分子聚合物置于含氧的非热力学平衡等离子体中,使诸如 $-C=O$, OOH , OH 等渗入聚合物的表面,从而改善表面润湿性,增加染色能力。一般反应时间只要几秒钟,而在传统的方法中则需几个小时。

2. 改变聚合物的渗透性。将高分子聚合物置于含氮或氢的非热力学平衡的等离子体中,可使表面的分子量增加;而置于含氧等离子体中,则可使表面的分子量减少,从而改变聚合物的渗透性。

3. 改变天然聚合物纤维间,以及和其它物质间的粘合力。若将纤维板在含氧的等离子体中处理5分钟后,其强度由11

公斤/厘米²提高至80公斤/厘米²;而其与聚乙烯膜的粘合力,在氧等离子体中处理后,能提高5—7倍;在氮等离子体中处理后,可提高15倍。

4. 降低天然纤维的收缩性。天然纤维的收缩性是它在加工中的一个严重问题,但经等离子体处理后,其收缩性可大大减少。如羊毛纤维在 $>80^\circ C$ 的空气中的电晕放电中,经电子轰击后,收缩性

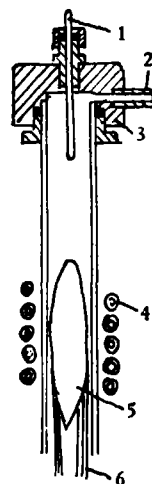


图2 高频等离子炬简图

- 1—石墨棒(用于点燃)
- 2—气体入口
- 3—压紧螺母
- 4—感应线圈
- 5—发亮的等离子体
- 6—等离子体射流

可大大降低;同样也可改善棉花纤维的可染性。

5. 有机高分子聚合物的合成。用等离子体化学方法生产聚合薄膜,与别的方法相比,首先,它可以合成各种不同的聚合物;其次,改变气体成分可得到成分不同的薄膜。如果用多孔物质作基底,在其上沉淀聚合物薄膜,就能得到各种半透膜,可用来分离混合气体,如 H_2/CH_4 。

6. 化学物理分析用样品的处理。在冷等离子体中将样品处理后,可氧化其中的有机物、蛋白质或聚合物,去除样品中的有机成分,留下无机成分,提高无机物的浓度,恢复其表面的光学性能;或者使样品气化,供气体色谱仪或质谱仪分析用。

最近,还提出了用等离子体电解直接炼钨。

随着科学的发展,等离子体化学在国民经济中,在科技舞台上也扮演着越益重要的角色,特别在一些超细、超纯物质的生产中更有其独到之处。例如,半导体材料外延技术中,很重要的一环就是半导体材料基底的抛光,研磨材料是很关键的。用等离子体化学反应产生的 $0.05-1.0\mu$ 的各种研磨材料,如 TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 等,不仅有一般研磨材料金钢砂的机械作用,还能和被研磨材料产生化学作用,因此在半导体元件生产中占有非常重要的地位。

等离子体化学是一门综合性很强的交叉学科,除物理、化学之外,还需要很多磁流体力学知识来了解等离子体中的速度场、温度场、传热、传质等一系列流体力学参数和过程。例如,用 $TiCl_4$ 作原料在氧等离子体中生成 TiO_2 粉末,通常要求的粒度在 0.3μ 左右,而能否做到这一点,就与氧等离子体中温度场的均匀度、它的流动速度、生成物 TiO_2 在高温等离子体区域的停留时间及其与周围介质的传热等有关。这些流体力学参数又与等离子体中的电磁现象、欧姆加热、等离子体本身的物理参数,以及外电路特性耦合在一起。至于等离子体喷枪寿命的长短、工作的可靠程度,更是与等离子体的传热、辐射,等离子体与固壁的相互作用,喷枪本身的热防护方式(水冷、气冷)直接有关。因此,不管设计直流、工频电弧发生器,还是设计高频感应等离子炬,都离不开磁流体力学知识。特别对于近大气压下的等离子体,国内外近年来大量的实验和理论研究都表明,将等离子体作为导电的连续介质来处理,也就是采用磁流体力学方式是完全可行的。计算结果与实验数据一般都符合得比较好。所以,为了缩短实验周期,节约实验经费,近来在国外实验模拟计算已越来越引起人们的重视。低气压放电产生冷等离子体是一种非平衡过程,其中的机理也研究得不多,因此更需要我们力学工作者一起参加探讨。

(上接第 19 页)

利用化石燃料的动力装置(包括内燃、外燃)的两种目标函数间联系为

$$\eta_e = \eta_i(H_{un}/E) \quad (8-19)$$

其间只相差一个常数 (H_{un}/E) , 所以它们对一切工作过程参数(分析对象)的变化关系总是一致的。因而用焓法分析,其结果总是同焓法的结果一致。有人曾经以此来否定焓法,但由上可知,这是片面的。

参 考 文 献

- [1] Reistad, G. M., Available energy conversion and utilization in the united states, *Trans. ASME, Series A, J. of Eng. for Power*, 7(1975).
- [2] 吴仲华, 燃气的热力性质表(1959).
- [3] Szargut, J., Styryska, T., Angenäherte bestimmung der exergie von brennstoffen. *BWK*, 12(1964).
- [4] Traupel, W., 往复式发动机与涡轮机在内燃机工程上的比较, 第四届国际内燃机会议论文集, 中译本(1957).
- [5] Wang Shou-Tai, Die Anwendung des Exergiebegriffes auf den Dampfkraftprozess mit Regenerativer Speisewasservorwärmung, *Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Verkehrswesen, Dresden* (1958/59), 3.