

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران
پردیس علوم
دانشکده فیزیک

بهینه‌سازی پلاسمای پالسی به منظور تولید هیدروژن وهیدروکربن‌ها

از متان با پیش‌یونش جرقه

نگارش: سمیه رضائی

استاد راهنما: دکتر عظاملک قربان‌زاده

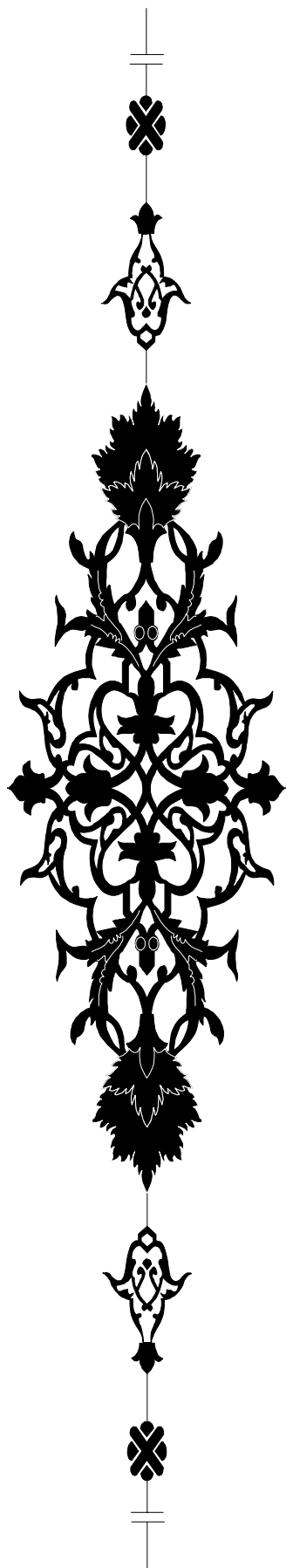
استاد مشاور: دکتر مجتبی (فرزین) آقامیر

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در

رشته فیزیک اتمی مولکولی

تابستان ۱۳۸۷



تقدیم به شاهیت غزل نامی زندگی ام، تفسیر حکیمانہی صداقت، حماسہ ساز شجاعت

پدرم

و پیشکش به تندیس زیبای عشق و مکتب دار عرصہی ہنرمندی و قدسی ترین موجود

خانگی باباہای افلاکی

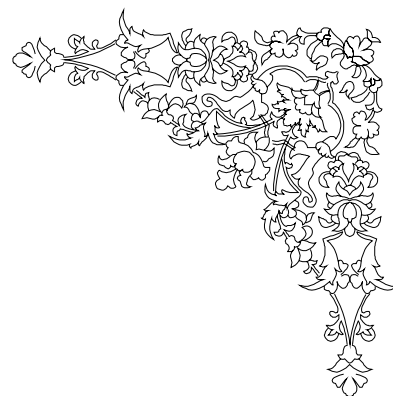
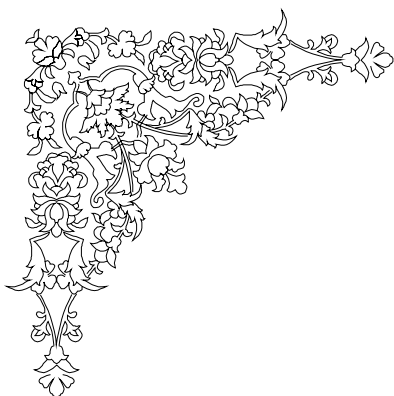
مادرم

چکیده

در این تحقیق تبدیل مخلوط گازهای متان و دی اکسید کربن، با استفاده از تخلیه تابشی پالسی در فشار و دمای محیط به کمک پیش یونش جرقه، به محصولات با ارزش مورد آزمایش و بررسی قرار گرفت. سهم اصلی محصولات تولید شده را گاز سنترو هیدرو کربن های C_2 تشکیل می دهند و در این میان استیلن بیشترین کمزینش پذیر را دارد. در این تحقیق تأثیر ولتاژ نرخ تکرار و نسبت متان و دی اکسید کربن در خوراک ورودی به راکتور بر روی تبدیل، راندمان انرژی و بازده تولید سوخت (هیدروژن) و کمزینش پذیر محصولات مورد مطالعه قرار گرفت. بازده تولید سوخت و بازده انرژی (شیمیایی) به بیش از ۶۰٪ رسید. این در حالی است که میزان تبدیل در این نوع پلاسمای سرد بالا و بالغ بر ۵۰٪ می باشد.

کلمات کلیدی

گاز سنترو، هیدروژن، پلاسمای پالسی، تبدیلات گازی



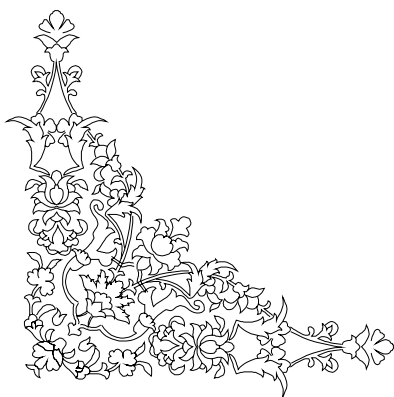
تقدیر و شکر

بر خود لازم می‌دانم از استاد بزرگوار و محترم خود، جناب آقای دکتر عطا ملک قربان زاده که در تمامی مراحل با
سعه صدر و نهایت لطف، بنده را از تجربیات راه‌گشا و ارزنده‌ی خود بهره‌مند کردند، تقدیر و شکر نمایم.

هم‌چنین از سرکار خانم راحله لطفعلی پور به خاطر همکاری‌ها و مساعدت ایشان سپاسگزارم.

به امید آن‌که بتوانم در پناه باری تعالی از دانش و تجربه‌ی این عزیزان سودمندانده استفاده کنم، از درگاه ایزدمنان

سلامتی و توفیق روزافزون این بزرگواران را خواستارم.



فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: بررسی خواص پلاسما و تخلیه الکتریکی

۱-۱- مقدمه.....	۵
۲-۱- پلاسمای تعادلی.....	۵
۳-۱- پلاسمای غیر تعادلی.....	۶
۴-۱- انواع واکنش‌های شیمیایی در پلاسما.....	۶
۵-۱- مکانیزم‌های شکست تاونسند و آبشارهای.....	۷
۱-۵-۱- مکانیزم تاونسند.....	۸
۲-۵-۱- تعیین ضرائب α و γ	۱۲
۳-۵-۱- زمان تأخیر برای شکست.....	۱۶
۶-۱- مکانیزم آبشاره.....	۱۷
۷-۱- مشخصه‌ی ولتاژ-جریان در فرآیند تخلیه.....	۲۱
۸-۱- شکست در میدان‌های غیر یکنواخت.....	۲۳
۹-۱- پیش‌یونش.....	۲۴

فصل دوم: پلاسما و تبدیل متان

۱-۲- مقدمه.....	۲۸
۲-۲- تخلیه الکتریکی کرونا.....	۳۰
۳-۲- تخلیه با مانع دی الکتریک (DBD).....	۳۱
۴-۲- تخلیه الکتریکی تابان.....	۳۳
۱-۴-۲- تابان پیوسته.....	۳۳
۲-۴-۲- تابان پالسی.....	۳۵
۵-۲- تخلیه الکتریکی شناور.....	۳۶
۶-۲- تخلیه‌ی رادیوفرکانسی (Rf).....	۳۸
۷-۲- تخلیه میکروموج (MW).....	۳۹
۸-۲- روش‌های تبدیل متان.....	۴۰
۱-۸-۲- مقدمه.....	۴۰
۹-۲- تبدیل مستقیم متان.....	۴۱
۱۰-۲- تبدیل غیرمستقیم متان.....	۴۲
۱۱-۲- گاز سنتز.....	۴۳
۱-۱۱-۲- مقدمه.....	۴۳

۴۳	۲-۱۱-۲- موارد مصرف گاز سنتز
۴۴	۲-۱۱-۳- روش‌های تولید گاز سنتز
۴۶	۲-۱۲- راکتورهای پلاسمای غیرتعادلی
۴۷	۲-۱۳- نتایج بدست آمده از تبدیل متان در راکتورهای پلاسمایی:
۵۳	۲-۱۴- مقایسه شیوه‌های مختلف تبدیل متان به روش پلاسما

فصل سوم: پلاسما و تبدیل متان

۶۱	۳-۱- مقدمه
۶۲	۳-۲- راکتور
۶۳	۳-۳- منبع تغذیه
۶۳	۳-۴- سیستم پالسی با خصوصیات شارژ تشدیدي
۶۵	۳-۵- تائراترون
۶۶	۳-۶- تریگر
۶۶	۳-۷- اسپیلوسکوپ
۶۷	۳-۸- فلومتر
۶۸	۳-۹- سیستم آنالیز گاز
۶۸	۳-۹-۱- GC
۶۹	۳-۹-۲- آشکارساز TCD

فصل چهارم: آزمایشات و نتایج

۷۱	۴-۱- مقدمه
۷۱	۴-۲- نحوه‌ی محاسبه‌ی پارامترهای آزمایش
۷۱	۴-۲-۱- محاسبه تعداد مول‌ها
۷۲	۴-۲-۲- درصد تبدیل متان و دی‌اکسیدکربن
۷۳	۴-۲-۳- درصد گزینش پذیری محصولات
۷۳	۴-۲-۴- بازده انرژی شیمیایی
۷۵	۴-۲-۵- بازده سوخت (هیدروژن)
۷۵	۴-۳- نتایج
۷۵	۴-۳-۱- اثر تغییر ولتاژ
۷۷	۴-۳-۲- اثر تغییر فرکانس
۸۰	۴-۳-۳- اثر تغییر نسبت مولی
۸۶	نتیجه گیری
۸۸	مراجع

فهرست جداول

جدول ۱-۱: برخی از واکنش‌های شیمیایی در پلاسما..... ۷

جدول ۱-۲: پارامترهای عددی A و B برای محاسبه ضریب تاونسند α ۱۳

جدول ۱-۳: میدان الکتریکی شکست برای گازهای مختلف..... ۱۶

جدول ۲-۱: پارامترهای تخلیه کرونا..... ۳۱

جدول ۲-۲: پارامترهای تخلیه DBD..... ۳۲

جدول ۲-۳: پارامترهای تخلیه تابشی پالسی..... ۳۶

جدول ۲-۴: پارامترهای تخلیه شناور..... ۳۸

جدول ۲-۵: پارامترهای تخلیه میکروموج..... ۳۹

جدول ۲-۶: مقایسه‌ی شیوه‌های مختلف پلاسما جهت تبدیل متان و دی اکسیدکربن..... ۵۴

جدول ۲-۷: مقایسه پلاسمای پالسی تابان با بقیه انواع پلاسما..... ۵۷

جدول ۴-۱: فرمول عمومی و آنتالپی تشکیل محصولات در تبدیل متان..... ۷۴

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: شکست تاونسند در شکاف ۸
- شکل ۲-۱: منحنی جریان- ولتاژ در تخلیه تاونسند ۱۲
- شکل ۳-۱: منحنی ولتاژ شکست-pd (قانون پاشن) ۱۴
- شکل ۴-۱: نمایشگر تغییرات ولتاژ شکست شروع تخلیه برای گازهای مختلف بر حسب متغییر حاصلضربی فشار-فاصله ۱۵
- شکل ۵-۱: شکست با تابع ولتاژ پله‌ای ۱۷
- شکل ۶-۱: انحراف در میدان به دلیل بار فضایی ۱۸
- شکل ۷-۱: ایجاد بهمن‌های ثانویه توسط بهمن اولیه ۱۹
- شکل ۸-۱: مشخصه‌ی ولتاژ-جریان در فرآیند تخلیه ۲۱
- شکل ۹-۱: شکست آبشاره‌ای که به وسیله ی یک بهمن یگانه‌ی اولیه به وجود آمده است ۲۴
- الف) توزیع بار اولیه، ب) توزیع بار نهایی
- شکل ۱۰-۱: شکست آبشاره‌ای که به وسیله ی بهمن چند یگانه‌ی اولیه به وجود آمده است ۲۵
- الف) توزیع بار اولیه، ب) توزیع بار نهایی.
- شکل ۱-۲: نمایی از راکتورهای تخلیه کرونا، الف)سیم-استوانه ب) نقطه-صفحه ج) نقطه-نقطه ۳۰
- شکل ۲-۲: نمایی از راکتورهای تخلیه DBD ۳۱
- شکل ۳-۲: ساختار تخلیه تابان در فشار پایین ۳۳
- شکل ۴-۲: تصویری از یک تخلیه شناور ۳۷
- شکل ۵-۲: الف) و ب) جفت شدگی خازنی، ج) جفت شدگی القایی ۳۹
- شکل ۶-۲: نمایی از راکتور تخلیه میکروموج ۴۰
- شکل ۷-۲: نمایی از راکتور تورنادو ۵۳
- شکل ۸-۲: شبیه سازی نرخ تفکیک CO_2 بر حسب نرخ تحریک ۵۸
- شکل ۹-۲: شبیه سازی نرخ تفکیک CO_2 بر حسب پهنای پالس ۵۹
- شکل ۱-۳: دیاگرام آرایش آزمایشگاهی ۶۱
- شکل ۲-۳: نمای کلی راکتور تابان پالسی با پیش یونش جرقه ۶۲
- شکل ۳-۳: مدار تبدیل القاگر-خازن ۶۴
- شکل ۴-۳: تابراترون ۶۵
- شکل ۵-۳: تریگر ۶۶
- شکل ۶-۳: نمایی از اسپیلوسکوپ ۶۷
- شکل ۷-۳: فلومتر ۶۸
- شکل ۸-۳: گاز کروماتوگرافی ۶۹
- شکل ۹-۳: مدار به کار رفته در آشکارساز TCD ۶۹
- شکل ۱-۴: دیاگرامی از اسپیلوگراف های جریان و ولتاژ اعمالی به راکتور ۷۴
- شکل ۲-۴: نمودار درصد تبدیلات بر حسب تغییرات ولتاژ، فلوی کل ورودی 120 cc/min و $CO_2/CH_4=1$ ۷۶
- شکل ۳-۴: نمودار بازده انرژی بر حسب تغییرات ولتاژ با فلوی کل ورودی 120 cc/min و $CO_2/CH_4=1$ ۷۶

- شکل ۴-۴: نمودار گزینش پذیری محصولات بر حسب تغییرات ولتاژ در فرکانس ۲KHz و فلوی کل ورودی ۷۷
 $CO_2/CH_4=1$ و 120 cc/min
- شکل ۴-۵: نمودار درصد تبدیلات بر حسب تغییرات فرکانس در ولتاژ ۲۵KV و فلوی کل ورودی ۷۸
 $CO_2/CH_4=1$ و 120 cc/min
- شکل ۴-۶: نمودار بازده انرژی و انرژی ورودی بر حسب تغییرات فرکانس در ولتاژ ۲۵KV و فلوی کل ورودی ۷۸
 $CO_2/CH_4=1$ و 120 cc/min
- شکل ۴-۷: نمودار بازده سوخت بر حسب تغییرات فرکانس در ولتاژ ۲۵KV و فلوی کل ورودی ۷۹
 $CO_2/CH_4=1$ و 120 cc/min
- شکل ۴-۸: نمودار گزینش پذیری محصولات بر حسب تغییرات فرکانس در ولتاژ ۲۵KV و فلوی کل ورودی ۷۹
 $CO_2/CH_4=1$ و 120 cc/min
- شکل ۴-۹: نمودار درصد تبدیلات بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۰
 $f=2\text{KHz}, V=17\text{kv}:(d)$, $f=1\text{KHz}, V=17\text{kv}:(c)$, $f=2\text{KHz}, V=23\text{kv}:(b)$, $f=1\text{KHz}, V=23\text{kv}:(a)$. 120 cc/min
- شکل ۴-۱۰: نمودار بازده انرژی بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۱
 $f=2\text{KHz}, V=17\text{kv}:(d)$, $f=1\text{KHz}, V=17\text{kv}:(c)$, $f=2\text{KHz}, V=23\text{kv}:(b)$, $f=1\text{KHz}, V=23\text{kv}:(a)$. 120 cc/min
- شکل ۴-۱۱: نمودار بازده سوخت بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۲
 120 cc/min
- شکل ۴-۱۲: نمودار گزینش پذیری محصولات بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۳
 $f=2\text{KHz}, V=23\text{kv}:(d)$, $f=2\text{KHz}, V=23\text{kv}:(c)$, $f=1\text{KHz}, V=23\text{kv}:(b)$, $f=1\text{KHz}, V=23\text{kv}:(a)$. 120 cc/min
- شکل ۴-۱۳: نمودار گزینش پذیری محصولات بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۴
 $f=2\text{KHz}, V=17\text{kv}:(d)$, $f=2\text{KHz}, V=17\text{kv}:(c)$, $f=1\text{KHz}, V=17\text{kv}:(b)$, $f=1\text{KHz}, V=17\text{kv}:(a)$. 120 cc/min
- شکل ۴-۱۴: نمودار نسبت H_2/CO تولیدی بر حسب تغییرات فلو با فلوی کل ورودی ۸۵
 120 cc/min

مقدمه

امروزه تولید با بازده گاز سنتز بدلیل اینکه این گاز خوراک فرایند فیشر- تروپش^۱ برای تولید طیف وسیعی از مواد شیمیایی و بخصوص سوخت‌های مایع است، دارای اهمیت اساسی در مطالعات تبدیلات گازی است. از طرف دیگر، تولید هیدروژن از گاز طبیعی نیز که بیشترین مقدار ارزش گرمایی را در بین سوخت‌های متداول دارد و از لحاظ اکولوژیکی سوخت تمیزی محسوب می‌گردد، مورد توجه بسیار قرار گرفته است. هر چند که هنوز موانعی بر سر راه استفاده از این سوخت بعنوان نیروی محرکه وجود دارد، که ذخیره سازی موثر این گاز منفجر شونده از آن جمله است. به دلیل اینکه واکنش انتقال بخار آب^۲ توسط منوکسیدکربن که به تولید هیدروژن منجر می‌شود واکنشی گرمازا است، همه گاز سنتز را می‌توان معادل هیدروژن فرض کرد. مشکل اصلی در تبدیل گاز طبیعی که قسمت عمده آن گاز متان می‌باشد، پایداری بالای گاز متان در فرایندهای حرارتی است، در حالیکه محصولات فرآیند تبدیل خود ناپایدار هستند. به همین دلیل غالباً تاکنون تبدیل گاز طبیعی بصورت غیر مستقیم و از طریق تولید گاز سنتز در مقیاس صنعتی تحقق یافته است. گاز سنتز پس از تولید، خود در فرایند فیشر-تروپش به طیف وسیعی از سوخت‌های مایع و هیدروکربن‌ها تبدیل می‌گردد. بیش از ۶۰ درصد هزینه انرژی تولید این محصولات در مرحله تولید گاز سنتز از گاز طبیعی رقم می‌خورد. تولید گاز سنتز نیز تاکنون در فرایندهای بدون کاتالیست و در درجه حرارت‌های بالا تحقق یافته است که فرایندی بسیار انرژی‌بر است. بنابراین پیدا کردن شیوه‌های نوین برای جایگزینی شیوه متعارف تولید گاز سنتز مورد نیاز است.

در حال حاضر شیوهی صنعتی تولید گاز سنتز از مسیر اتوترمال، که همان واکنش اکسیداسیون و در حضور بخار آب است صورت می‌گیرد. در این فرایند درجه حرارت واکنش به حدود ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد بالغ می‌گردد.

یکی از شیوه‌های دیگر تولید گاز سنتز تبدیل متان در حضور دی‌اکسیدکربن می‌باشد. از آنجا که گاز دی-اکسید کربن در نتیجه سوخت‌های فسیلی بصورتی اجتناب ناپذیر تولید می‌گردد، بهره‌برداری از این گاز گلخانه‌ای به منظور تبدیل گاز گلخانه‌ای دیگر یعنی متان توجیه کاملاً اقتصادی دارد. در واقع تا زمانی که

1 -Fisher-Tropsh
2 -Water Shift

سوخته‌های فسیلی وجود دارند گاز دی‌اکسیدکربن نیز وجود خواهد داشت. ولی متأسفانه به دلیل گرماگیر بودن واکنش ریفرمینگ متان با دی‌اکسیدکربن، این واکنش به شیوه‌های متداول مقرون به صرفه نیست. یکی از خصوصیات ممتاز دی‌اکسیدکربن، آسان بودن تحریک ترازهای ارتعاشی آن در اثر برخوردهای الکترونی است. این در حالیست که، واهلش^۱ ترازهای ارتعاشی این مولکول نیز دیر اتفاق می‌افتد. این خصوصیت‌ها باعث شده‌اند تا شکست این مولکول در پلاسماهایی که درجه حرارت متوسط الکترونی آنها در بازه ۱-۳ eV قرار میگیرند، خیلی راحت‌تر از شیوه‌های معمول حرارتی صورت گیرد. در بازه ۱-۳ eV، تحریک ترازهای ارتعاشی خیلی بهتر صورت میگیرد [۱-۳]. یکی دیگر از کانال‌های شکست از طریق ترازهای الکترونیکی است ولی، برای تحریک ترازهای الکترونیکی، باید متوسط درجه حرارت الکترونی بالا و از حدود ۵ eV بیشتر باشد که حفظ این پلاسما انرژی‌بر است. در نتیجه بازده تبدیل از کانال ترازهای الکترونیکی، بسیار پایین است و از حدود چند درصد فراتر نمی‌رود. بیشتر تحقیقاتی که تاکنون در حوزه پلاسما صورت گرفته اند، شامل پلاسماهای کرونا^۲ و تخلیه الکتریکی با مانع دی‌الکتریک^۳ هستند که به دلیل دارا بودن متوسط انرژی الکترونی بالا از کانال ترازهای الکترونیکی برای شکستن مولکول استفاده کرده اند و بازده خیلی پایینی داشته اند [۴].

با توجه به این بحث پیدا است که پلاسماهای غیرتعادلی از نوع کرونا و DBD نمی‌توانند بازده بالای تبدیل داشته باشند، پس باید سراغ انواع دیگری از پلاسما رفت که در آنها انرژی متوسط الکترونی، برخلاف تصور اولیه محققان، پایین است و شرایط غیر تعادلی بزرگی را در جمعیت ترازهای ارتعاشی ایجاد می‌کنند. این دستاوردها تنها اخیراً و در تعداد معدودی از کارهای پلاسما تحقق یافته است [۴-۲] و انتظار می‌رود که بزودی مورد توجه گسترده قرار گیرند. همه این انواع پلاسما از تخلیه‌های الکتریکی با طول زمانی پالس در ابعاد چند ده نانو ثانیه استفاده می‌کنند. در کارهای اخیر انجام شده هم بصورت تجربی و هم تئوری نشان داده شده است که کوتاه بودن طول زمانی تحریک مولکولی نقشی اساسی در ایجاد جمعیت بالای ترازهای ارتعاشی دارد. اهمیت پر شدن ترازهای ارتعاشی با مثال زیر روشن می‌شود. در فرایند شکست-ترکیبی (تفکیک-اتصال) از نوع زیر:

1 -Relaxation

2 -Corona Discharge

3 - Dielectric-Barrier Discharge



در حالیکه مولکول BC از نقطه نظر ارتعاشی تحریک شده است، همان قانون آرنیوس صادق است با این تفاوت که انرژی اکتیواسیون E_a باندازه انرژی متوسط مدهای ارتعاشی E_V کاهش پیدا می کند.

$$K_R = K_0 E_V \exp[(aE_V - E_a)/KT_0]$$

که در آن K_R ثابت واکنش می باشد. ذره A به مولکول BC برخورد می کند و باعث شکستن آن می شود، بنابراین نرخ واکنش تا چندین مرتبه افزایش پیدا خواهد کرد. این مسئله با مشاهدات تجربی که بازده بالای ۴۰٪ نیز در آن گزارش شده است مطابقت دارد [۴۳].

در زمانهای کوتاه تر از زمان واهلش ارتعاشی مولکولی، که در ابعاد کسری از میکروثانیه است، مولکول فرصت برگشت به حالت پایه را ندارد و جمعیت ترازهای ارتعاشی آن سریعاً پر می شوند، و یا درجه حرارت ارتعاشی بسیار بزرگ می شود.

با این شرایط امید می رود تا سیستمهای پالسی بتوانند در مقیاس صنعتی شرایط را نسبت به سیستمهای متداول بهتر کنند. برای این کار لازم است تا با انتخاب نوع پلاسما، تعیین شرایط گازی، طرح راکتور مناسب و سایر عوامل دخیل بازده انرژی و گزینش پذیری محصولات بهبود یابند.

فصل اول

بررسی خواص پلاسما

وتخلیه الکتریکی

۱-۱- مقدمه

پلاسما به گاز یونیزه شده‌ای اطلاق می‌شود که همه یا بخش قابل توجهی از اتم‌های آن یک یا چند الکترون خود را از دست بدهند و به یون‌های مثبت تبدیل شوند. با توجه به دمای پلاسما می‌توان یک تقسیم بندی بسیار مهم را انجام داد. پلاسماهایی که به منظور تحقیقات در آزمایشگاه‌ها و یا حتی در صنعت به کار می‌روند پلاسماهای تعادلی و یا غیرتعادلی هستند. در زیر مختصراً شرایط عملکردی انواع پلاسما را بررسی می‌کنیم.

۱-۲- پلاسماهای تعادلی

در صورت وجود دو شرط اساسی یک پلاسما، پلاسماهای تعادلی نامیده می‌شود:

۱. بالا بودن دمای ذرات سنگین و یا پر انرژی بودن این ذرات به طوری که انرژی آنها بین 10^2 تا 10^6 الکترون‌ولت باشد.

۲. در این نوع پلاسما فشار بالا باشد.

بالا بودن فشار در پلاسما باعث افزایش تعداد برخوردها بین الکترون‌ها و ذرات سنگین می‌شود، در نتیجه وقتی که فشار سیستم به یک اتمسفر برسد، دو سیستم به تعادل می‌رسند و دمای الکترون‌ها با توده‌ی گاز برابر می‌شود. دمای گاز در چنین شرایطی می‌تواند به 20000K تا 30000K برسد. اگر فشار به میزان کافی بالا باشد و یا میدان الکتریکی ضعیف باشد، الکترون‌ها بین هر برخورد مسیر کمتری را طی می‌کنند در نتیجه انرژی سینتیکی توده گاز و الکترون‌ها برابر می‌شود. در این حالت پلاسماهای تعادلی خواهیم داشت. در بسیاری از مواقع فقط در دماهای بالا پلاسماهای تعادلی تشکیل می‌شود زیرا در دماهای بالا تعداد برخوردهای بین ذرات به قدری زیاد می‌شود که انرژی به طور مساوی بین ذرات تقسیم می‌شود.

به این نوع پلاسما، پلاسماهای حرارتی (گرم) نیز گفته می‌شود. این نوع پلاسما که مشخصه‌ی اصلی آن دمای بالا و درجه‌ی بالای یونیزاسیون است، در پلاسماهای اتفان می‌افتد که کاربرد شیمیایی کمتری دارند و بیشتر در فرآیندهای تکنولوژی پیشرفته برای ساخت قطعات ریز با مواد و خصوصیات آلی به کار می‌روند.

۱-۳- پلاسمای غیر تعادلی

در این نوع پلاسما درجه‌ی یونیزاسیون پایین می باشد یعنی تعداد ذرات باردار در محیط پلاسما نسبت به ذرات خنثی کمتر می باشد. از آنجا که ذرات باردار خصوصاً الکترون‌ها سبک‌تر هستند. تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی شتاب می گیرند و با برخورد با دیگر ذرات انرژی خود را به آنها منتقل می کنند و باعث تجزیه و یونیزه شدن آنها می شوند. حال اگر فشار کم باشد و میدان الکتریکی به میزان کافی قوی باشد، الکترون‌ها و قسمتی از یون‌ها انرژی سینتیکی بیشتری در بین برخوردها کسب می کنند و نسبت به ذرات خنثی که دارای حرکت تصادفی می باشند دارای متوسط انرژی بیشتری هستند که در این حالت پلاسما نمی تواند از لحاظ ترمودینامیکی به تعادل برسد، و پلاسمای غیر تعادلی خواهیم داشت. از آنجا که دمای توده گاز خیلی کمتر از دمای الکترون‌های پرانرژی و در حدود دمای محیط است به این نوع پلاسما، پلاسمای سرد^۱ نیز گفته می شود. برتری اصلی پلاسمای سرد به پلاسمای حرارتی در مواقعی است که بخواهیم فقط بخش اندکی از گاز یونیزه شود و توده گاز دست نخورده باقی بماند [۵]. ما نیز در این تحقیق از این نوع پلاسما استفاده کردیم.

۱-۴- انواع واکنش‌های شیمیایی در پلاسما

واکنش‌های شیمیایی که در راکتورهای پلاسما انجام می شوند را می توان به دو دسته‌ی واکنش‌های همگن و واکنش‌های ناهمگن تقسیم کرد. واکنش‌های همگن بین ذرات فاز گازی بر اثر برخوردهای غیر-الاستیک الکترون‌ها و ذرات سنگین تر رخ می دهد و واکنش‌های ناهمگن بین ذرات پلاسما و سطوح جامد غوطه ور در پلاسما و یا به طور کلی سطوح جامد در تماس با پلاسما انجام می شود. در اینجا ما به بررسی واکنش‌های همگن می پردازیم. مهمترین واکنش‌های شیمیایی که در حجم پلاسما انجام می شوند در جدول ۱-۱ آورده شده اند. علائم A, B مربوط به اتم‌ها و A_2 , B_2 مربوط به مولکول‌ها و e برای الکترون در نظر گرفته شده است. M یک ذره ناپایدار و ذرات دارای علائم مثبت و منفی، یون‌ها هستند. ذرات برانگیخته شده

^۱ -Cold Plasma

نیز با ستاره مشخص شده اند. در حالت پایدار اتلاف الکترون به واسطه ترکیب یا اتصال باید با فرآیند یونیزاسیون^۱ و تجزیه^۲ مولکولها که محصول باردار دارند در تعادل باشد [۵].

جدول ۱-۱: برخی از واکنش های شیمیایی در پلاسما

واکنش	برخورد
	یونش $e + A_2 \rightarrow A_2^+ + 2e$
	تجزیه $e + AB \rightarrow A + B + e$
	اتصال الکترون $e + AB \rightarrow A^- + B$
	تحریک و آسایش $e + A \rightarrow A^* \rightarrow A + hv$
	ترکیب مجدد $e + A^+ \rightarrow A + hv$
	انتقال الکترون $A + B \rightarrow A^1 + B$
	ترکیب اتم ها $B^* + A \rightarrow A^+ + B + e$
	پنینگ $A + BC + M \rightarrow ABC + M$

۱-۵- مکانیزم های شکست تاونسند و آبشاره ای [۷و۶]

با اعمال ولتاژ بین دو الکتروود که حاوی یک گاز دی الکتریک است پدیده های مختلفی اتفاق می افتد. وقتی ولتاژ اعمالی پایین است جریان کوچکی بین الکتروودها شارش می یابد. با افزایش ولتاژ، جریان به سرعت افزایش یافته و شکست اتفاق می افتد. در واقع شکست الکتریکی فرآیند پیچیده ای از تشکیل کانال های گازی رسانا می باشد و زمانی اتفاق می افتد که میدان الکتریکی از یک مقدار بحرانی بیشتر باشد. تحت شرایط مختلف دو نوع شکست به وجود می آید که در زیر آنها را بررسی می کنیم.

¹-Ionization

²-Dissociation

۱-۵-۱- مکانیزم تاونسند^۱

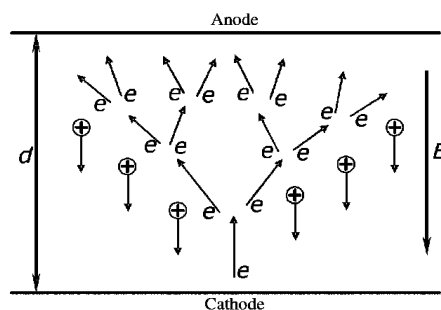
بیشترین تحقیقات در زمینه‌ی تخلیه گازها، کانال‌های جرقه و تشکیل جرقه در طی ۶۰ سال گذشته انجام شده است و یک توصیف کمی از فاز بهمن اولیه توسط تاونسند در سال ۱۹۱۴ ارائه شده است. بر اساس تئوری تاونسند یونیزاسیون نقش اصلی در تشکیل بهمن اولیه که در نهایت منجر به شکست در گاز می‌شود را دارد بهمن الکترونی تکثیر الکترون اولیه از کانال یونیزاسیون آبشار^۲ می‌باشد. یونیزاسیون فرآیند آزاد کردن یک الکترون از یک مولکول گازی و به طور همزمان تولید یک یون مثبت است و فرآیندهای مؤثر در آن شامل برخوردها، فتویونیزاسیون و یونیزاسیون ثانویه هستند که به صورت زیر تعریف می‌شوند:

• یونیزاسیون با برخورد

در این فرآیند یک الکترون آزاد با یک مولکول گازی خنثی برخورد کرده و باعث جدا شدن یک الکترون از آن و تولید یک یون مثبت می‌شود. فرآیند به صورت زیر است:



با اعمال میدان E بین دو الکترود موازی که در فاصله ی d قرار گرفته اند (شکل ۱-۱)، هر الکترون آزاد شده از کاتد بین برخوردهای متوالی با سایر مولکول‌های گازی در مسیرش به سمت آند شتاب می‌گیرد.



شکل ۱-۱: شکست تاونسند در شکاف

^۱- Townsend

^۲-Streamer

• فتویونیزاسیون^۱

هنگامی که مقدار انرژی فوتون تابشی جذب شده با یک اتم یا مولکول بیش از پتانسیل یونیزاسیون باشد پدیده‌ی فتویونیزاسیون اتفاق می‌افتد. این فرآیند ناشی از برهمکنش بین تابش و ماده است و به یکی از دو طریق زیر اتفاق می‌افتد.

۱. برانگیختگی اتم به تراز انرژی بالاتر

۲. جذب پیوسته تابش که موجب تجزیه مولکولی دو اتمی و یا یونیزاسیون مستقیم می‌شود. در این حالت یونیزاسیون وقتی اتفاق می‌افتد که:

$$\lambda \leq \frac{ch}{v_i} \quad (2-1)$$

λ طول موج نور فرودی و v_i انرژی یونیزاسیون اتم (eV) است. همچنین h و c به ترتیب ثابت پلانک و سرعت نور می‌باشند.

در بیشتر گازها تابش با طول موج کمتر از $1250^\circ A$ منجر به پدیده‌ی فتویونیزاسیون می‌شود.

• یونیزاسیون ثانویه^۲

بعد از اینکه تخلیه توسط برخورد یا فتویونیزاسیون ایجاد شد، یکی از راههای نگهدارنده‌ی تخلیه فرآیندهای یونیزاسیون ثانویه هستند که در طی آن الکترون‌های ثانویه به روش‌های زیر تولید می‌شوند.

۱. نشر الکترون به خاطر تماس با یون مثبت: یون‌های مثبت تولید شده در جریان یونیزاسیون به سمت

کاتد حرکت کرده و با تماس با سطح کاتد و انتقال انرژی جنبشی خود به آن می‌توانند باعث انتشار

الکترون‌ها از کاتد شوند. احتمال فرآیند آزادسازی الکترون از سطح کاتد با متغیر γ نشان داده می‌-

شود. γ با افزایش سرعت یون‌ها، افزایش می‌یابد و به نوع گاز و جنس الکتروود به کار رفته بستگی

دارد.

¹ - Photo-Ionization

² - Secondary Ionization

۲. نشر الکترون توسط فوتون: آنچه که باعث جدایی و فرار یک الکترون از سطح فلز می‌شود، انرژی لازم برای غلبه کردن بر سد پتانسیل است و ممکن است این انرژی از طریق یک فوتون از نور فرابنفش با فرکانس مناسب تأمین شود. فرکانس آستانه ی ν با رابطه ی $\nu = \phi/h$ که در آن ϕ تابع الکتروود به کار رفته و h ثابت پلانک است، تعریف می‌شود که فرکانس لازم برای جدا کردن یک الکترون از سطح کاتد است.

۳. نشر الکترون به خاطر اتم‌های خنثی و نیم پایدار: یک اتم نیم پایدار در واقع ذره‌ی برانگیخته است که طول عمر آن در مقایسه با طول عمر ذرات عادی (10^{-8} s)، بسیار بزرگ (10^{-3} s) می‌باشد و الکترون می‌تواند با برخورد اتم‌های برانگیخته شبه پایدار با سطح فلز به شرطی که انرژی کافی تأمین شود، آزاد شود. هم چنین اتم‌های خنثی در حالت پایه با انرژی جنبشی زیاد (1000 eV) نیز می‌توانند منجر به نشر الکترون ثانویه شوند که نیاز به درجه حرارت‌های خیلی بالا در گاز می‌باشد. با تشکیل اتفاقی تعدادی از الکترون‌ها در نزدیک کاتد جریان ضعیف I_0 تولید شده و با حرکت این الکترون‌ها به سمت آند فرآیند یونیزاسیون به روش‌های گفته شده در بالا انجام می‌گیرد و بنابراین ضمن رشد به یک بهمن الکترونی منجر می‌شود که این بهمن به سرعت در فضا توسعه می‌یابد. می‌توان تولید الکترون‌ها در واحد طول را با معادله‌ی زیر توصیف کرد.

$$\frac{dn_x}{dx} = \alpha n_x \quad \rightarrow \quad n_x = n_0 e^{\alpha x} \quad (3-1)$$

که در آن n_0 الکترون‌های ساطع شده از کاتد در $x=0$ است و α ، متوسط تعداد برخوردهای یونیزه کننده توسط الکترون در هر cm است و به فشار گاز و میدان الکتریکی به صورت E/P ، بستگی دارد و ضریب اولیه یونیزاسیون تاونسند نامیده می‌شود. n تعداد الکترون‌ها در فاصله‌ی دلخواه از کاتد می‌باشد.

با توجه به معادله‌ی (۳-۱) تعداد الکترون‌هایی که به آند می‌رسند برابر است با:

$$n = d \rightarrow n_d = n_0 e^{\alpha d} \quad (4-1)$$

متوسط تعداد الکترون‌های جدید تولید شده توسط هر الکترون برابر است با:

$$e^{\alpha d} - 1 = \frac{n_d - n_0}{n_0} \quad (5-1)$$

جریان متوسط در فاصله ی بین الکتروودها برابر است با تعداد الکترون‌ها بر واحد زمان (ثانیه):