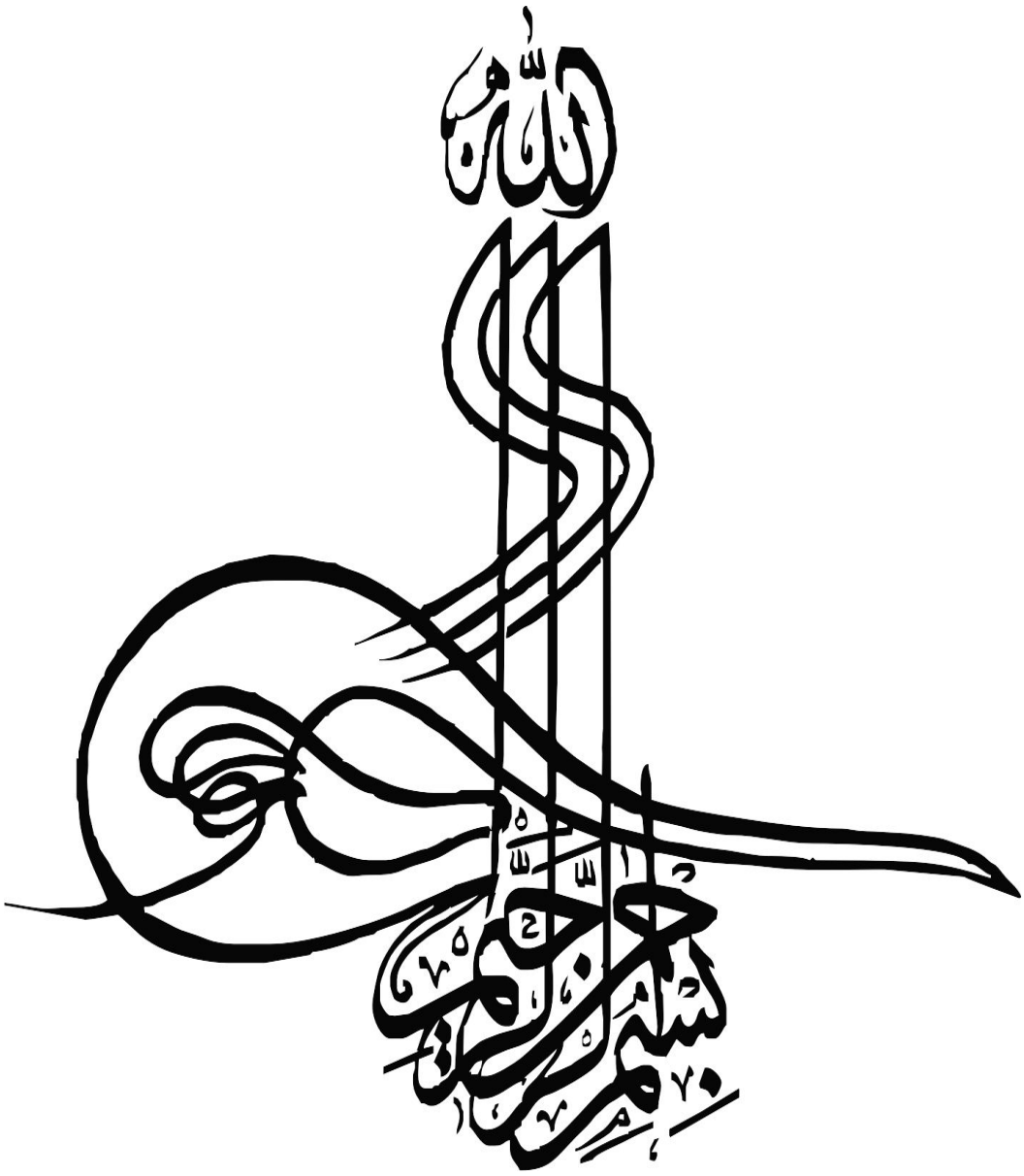

الله
بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه تهران
پردیس علوم
دانشکده فیزیک

مشخصه‌یابی پلاسمای پالسی تابان با پیش‌یونش کرونا به‌منظور تبدیل گاز متان

نگارش: راحله لطفعلي پور
استاد راهنما: دکتر عطاملک قربان زاده
استاد مشاور: دکتر مجتبي (فرزين) آقامير

پايان نامه براي دريافت درجه کارشناسي ارشد
در
رشته فيزيک اتمي مولکولي

تابستان ۱۳۸۷

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

آنان که توانشان رفت تا به توانایی بر سم و مویشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.

آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه های جاودانی زندگی من

است.

آنان که راستی قامتم در شکستی قامتشان تجلی یافت.

در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می زنم و با دلی مملو از عشق، محبت و خضوع

بر دستشان بوسه می زنم.

چکیده

در این تحقیق، تبدیل مخلوط متان و دی اکسیدکربن، با استفاده از تخلیه تابان پالسی در فشار اتمسفر از طریق پیش یونش کرونا در انرژی‌های پایین و فرکانس‌های بالا، به محصولات باارزش افزودهٔ بالا مورد بررسی قرار گرفته است. سهم اصلی محصولات تولید شده راگاز سنتز (مخلوط هیدروژن و مونواکسیدکربن) و هیدروکربن‌های سبک تشکیل می‌دهد که در این میان، استیلن گزینش‌پذیری بیشتری نسبت به بقیه هیدروکربن‌ها دارد. بازده انرژی شیمیایی در انرژی‌های پالس پایین (سه تا نه میلی ژول) در مقایسه با انرژی‌های پالس بالا(۱۵-۳۰ میلی ژول) در تمام آزمایش‌ها بالاتر بوده و در نسبت $\frac{CO_2}{CH_4}=3$ به ماکزیمم مقدار ۵۹% رسیده است که یک رکورد در بین فرآیندهای پلاسما محسوب می‌شود. بازده تولید سوخت نیز با وجود دمای پایین (۸۰ درجه سانتیگراد) به بیش از ۵۰% رسیده است. این درجه حرارت به مراتب پایین‌تر از حدود ۶۵۰-۷۰۰ درجه سانتیگراد در فرآیند اتوترمال است که بازده حدود ۷۰-۸۰ درصد را ارائه می‌دهد. در این تحقیق اثر تغییر ولتاژ، فرکانس تکرار و نسبت $\frac{CO_2}{CH_4}$ در خوراک ورودی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. همچین کارایی بهتر در چگالی انرژی‌های پایین نشان داده شده است.

کلمات کلیدی

تبدیل گاز طبیعی، پلاسمای تابان پالسی، گاز سنتز، هیدروکربن‌ها

تقدیر و تشکر

در آغاز لازم می دانم از زحمات پدر و مادر گرامی و برادر عزیزم که همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده اند

کمال تشکر را بنمایم.

هم چنین از زحمات استاد ارجمند جناب دکتر عطاملک قربانزاده که با راهنمایی های خود راه گشای اینجانب

بوده اند سپاسگزارم.

فهرست مطالب

عنوان **شماره صفحه**

فصل اول : شکست‌الکتریکی در گازها

۱-۱) مقدمه..... ۱

۱-۲) فرآيندهاي يونيزاسيون..... ۲

۱-۳) مشخصة ولتاژ- جريان در تخلية‌الكتريكي..... ۶

۱-۳-۱) تخلية ناريك..... ۷

۱-۳-۲) تخلية تابان..... ۸

۱-۳-۳) تخلية قوس..... ۸

۱-۴) مكانيزم‌هاي شكست..... ۹

۱-۴-۱) مكانيزم شكست تاوسند..... ۹

۱-۴-۲) بهمن الكتروني..... ۱۴

۱-۴-۳) مكانيزم شكست آبشاره‌اي..... ۱۸

۱-۴-۴) مكانيزم شكست پيشرو..... ۲۳

۱-۵) پيش‌يونش..... ۲۵

فصل دوم: بررسی روش‌های تولید گاز سنتز

۲-۱) مقدمه..... ۲۸

۲-۲) گازسنتز..... ۳۰

۲-۳) مواد اولية توليد گازسنتز..... ۳۰

۲-۴) فرآيندهاي مهم در تبديل گاز طبيعي به گاز سنتز..... ۳۲

۲-۴-۱) اكسيداسيون جزئي متان..... ۳۳

۲-۴-۲) تبديل متان با بخار آب ۳۳
۲-۴-۳) تبديل متان با بخار آب و اكسيژن..... ۳۴
۲-۴-۴) تبديل متان توسط دي‌اكسيدكربن..... ۳۴
۲-۵) تعريف پلاسما..... ۳۶
۲-۶) انواع پلاسما..... ۳۶
۲-۶-۱) پلاسماي تعادلي..... ۳۷
۲-۶-۲) پلاسماي غيرتعادلي..... ۳۷
۲-۷) انواع تخليه‌هاي الكتريكي..... ۳۸
۲-۷-۱) تخليه الكتريكي تابان..... ۳۹
۲-۷-۱-۱) ناحيه كاتدي..... ۴۰
۲-۷-۱-۲) ناحيه تابان..... ۴۱
۲-۷-۱-۳) ناحيه آند..... ۴۲
۲-۷-۲) تخليه‌الكتريكي كرونا..... ۴۳
۲-۷-۲-۱)كروناي مثبت..... ۴۶
۲-۷-۲-۲) كروناي منفي..... ۴۸
۲-۷-۳) تخليه با مانع دي‌الكتريك يا خاموش..... ۴۹
۲-۷-۴) تخليه الكتريكي ميكروموج..... ۵۱
۲-۷-۵) تخليه الكتريكي راديوفركانسي..... ۵۲
۲-۷-۶) تخليه الكتريكي شناور..... ۵۴
۲-۸) افزايش بازده انرژي و تبديلات با بهره‌برداري از كانال‌هاي ارتعاشي مولكول‌ها..... ۵۵
۲-۹) پلاسماي تابان پالسي در فشار اتمسفري..... ۶۳

فصل سوم: مروری بر مطالعات انجام شده در تبدیل متان

۳-۱) مروري بر مطالعات انجام شده در تبديل متان..... ۶۵

۳-۲) دلايل علمي برتري پلاسماي تابان‌پالسي براي تبديل متان..... ۸۳

فصل چهارم: مروری بر تجهیزات آزمایشگاهی

۴-۱) مشخصات رآکتور مورد نیاز..... ۸۶

۴-۲) رآکتور با پیش‌یونش کرونا..... ۸۷

۴-۳) تریگر..... ۸۹

۴-۴) تایراترون..... ۸۹

۴-۵) منبع تغذیه..... ۹۰

۴-۶) مدار پالس‌ساز..... ۹۱

۴-۷) اسیلوسکوپ..... ۹۲

۴-۸) سیستم تزریق گاز..... ۹۲

۴-۹) سیستم آنالیز گاز..... ۹۴

فصل پنجم: نتایج آزمایشگاهی

۵-۱) مقدمه..... ۹۶

۵-۲) شرایط آزمایش..... ۹۷

۵-۳) نحوة محاسبه پارامترهاي آزمايش..... ۹۸

۵-۳-۱) محاسبه تعداد مول‌ها ۹۸

۵-۳-۲) درصد تبديل متان و دي‌اکسيدکربن..... ۹۹

۵-۳-۳) درصد گزينش‌پذيري محصولات..... ۱۰۰

۵-۳-۴) بازده مصرف سوخت..... ۱۰۰

۵-۳-۵) بازده انرژي شيميايي.....۱۰۱
۵-۴) نتايج آزمايش.....۱۰۲
۵-۴-۱) اثر همياري دي‌اكسيدكربن.....۱۰۲
۵-۴-۲) اثر تغيير ولتاژ.....۱۰۴
۵-۴-۳) اثر تغيير فركانس.....۱۰۸
۵-۴-۴) اثر تغيير نسبت مولي دي‌اكسيدكربن به متان در خوراك ورودي.....۱۱۲
۵-۵) جمع بندي نتايج آزمايشات.....۱۱۵
خلاصه‌ای از نتایج پروژه.....۱۱۸
مراجع.....۱۲۱

فهرست جداول **شماره صفحه**

جدول ۱-۱: واکنش‌هاي ممکن در محیط گازي تخلیه‌الکتریکي ۵

جدول ۱-۲: مقادیر عددي A و B براي محاسبه ضریب تاوسند α ۱۲

جدول ۲-۱: پارامترهاي مهم در تخلیةالکتریکي تابشي.....۴۳

جدول ۲-۲: پارامترهاي مهم در تخلیةالکتریکي کرونا.....۴۵

جدول ۲-۳: پارامترهاي مهم در تخلیةالکتریکي آرام.....۵۰

جدول ۲-۴: پارامترهاي مهم در تخلیةالکتریکي میکروموج.....۵۲

جدول ۲-۵: پارامترهاي مهم در تخلیةالکتریکي شناور.....۵۵

جدول ۲-۶: نرخ برانگیختگي ترازهاي ارتعاشي با برخورد الکترون ($\frac{cm^3}{\sec}$) و طول عمر تراز ارتعاشي در فشار اتمسفر.....۵۶

جدول ۳-۱: خلاصه‌اي از نتایج کاربرد کاتالیست‌هاي مختلف براي تولید هیدروکربن‌هاي C_2 در فرآیند CO_2 OCM ۶۶

جدول ۳-۲: نتایج به دست آمده از کاربرد رآکتور خاموش در تبدیل متان.....۷۳

جدول ۳-۳: نتایج به دست آمده از کاربرد رآکتور مایکروویو در تبدیل متان.....۷۴

جدول ۳-۴: نتایج دیگر به دست آمده از کاربرد رآکتور کرونا در تبدیل متان.....۸۰

جدول ۳-۵: نتایج به دست آمده از کاربرد رآکتور تابان در تبدیل متان.....۸۲

جدول ۵-۱: مینیمم گرماي ویژه محصولات آزمایش..... ۱۰۱

جدول ۵-۲: مشخصات محصولات آزمایش.....۱۰۲

جدول ۵-۳: مقایسه پلاسماي پالسي تابان با بقیه انواع پلاسما.....۱۱۹

فهرست اشکال **شماره صفحه**

شکل ۱-۱: نمودار ولتاژ بر حسب جريان در تخليةالكتريكي..... ۶

شکل ۱-۲: نحوه تکثیر الکترون‌ها در شکست تاوسند بین دو الکترود..... ۱۰

شکل ۱-۳: الف) منحني پاشن براي هوا ب) شکست در مسير طولاني..... ۱۳

شکل ۱-۴: تغييرات ميدان اعمالي به پلاسما توسط ميدان حاصل از دوقطبي..... ۱۹

شکل ۱-۵: شکست آبشاره‌اي كه به وسيلة يك بهمن يگانه اوليه بوجود آمده الف)توزيع بار اوليه ب)توزيع بار نهايي..... ۲۵

شکل ۱-۶: شکست آبشاره‌اي به وجود آمده از بهمن‌هاي اوليه چندگانه الف)توزيع بار اوليه ب)توزيع بار نهايي..... ۲۶

شکل ۲-۱: نحوه تغییر ولتاژ بین آند و کاتد در تخلیه تابان..... ۳۹

شکل ۲-۲: نواحي تشكيل شده در پلاسماي تابان..... ۴۰

شکل ۲-۳: نمايي از پلاسماي كرونا الف)كروناي نقطه‌به‌نقطه ب)كروناي سيم استوانه ج)كروناي نقطه‌به‌صفحه..... ۴۴

شکل ۲-۴: سطح مقطع كروناي مثبت در رآكتور سيم استوانه..... ۴۶

شکل ۲-۵: سطح مقطع كروناي منفي در رآكتور سيم استوانه..... ۴۸

شکل ۲-۶: نمايي از رآكتور ۴۹

شکل ۲-۷: نمايي از رآكتور پلاسماي ميكروموج..... ۵۲

شکل ۲-۸: نمايي از رآكتور پلاسماي شناور..... ۵۴

شکل ۲-۹: نحوه توزيع انرژي الكترون‌ها در بين كانال‌هاي برانگيختكي در مولكول. ۵۷

شکل ۲-۱۰: سطح مقطع شكست مولكولي از كانال الكتروني بر حسب انرژي الكترون..... ۵۸

شکل ۲-۱۱: الف) مدهاي ارتعاشي مولكول CO_2 ب) دياگرام انرژي مدهاي ارتعاشي..... ۶۰

شکل ۲-۱۲: نرخ شكست در واحد پالس در دماهاي مختلف..... ۶۱

شكل ۲-۱۳: نرخ شكست بر حسب پهناي پالس اعمالي در دماهاي مختلف.....۶۲
شكل ۳-۱: رآكتور DBD با ساختار الكترودهاي هم‌محور.....۶۷
شكل ۳-۲: رآكتور DBD با ساختار الكترودهاي صفحه‌اي.....۶۸
شكل ۳-۳: رآكتور DBD استوانه‌اي..... ۶۸
شكل ۳-۴: رآكتور DBD بدون كاتاليست: ۱) الكترود ولتاژ بالا ۲) لوله كوارتز ۳) فويل آلومينيوم ۴) الكترود زمين..... ۶۸
شكل ۳-۵: رآكتور كروناي نقطه‌به‌صفحه.....۷۵
شكل ۳-۶: رآكتور كروناي سيم استوانه.....۷۶
شكل ۳-۷: چند نمونه از رآكتورهاي كروناي نقطه به نقطه.....۷۶
شكل ۳-۸: رآكتور كروناي Y شكل.....۷۷
شكل ۴-۱: شماي كلي تجهيزات آزمايشگاهي.....۸۵
شكل ۴-۲: سطح مقطع طولي و عرضي رآكتور مورد استفاده.....۸۷
شكل ۴-۳: نماي رآكتور تابان به همراه توري‌هاي مولد پيش‌يونش.....۸۸
شكل ۴-۴: ساختار داخلي تايراترون سراميكي.....۸۹
شكل ۴-۵: نمايي از آزمايشگاه و منبع تغذيه.....۹۰
شكل ۴-۶: ساختار مدار پالس‌ساز.....۹۱
شكل ۴-۷: نمايي از اسيلوسكوپ هيتاچي مورد استفاده.....۹۲
شكل ۴-۸: ساختار فلومتر.....۹۳
شكل ۴-۹: تصويري از دستگاه گاز كروماتوگراف Varian CP3800.....۹۴
شكل ۴-۱۰: ساختار آشكار ساز الف) FID و ب) TCD ۹۵
شكل ۵-۱: نمونه‌اي از منحني جريان و ولتاژ دو سر رآكتور، هر واحد زمان برابر ۲ نانوثانيه مي‌باشد و هر واحد عمودي با توجه به ضرايب پروب‌ها، براي ولتاژ در ۱۰۰۰ و براي جريان در ۱۰ بايد ضرب شود..... ۱۰۲

شکل ۵-۲: اثر همياري دي‌اکسيدکربن بر تبديل متان در فرکانس ۲ کيلوهرتز.....۱۰۳
شکل ۵-۳) اثر همياري دي‌اکسيدکربن بر تبديل متان در فرکانس ۲ کيلوهرتز.....۱۰۴
شکل ۵-۴: اثر تغييرات ولتاژ بر تبديلات متان و دي‌اکسيدکربن در نسبت يك و فرکانس۲ کيلوهرتز ۱۰۵
شکل ۵-۵: اثر تغييرات ولتاژ بر بازده انرژي در نسبت ۱ و فرکانس ۲ کيلوهرتز.....۱۰۶
شکل ۵-۶: تغييرات گزينش‌پذيري محصولات بر حسب ولتاژ در نسبت ۱ و فرکانس ۲ کيلوهرتز براي الف) محصولات H_2 و CO ب) هيدروکربن‌هاي C_2.....۱۰۷
شکل ۵-۷: اثر تغييرات ولتاژ بر بازده توليد سوخت در نسبت ۱ و فرکانس ۲ کيلوهرتز.....۱۰۸
شکل ۵-۸: اثر افزايش فرکانس تکرار بر ميزان تبديلات در نسبت ۱ و ولتاژ ۱۷ کيلوولت...۱۰۹
شکل ۵-۹: اثر افزايش فرکانس تکرار بر بازده انرژي در نسبت ۱ و ولتاژ ۱۷ کيلوولت.....۱۱۰
شکل ۵-۱۰: اثر افزايش فرکانس تکرار بر گزينش‌پذيري محصولات الف) هيدروکربن‌هايC2 ب)گاز سنتز در نسبت ۱ و ولتاژ ۱۷ کيلوولت.....۱۱۱
شکل ۵-۱۱: اثر افزايش فرکانس تکرار بازده توليد سوخت در نسبت ۱ و ولتاژ ۱۷ کيلوولت.....۱۱۲
شکل ۵-۱۲: اثر افزايش نسبت مولي دي‌اکسيدکربن به متان در خوراك ورودي بر تبديلات در ۱۷ کيلوولت.....۱۱۳
شکل ۵-۱۳: اثر افزايش نسبت مولي دي اکسيد کربن به متان در خوراك ورودي بر بازده انرژي در ۱۷ کيلوولت.....۱۱۳
شکل ۵-۱۴: اثر افزايش نسبت مولي دي اکسيد کربن به متان بر گزينش پذيري محصولات الف) هيدروکربن هاي ب)گاز سنتز..... ۱۱۴
شکل ۵-۱۵: اثر افزايش نسبت مولي دي اکسيد کربن به متان بر بازده سوخت ب)گاز سنتز در ۱۷ کيلوولت.....۱۱۵

فصل اول

شكست الكتريكی در گازها

۱-۱) مقدمه

با اعمال اختلاف پتانسيل به دو سر الكترودي كه در محيط گازي قرار گرفته‌اند و رسيدن ميدان الكتريكي به يك مقدار بحراني شكست الكتريكي[1] در محيط گازي اتفاق مي افتد كه شامل تشكيل كانال‌هاي گازي رسانا است. درنتيجة شكست، انواع متفاوتي از پلاسماها تشكيل مي‌شوند. مكانيزم‌هاي شكست مي‌توانند بسيار پيچيده باشند ولي همه آن‌ها با بهمن الكتروني[2] شروع مي‌شوند.

دو نوع مكانيزم شكست در فشارهاي نزديك فشار اتمسفر و بالاتر از آن، مي تواند رخ دهد. يكي از آن‌ها مكانيزم شكست تاونسند[3] مي باشد و ديگري مكانيزم شكست آبشاره‌اي[4] است. قبل از پرداختن به مكانيزم‌هاي شكست، اشاره‌اي به فرآيندهاي يونيزاسيون و نواحي تشكيل شده در يك تخليه الكتريكي دراثر اعمال ولتاژ بين دو الكترود بر حسب جريان خواهيم داشت.

[1] Electrical Breakdown
[2] Electron Avalanche
[3] Townsend
[4] Streamer

۱-۲) فرآیندهای یونیزاسیون

گاز در حالت نرمال از لحاظ الكتريكي خنثي است. الكترون‌ها، يون‌ها و مولكول‌هاي موجود در گاز با داشتن سرعت حرارتي، مدام در حال حركت مي‌باشند و برخورد بين آن‌ها از نـوع الاسـتيك اسـت. درتعادل گرمايي تابع توزيع سرعت ذرات ماكسوئلي است:

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{3/2} \exp(-\frac{mv^2}{2KT}) 4\pi v^2 \qquad (۱-۱)$$

تا قبل از برخوردهاي غير الاستيك و يونيزاسيون اين رابطه برقرار است. سرعت ذرات بـا متوسـط انرژي به شكل $V_{rms} = \sqrt{\frac{3KT}{m}}$ مي باشد و تقريبا ٦٠% ذرات در ايـن توزيـع داراي انـرژي هـاي پـايين جهت يونيزاسيون هستند. خصوصيات تخلية الكتريكي به ساختار الكترودها و نحوة ايجاد الكترون‌هاي اوليه در كاتد بستگي دارد و با توجه به نوع تخلية الكتريكـي، انـواع متفـاوتي از پلاسـماهـا بـه وجـود مي‌آيند كه در فصل بعدي به بررسي مشخصات آن ها خواهيم پرداخت.

با اعمال انرژي‌اي بيش از انرژي يونيزاسيون به مولكول‌ها يك الكترون از آن‌ها جدا شده و مولكول يونيزه مي‌شود.

$$M + energy \rightarrow M^+ + e^- \qquad (۲-۱)$$

اين انرژي را مي‌توان از طريق حرارت، نور و يا از طريق برخورد ذرات پرانرژي تأمين كرد:

فوتو يونيزاسيون[1] : با تاباندن نوري با طول موج كوتاه بر سطح الكترود، طبق اثـر فوتوالكتريـك، اگر انرژي فوتون $h\nu$ بيشتر از تابع كار فلز باشد باعـث كنـده شـدن يـك فوتـوالكترون از سـطح آن مي‌شود. فوتون همچنين مي تواند توسط مولكول‌ها جـذب شـده و باعـث برانگيختگـي و يونيزاسـيون آن‌ها شود.

[1] Photo Ionization

گسيل ترمويونی[1] : الكترون توسط اجسام گرم نيز به وجود مي‌آيد، در اين صورت جسم بايد تا حدي گرم شود كه برافروخته شده و گسيل ترمويوني انجام دهد.

ذرات پرانرژی : با برخورد الكترون هاي پرانرژي، در يون ها و مولكول هاي برانگيخته نيز يونيزاسيون صورت مي‌گيرد. يونيزاسيون باعث رشد تك الكترون در محيط گازي، تشكيل بهمن الكتروني و در نهايت منجر به شكست مي شود. الكترون توليد شده در نزديكي كاتد در اثر ميدان الكتريكي اعمالي شتاب گرفته و در مسير خود به سمت آند به مولكول‌ها و اتم‌ها برخورد مي‌كند و در صورت داشتن انرژي كافي باعث يونيزه شدن آن‌ها و توليد جفت الكترون- يون مي‌كند (به طور تقريب انرژي الكترون‌ها بايد نزديك به دو برابر انرژي يونيزاسيون باشد تا برخورد منجر به يونيزاسيون شود)، در غير اين صورت باعث انتقال انرژي و يا برانگيختگي مولكول‌ها مي‌شوند [۱] .

تكثير الكترون‌هاي ثانويه[2] توسط فرآيندهاي ذكر شده باعث تشكيل بهمن شده و به ازاي هر الكترون ثانويه نيز يك يون مثبت به وجود مي‌آيد. بهمن الكتروني به سمت آند و ابر يون‌هاي مثبت به سمت كاتد حركت مي كند، قبل از رسيدن يون‌ها به كاتد تخليه الكتريكي غير خود نگه دار[3] مي‌باشد و از آنجا كه نور كمي توليد مي‌كند به اين نوع تخليه، تخلية تاوسند يا تاريك[4] مي‌گويند.

بعد از مدتي كه يون‌ها به كاتد رسيدند با برخورد به سطح آن، باعث توليد الكترون مي‌شوند و از اين لحظه به بعد، با وجود برخي شرايط تخليه خود نگه‌دار مي‌تواند شروع شود كه با صدا وگسيل نور همراه است و كل مسير بين آند و كاتد رسانا مي‌شود. رفته‌رفته جريان بيشتر شده و برخورد يون‌ها به سطح كاتد باعث گرم شدن آن مي‌شوند تا جايي كه كاتد بدون توجه به تعداد يون‌هايي كه به سطح آن برخورد مي كنند از نقاط گرم، گسيل الكترون انجام مي‌دهد كه اين مرحلة نهايي تخليه، يعني تخلية قوس[5] مي باشد. استفاده از گازهاي الكترونگاتيو در اين مرحله نقش مهمي در حذف الكترون‌ها و جلوگيري از شكل‌گيري قوس دارند و از اين گازها براي عايق كردن محيط استفاده مي‌كنند.

[1] Thermionic Emission
[2] Secondary Electrons
[3] Non-Sustaining
[4] Dark Discharge
[5] Arc Discharge

از مشخصه‌هاي اصلي تخليةالكتريكي، گسيل نور مـي‌باشـد. مولكـول‌هـايي كـه بـا كـسب انـرژي برانگيخته شده اند، در گذار به حالت پايه، نور با فركانس مشخص گسيل مـي‌كننـد. طـول عمـر تـراز برانگيخته حدود 10^{-8} ثانيه مي‌باشد، در صورتي كه زمان بين دو برخـورد در فـشار اتمـسفر از رتبـة 10^{-11} ثانيه است، بنابراين احتمال اينكه انرژي مولكول‌هاي برانگيخته قبل از اينكـه منجـر بـه تـابش شود در اثر برخورد از بين رود زياد است. ولي در فشارهاي پايين زمان بين دو برخورد بـا طـول عمـر تراز برانگيخته قابل مقايسه شده و تابش امكان پذير است. اتم هـا و مولكـول‌هـاي بـر انگيختـة نيمـه پايدار[1] نيز داراي طول عمر تراز خيلي طولاني‌تر(10^{-3} ثانيه) مي‌باشند، بنابراين اين مولكول‌ها قبـل از گسيل نور، انرژي خود را در اثر برخورد از دست مي‌دهند و يونيزاسـيون ثانويـه در محـيط را افـزايش مي‌دهند.

ميدان الكتريكي و فشار (پارامتر $\frac{E}{p}$)، از عوامل مؤثر در انرژي الكترون‌ها مـي‌باشـند. از آنجـا كـه الكترون‌ها مسير كوتاهي را قبل از برخورد طي مي‌كنند بنابراين براي رسيدن به انـرژي بـالا، نيـاز بـه ميدان الكتريكي بالاست. از طرفي طول پويش آزاد متوسط الكترون‌ها با فشار نسبت عكس دارد لذا با كاهش فشار مي‌توان زمان بين دو برخورد را افزايش داد. در اين صورت الكترون زمان بيشتري را براي كسب انرژي از ميدان در اختيار دارد. مولكول‌ها نيز داراي طول پويش آزاد متوسط (L) هستند ولـي اين طول با توجه به بزرگ بودن مولكول‌ها، نسبت به L_e خيلي كمتر است ($L_e \approx 5.6L$) [۲].

اطلاعات موجود از واكنش‌هاي شـيميايي در محـيط پلاسـما بـسيار محـدود اسـت. پـيش بينـي محصولات نهايي به طور تئوري كار دشواري است و بيشتر دست آوردها بر پايه تجربه بدست آمده اند. در جدول (۱-۱) يك سري از واكنش‌هايي كه در محيط گازي تخليه‌الكتريكي صورت مي‌گيرند آمـده است. واكنش‌هاي فوتوشيميايي در جدول ذكر نشده‌اند و نرخ انجام هر كدام از اين واكنش‌ها به انرژي و چگالي الكتروني، دما، فشار و خصوصيات گاز بستگي دارد [۳].

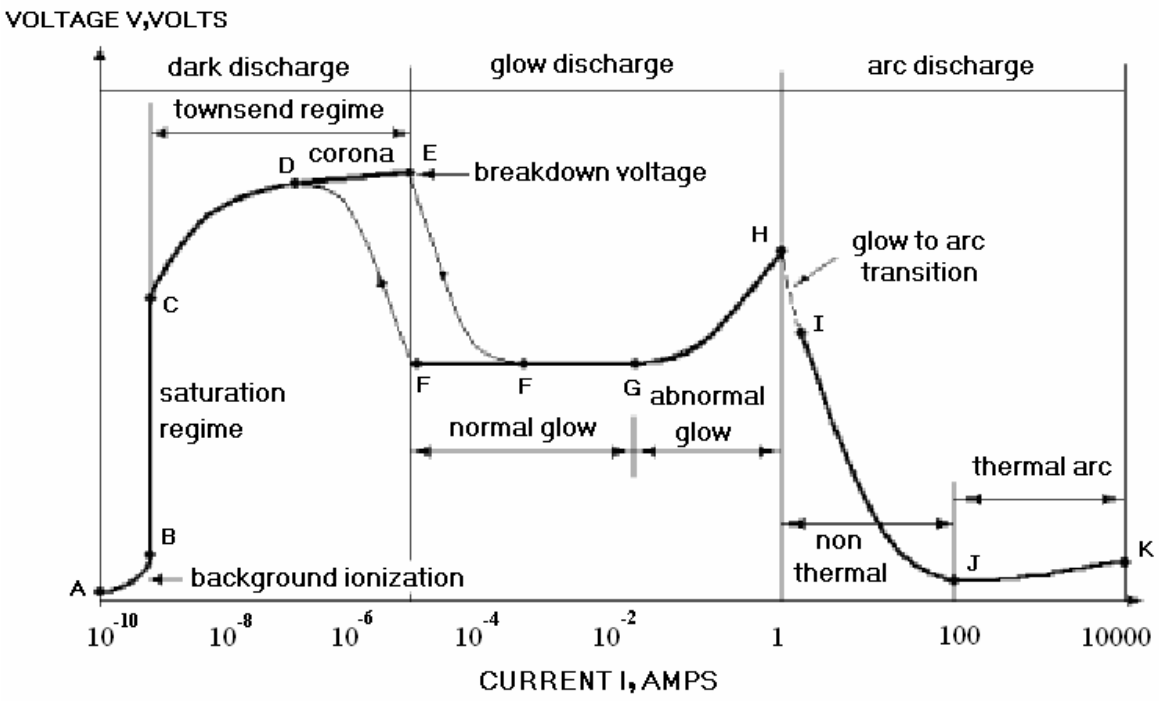
[1] Metastable

جدول ۱-۱: واکنش‌هاي ممکن در محیط گازي تخلیه‌الکتریکي

Electron/ molecular reaction	
Excitation	$e + A_2 \longrightarrow A_2^* + e$
Dissociation	$e + A_2 \longrightarrow 2A + e$
Attachment	$e + A_2 \longrightarrow A_2^-$
Dissociation attachment	$e + A_2 \longrightarrow A^- + A$
Ionization	$e + A_2 \longrightarrow A_2^+ + 2e$
Dissociation ionization	$e + A_2 \longrightarrow A^+ + A + 2e$
Recombination	$e + A_2^+ \longrightarrow A_2$
Detachment	$e + A_2^- \longrightarrow A_2 + 2e$
Decomposition	$e + AB \longrightarrow A + B + e$
Atom/ion/molecular reaction	
Penning dissociation	$M^* + A_2 \longrightarrow 2A + M$
Penning ionization	$M^* + A_2 \longrightarrow A_2^- + M + e$
Charge transfer	$A^\pm + B \longrightarrow B^\pm + A$
Ion recombination	$A^- + B^+ \longrightarrow AB$
Collisional detachment	$M + A_2^- \longrightarrow A_2 + M + e$
Associative attachment	$A^- + A \longrightarrow A_2 + e$
Natural recombination	$A + B + M \longrightarrow AB + M$
Synthesis	$A + B \longrightarrow AB,\ A^* + B \longrightarrow AB$
Heterogeneous reaction	
Natural recombination	$S\text{-}A + A \longrightarrow A_2 + S$
Metastable de-excitation	$S + M^* \longrightarrow S + M + h\nu$
Natural abstraction	$S\text{-}B + A \longrightarrow S + AB$
Sputtering	$S\text{-}B + M^* \longrightarrow S^+ + B + M$

۱-۳) مشخصهٔ ولتاژ- جريان در تخليهٔالكتريكی [۴]

تخليةالكتريكي شامل تشكيل كانال‌هاي گازي رسانا است كه با اعمال اختلاف پتانسيل بين دو الكترود در محيط گازي به وجود مي‌آيد. مشخصه‌هاي اصلي شكست از جمله ولتاژ شكست، مشخصة جريان- ولتاژ و ساختار تخليه به هندسة الكترودها و رآكتور، به گاز مورد استفاده و جنس الكترودها بستگي دارند. در شكل (۱-۱)، سه ناحية عمومي براي تخليه نشان داده شده است : تخلية تاريك[1]، تخلية تابان[2] و تخلية قوس[3]. كه در ادامه به بررسي مشخصات هر كدام از اين نواحي مي‌پردازيم.



شكل ۱-۱: نمودار ولتاژ بر حسب جريان در تخلية الكتريكي

[1] Dark Discharge
[2] Glow Discharge
[3] Arc Discharge

۱-۳-۱) تخلیهٔ تاریک

نقطة A تا نقطة E در روي نمودار، مربوط به تخلية تاريك مي‌باشد چون به استثناي قسمت مربوط به كرونا، تخليه قابل رويت نمي‌باشد. در اين ناحيه، تخليه غيرخودنگه‌دار و جريان در حد ميكروآمپر است.

A تا **B**: در اين مرحله الكترون‌ها و يون هاي اولية توليد شده با تابش زمينه، توسط ميدان الكتريكي اعمالي جاروب مي شوند و با حركت به سمت الكترود ها يك جريان الكتريكي ضعيف بوجود مي‌آورند. با افزايش ولتاژ،كسر بيشتري از يون ها و الكترون‌ها جاروب شده و جريان نيز افزايش پيدا مي‌كند.

B تا **C**: با افزايش بيشتر ولتاژ در نهايت تمام الكترون‌ها و يون‌هاي موجود بين الكترودها جاروب شده و جريان به اشباع رسيده و ثابت مي‌ماند.

C تا E: از نقطة C به بعد با افزايش ولتاژ، جريان به طور نمايي افزايش پيدا مي‌كند. در اين ناحيه الكترون‌هاي اوليه انرژي لازم براي يونيزه كردن مولكول‌ها را در مسير خود به سمت آند از ميدان الكتريكي كسب مي‌كنند و اگر ميدان به اندازة كافي قوي باشد، الكترون‌هاي ثانويه نيز باعث يونيزاسيون مي‌شوند. بنابراين بهمني از يون‌ها و الكترون‌ها در اين ناحيه بوجود مي‌آيد. اين ناحيه مربوط به تخلية تاوسند است.

D تا **E**: در نزديكي نقاط و لبه‌هاي تيز، و سيم‌ها كه ميدان خيلي قوي است، تخلية كرونا اتفاق مي‌افتد. اگر جريان در كرونا بالا باشد، تخليه قابل رويت مي‌باشد در غير اين صورت اين تخليه نيز تاريك است.

شكست الكتريكي، در نقطة E اتفاق مي افتد. زماني كه يون‌ها به سطح كاتد رسيده و الكترون از سطح آن جدا مي‌كنند، مسير آند تا كاتد رسانا شده و شكست اتفاق افتاده و تخليه وارد ناحية تابان مي‌شود. شرط شكست اين است كه هر الكترون جدا شده از كاتد بتواند در طي مسير خود به آند حداقل يك جفت الكترون- يون توليد كند. ولتاژ شكست به فشار و فاصلة الكترودها بستگي دارد كه در بخش مربوط به مكانيزم شكست تاوسند بدست خواهد آمد.