

Приложна плазмохимия: същност, настояще и перспективи. Плазмохимични нанотехнологии

Г. Високов

*Институт по катализ, Българска академия на науките, 1113 София
Факс: (02) 9712967, ел. поща: vissokov@ic.bas.bg*

Постъпила на 28.09.2009 г.

Резюме

Коментират се плазмохимичните високоенергийни термични методи за получаване на наночастици и наноструктури. Анализират се особеностите на квазиравновесните и неравновесни плазмохимични процеси за получаване на наночастици и наноструктури в термодинамичен, кинетичен и технологичен аспект. Разглежда се същността и апаратурното оформяне на плазмените и плазмохимични процеси за получаване на наночастици и наноструктури. Въз основа на разностранни експериментални изследвания върху многобройни плазмохимични процеси в неутрална, редукиционна, окислителна, азотна и редокси среда се коментират оптималните параметри с оглед получаване на кондензирани нанодисперсни продукти с регулируема дисперсност, химична активност, морфология, структура и фазов състав. Представени са резултати от комплексното охарактеризиране на свойствата на синтезираните наночастици и наноструктури от оксиди, нитриди, карбиди, карбонитриди, катализатори, пигменти, метали, въглеродни нанообразувания (тръбички, фулерени) и др. Прави се анализ на структурните, фазовите и морфологичните особености на наночастиците и наноструктурите.

Основно внимание се отделя на направленията за практическо приложение на нискотемпературната плазма за синтезиране на нанодисперсни прахове – метали, оксиди, нитриди, карбиди, катализатори и др.

Ключови думи: Приложна плазмохимия; Електродръгова и високочестотна плазма; Плазмохимични нанотехнологии; Нанопрахове, свойства и приложение.

Увод

Високите енергийни параметри на нискотемпературната плазма (НТП), високите скорости на процесите изпарение и кондензация, възможностите за автоматизация, оптимизиране и моделиране на плазмохимичната (ПХ) техника и процеси предопределят практическата целесъобразност от използването на тази плазма за получаване на нанодисперсни прахове (НДП). Благодарение на особените свойства на плазмата (високата температура, концентрацията на енергията, наличието на голям брой заредени частици и др.) и на специфичните газодинамични и топлофизични условия в плазмохимичния реактор, всички физични и химични процеси при плазменото обработване на всякакви изходни вещества (нагриване, изпарение, термично разлагане, химично взаимодействие, образуване на зародиши в кондензирана фаза и нарастване на частиците) протичат с много високи скорости и за много кратко време (10^{-2} – 10^{-3} s) [1–8]. Поради това, в повечето от случаите, получаващите се желани продукти се характеризират с малки размери на частиците (1–100 nm), висока дефектност

на кристалната решетка и следователно висока активност при участие както в химични, така и във физични процеси. При получаването на прахообразни материали в условията на нискотемпературна плазма дисперсността и формата на частиците на праха, чистотата и физикохимичните им свойства се регулират както от параметрите на плазмената струя (мощност, температура, скорост на изтичане, парциално налягане на веществата), така и от ефективността на закаляването. Тъй като взаимодействието на веществата протича в плазмени обем без контактуване със стените на плазмохимичния реактор, продуктите на реакцията не са замърсени с материали от футеровката. Поради това струята на нискотемпературната плазма и особено на високочестотната индукционна плазма дава възможност да се получават много чисти прахове (нанодисперсни, ултрадисперсни, високодисперсни, сфероидизирани, композиционни и др.) на базата на метали, сплави, оксиди, нитриди, карбиди, бориди, сложни съединения и др. В редица случаи единствено възможният метод за получаване на нанодисперсни прахове е плазмохимичният (труднотопими нитриди, оксиди, карбиди и др.).

През последните 30 години в световната практика се провеждат интензивни изследвания за получаване, в условията на квазиравновесна или неравновесна нискотемпературната плазма, на нанодисперсни прахове със специфични свойства и най-вече такива, които не могат да бъдат получени по традиционните конвенционални методи. Редица проблеми в областта на плазмохимичното получаване на нанодисперсни прахове все още не са решени. Това се отнася както до изучаване на процесите протичащи в плазмохимичния реактор, тяхното математично моделиране и разработването на пътища за управление и оптимизация на тези процеси, така и до избора на критерии за оценка на целесъобразността (икономическа, технико-технологическа и др.) за приложение именно на плазмохимичния метод за синтезиране на едни или други вещества в нанодисперсно състояние. Решаването на тези проблеми обаче може да бъде осъществено само при разностранно изучаване на свойствата на получаваните нанодисперсни прахове. За тази цел е необходимо значително да се разширят както теоретичните, така и експерименталните изследвания, особено за формирането на частици със зададен химичен и гранулометричен състав и морфология, със зададен състав и структура на повърхността на нанодисперсните частици (НДЧ) и целенасочено изменение на тези характеристики в процеса на получаването. Не по-малко важни са също разработките в областта на създаване на необходимото технологично оборудване и технологичните схеми, които трябва да осигурят не само висок добив и качество на желания продукт, но и екологична чистота на процеса и максимално възможно понижаване на енергийните разходи.

Разработването на научните основи на плазмохимичния метод за получаване на нанодисперсни прахове в струйни плазмохимични реактори е актуална задача, чието разрешаване ще допринесе за разработването на нови, ефективни плазмохимични технологии за получаване на широка гама от тези прахове и ще облекчи комплексното проектиране на плазмохимични инсталации.

Актуалността на проблема се определя в частност и от неоспоримите предимства на плазмохимичните процеси: протичане с високи скорости за много кратко време (от порядъка на милисекунди); съкращаване на броя на технологичните етапи; използване в някои случаи на евтини суровини, в това число на промишлени или битови отпадъци; получаване на нанодисперсни прахове с ценни, а понякога и уникални свойства; лесно моделиране, оптимизиране и управление, и др.

В специализираната научна литература съществуват различни терминологии за охарактеризиране на прахообразните вещества в зависимост от средния диаметър на частиците им: ултрадисперсни, високодисперсни, финодисперсни, субмикронни, микронни прахове и др., което затруднява определението на физикохимичните им свойства. Имайки предвид най-вече особеностите на физичните и химичните свойства на дисперсните

материали, ние считаме за целесъобразна следната класификация в зависимост от средния диаметър на частиците: нанодисперсни (ултрадисперсни, включително и клъстери) – 1–50 nm, високодисперсни (финодисперсни) – 50–500 nm, прахове с микронни размери – 0.5–100 μm и грубодисперсни – над 0.1 mm.

Физичните и физикохимичните свойства на нанодисперсните прахове съществено се отличават, както от масивните твърди тела, така и от течностите. Те представляват особен вид кондензирано състояние на материята. Известни са уникални съчетания на механични, електрични, магнитни, свръхпроводящи, топлинни, оптични, химични и др. свойства на нанодисперсните прахове. Те се използват при производството на пресовани изделия (прахова металургия, металокерамика), за здравяване на някои метали и сплави, за изработване на специална керамика, на детайли за електронната техника, а така също като абразиви, катализатори, пигменти и др.

Целта на настоящата статия е да запознаем четящия тези редове със същността, настоящето и перспективите на приложната плазмохимия най-вече в областта на нанотехнологиите в достъпна за широк кръг читатели форма.

Общи понятия за плазмохимията

Понятието плазма е въведено през 1923 г. от американските физици Лангмюир и Тонкс [1]. Плазмата е такова състояние на веществото, при което значителна част от атомите и/или молекулите е йонизирана. Следователно към трите състояния на веществата – твърдо, течно, газообразно, трябва да прибавим и четвъртото – плазмата. Във Вселената над 99% от веществото се намира в плазмено състояние – звезди и междузвезден газ. Плазмата се получава под влияние на електрични полета (дъгова, индукционна, коронен разряд, тлеещ разряд и др.), мощно топлинно излъчване, ударни вълни, адиабатично свиване на газовете, лазерно облъчване, облъчване с α - или γ -лъчи, при някои химични реакции, ядрени реакции и др.

По температурен признак плазмата може да се раздели на два основни вида [1–3]:

1. Високотемпературна (термоядрена) плазма, която съществува при температури от порядъка на 10^6 – 10^8 K. С изследването на тази плазма се занимават астрофизиката, геофизиката, теорията на слънчевите петна и движението на междузвездния газ. С високотемпературната плазма учените се сблъскват при изследването на управляемите термоядрени реакции.

2. Нискотемпературна плазма с температура от порядъка на 10^3 – 10^5 K, представляваща частично йонизиран газ. Тук може да се отнесе и газоразрядната плазма – електрически разряд в разреден газ. В условията на нискотемпературна плазма се реализират плазмохимичните процеси (ПХП). Тъй като по-нататък ще става

дума само за нискотемпературна плазма, понятието „нискотемпературна“ за краткост ще изпускате. Нискотемпературната плазма може да бъде термична и нетермична (студена). В плазмата в зависимост от градусните й елементи могат да се различат следните видове температури: електронна, T_e , йонна, T_{ii} , и атомна или молекулна, T_a , T_m . Температурата на всички частици, изграждащи термичната плазма, е приблизително еднаква ($T_e \approx T_{ii} \approx T_a \approx T_m$). Температурата на свободните електрони в нетермичната плазма ($T_e \approx 1 \text{ eV} \approx 10000 \text{ K}$) е много по-висока от тази на йоните, атомите и молекулите ($T_e \gg T_{ii} > T_a \approx T_m \approx 500 \text{ K}$). Получаването на термична плазма с температура до $5 \times 10^4 \text{ K}$ е възможно в електрична дъга, а на нетермичната – в електрични високочестотни индукционни и свръхвисокочестотни разряди. Апаратите, в които се получава плазмата, се наричат плазмени генератори или плазмотрони.

Физичните свойства на плазмата се отличават от своите свойства на газовете, които съдържат само неутрални частици. Газовете не се влияят от електрични и магнитни полета, не светят, докато плазмата свети (изпускалъчение в микровълновия, оптичния и рентгеновия диапазон) и под въздействието на електрично поле се зарежда с електрически ток, а под влияние на магнитно поле се отнася като своеобразно диамагнитно вещество.

Важно условие за съществуване на плазмата са локалното термично равновесие и квазинеутралността. Локалността на термичното равновесие между различните частици в елементарния обем на плазмата се обуславя от неравномерното разпределение на температурата по сечението и дължината на плазменния обем. Квазинеутралността на плазмата означава равенство на обемните концентрации на положително и отрицателно заредените частици на плазмената струя. Ако означим концентрацията на положително заредените частици в обема на плазмата с N^+ , а на отрицателно заредените – с N^- , за да се изпълни условието за квазинеутралност, необходимо е $\sum N^+ = \sum N^-$. Установяването на термодинамично равновесие в плазмата се подпомага от процесите на йонизация и възбуждане на частиците (молекули или атоми) и от обратния процес – рекомбинация. Тези процеси се характеризират с температура на йонизация и температура на възбуждане.

Степента на йонизация на плазмата, G , представлява отношението на електрически заредените частици ($N_{\text{ел.з.}}$) към общия брой частици в плазменния обем (N_0 – електроннеутрални, и $N_{\text{ел.з.}}$), т.е. $G = \sum N_{\text{ел.з.}} / (\sum N_0 + \sum N_{\text{ел.з.}})$.

Слабо йонизирана плазма е тази, в която концентрацията на електроните $N_e < 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (степен на йонизация под 10%). Плътността на плазмата се определя от броя на йонизираните частици в 1 cm^3 . Връзката между температурата на йонизация и концентрацията на компонентите в плазмата се охарактеризира с приблизителното уравнение на Елверт:

$$n_e/n_0 = (3^{3/2} e_n E_{1,H}^2 kT / 16 \alpha^3 n E^3 g) \exp(-E_i/kT), \quad (1)$$

където α е константата на Зомерфелд; n – броят на валентните електрони; e_n – квантовото число на орбитите на валентните електрони; $E_{1,H}$ – енергия на йонизация на водорода; E_i – енергия на йонизация на газа; g – величина, приемаща стойности в границите от 1.4 до 4.0 в зависимост от конкретните условия; k – болцмановата константа; T – температурата, K.

Ако концентрацията на електроните $N/e > 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (степен на йонизация над 10%), плазмата е силно йонизирана. Тогава връзката между температурата на йонизация и концентрацията на компонентите в плазмата се представя от уравнението на Егерт-Саха:

$$n_e n_i / n_0 = (2Z_i / Z_0) (2\pi m_e kT / h^3) \exp(-E_i/kT), \quad (2)$$

където Z_i и Z_0 са съответно статистическата сума на йоните и на неутралните частици; h е константата на Планк; n_0 и n_i – концентрацията на неутралните частици и йони.

Плътността на плазмата се определя от броя на йонизираните частици в 1 cm^3 .

Плазмата се характеризира с изключително висока топло- и електропроводност. Високото й топлосъдържание (енталпия), което освен от средномасовата й температура зависи и от вида на йонизирания газ, определя нейното използване като носител на концентрирана топлинна енергия. Средномасовата температура се определя от температурата на тежките частици – йони, радикали, атоми и молекули, и не отчита електронната температура.

Плазмата има свойството да се съгъстява и разширява в определени граници. Тъй като температурата на плазменния обем е функция от честотата на сблъскване на частиците в плазмата и от плътността на тока, чрез използване на топлинни и магнитно-хидродинамични ефекти могат да се регулират нейните габарити: да се свива или разширява. Същността на топлинния ефект на свиване на плазмата (пинч-ефект I род) се състои в ограничаване на плазменния обем чрез охлаждане на външните му области. При охлаждането йонизацията в тези зони намалява и токът на електрическия разряд се стреми да се концентрира в по-горещата централна част на плазмата. Това води до увеличение на плътността на тока, а следователно и до повишаване на температурата. При по-нататъшното увеличение на плътността на тока в плазмата първостепенно значение придобива ефектът на магнитното свиване на плазмата (пинч-ефект II род). Силата на магнитното свиване на плазмата е право пропорционална на квадрата на тока и обратно пропорционална на квадрата на радиуса на канала, в който се генерира плазмата.

Нискотемпературната плазма може да бъде използвана за провеждане на химични реакции като: 1) източник на много концентрирана специфична енергия, с други думи, като източник на високо топлосъдържание при високи температури; 2) източник на положителни и от-

рицателни йони, които дават възможност да протичат йонни и йонно-молекулни реакции; 3) мощен източник на светлинно излъчване за фотохимични реакции.

В началото на 21 век нискотемпературната плазма намира разностранни приложения в химическата промишленост и металургията.

Условията на нискотемпературна плазма в областта на неорганичната химична технология се осъществява: високотемпературно свързване на азот до азотни оксиди, а от тях се получава азотна киселина; обезфлуорират се природни фосфати чрез редуциране или термично дисоцииране; получават се технически и чист силиций и силициеви съединения; пигментни и топлоустойчиви оксиди, нитриди, карбиди (карбонитриди), хидриди и бориди, шпинели и смесени оксиди, флуориди, озон, високоактивни катализатори, сорбенти и др. [1,3,6].

В органичната химична технология нискотемпературната плазма също намира широко приложение като среда и реагент за протичане на: пиролиз на въглеродороди във водородна или метанова плазма (получаване на ацетилен, водород, сажди, въглеродни наноструктури като тръбички, фулерени); пиролиз на въглеродороди в плазма, съдържаща хлор (получаване на винилхлорид); окисляване на въглеродороди (получаване на формалдехид); получаване на серовъглерод, на цианови съединения; полимеризиране на въглеродороди и др. [2].

В металургията приложението ѝ е за получаване на метали от руди, минерали или оксиди чрез редуциране или термично разлагане; получаване на интерметални съединения и композиционни материали; синтезиране на финодисперси (високодисперсни) и ултрадисперсни (нано-) прахове със специфични свойства – за легиране, модифициране на стомани и сплави; сфероидизиране на труднотопими вещества, нанасяне на топло- и корозионноустойчиви покрития, заваряване, рязане, разпръскване, стапяне и претопяване; получаване на монокристали; модифициране на повърхности: азотиране, циментация, алитиране, бориране, титаниране и много други [2,3].

Описание и особености на плазмохимичните процеси

Преди всичко е необходимо да се определят специфичните особености и закономерности на плазмохимичните реакции [1,3,6–9]. Условията, при които се реализира „елементарният акт“ (динамиката на сблъскването на реагиращите частици) на химичната реакция в „класическата“ арениусова химия, са следните: средната енергия на относителното движение на сблъскващите се частици (молекули) е не по-висока от $0.1 \text{ eV} \approx 1000 \text{ K}$; заселеността на основното колебателно ниво на първото електронно състояние преобладава значително над всички останали; реакции от вида $e + M$, $M^+ + M$, $e + M$ и т.н. практически липсват; продуктите на реакцията по правило не са възбудени; еластичните

сблъсквания са доста повече от нееластичните, ето защо за много от случаите молекулите могат да се представят като твърди еластични сфери.

При плазмохимичните реакции положението е друго. Средната енергия на молекулите е по-голяма от 0.1 eV ; ударите често предизвикват възбуждане (на различни нива) на молекулите, а продуктите на химичната реакция, които се получават в резултат на ефективните сблъсквания, се оказват във възбудени електронноколебателни състояния; сблъскването на молекулите с електроните и йоните (и на йоните помежду им) е доста съществено, поради което не може да се използва моделът на еластичните сфери както при арениусовата кинетика.

За плазмохимичните реакции са характерни следните особености [1]:

1. Нееластичните сблъсквания са нова отличителна черта на газа при висока температура (при високи енергии) в сравнение с обикновените газове (едноатомни), чиито свойства се описват задоволително от кинетичната теория, основана на отчитането на еластичните удари. Кинетичната теория обяснява някои особености в поведението на реагиращите многоатомни газове с предположението, че нееластичните удари са редки; това приближение е толкова по-неточно, колкото е по-висока енергията (температурата) на газа.

2. Характерните времена на различните физични и химични процеси се изравняват и отделните процеси не могат да се разграничат, както това се допуска в класическата равновесна химична кинетика.

3. В интересувашата ни енергийна област вече не може да се разграничи физичната от химичната кинетика. Ако скоростта на химичната реакция превишава честотата на обикновените удари с енергиен обмен, настъпва отклонение от равновесните условия. Това може да доведе до нарушаване на максвел-болцмановото разпределение по енергии и до намаляване на дела на неговата високоенергийна част поради протичащите реакции. Известни са случаи, когато е необходимо да се различава температурата на постъпателното, колебателното и въртеливото движение, когато различните по материален състав компоненти на системата (електрони, йони, молекули) имат силно отличаващи се температури, когато не може да се приписва на системата каквато и да е температура (неравновесни, стационарни и релаксационни системи). За равновесната система понятието единна температура няма смисъл. Въпросът се състои във въвеждането на нови понятия, без които пълното описание става невъзможно. Към тях се отнасят преди всичко заселеността на нивата (числото на запълване), релаксацията по различни степени на свобода, изменението на функциите на разпределение в пространството и времето. Във всички тези случаи използването на арениусовата кинетика е неприложимо, а обикновеният израз за скоростта на химичната реакция няма смисъл.

4. В плазмохимичната кинетика е необходимо да се разглеждат многоканални процеси. От квантовомеханична гледна точка това означава (за простота в изложението ще говорим за два канала), че в известен интервал от енергии е възможно съществуването на две двойки частици, $A_1 + B_1$ и $A_2 + B_2$, т. е. има две независими и удовлетворяващи граничните условия вълнови функции на разглежданата система.

5. Праговият характер на реакциите (съществуването на един и само на един праг, от който започва реакцията), толкова типичен за класическата арениусова кинетика, може да не се проявява при плазмохимичните реакции. При тях е необходимо да се има предвид, че химичните процеси протичат от различни квантови състояния и че за цялата система или в крайна сметка за една от нейните подсистеми може като цяло да има надпрагова енергия.

Изброените пет особености на плазмохимичните реакции представляват по същество характерните черти на неравновесните химични процеси, частен случай на които са реакциите в нискотемпературна плазма. От казаното дотук става очевидна ограничеността на арениусовата кинетика, която има смисъл само близо до равновесието (т.е. при малки възбуждания, когато системата все още може да се смята за квазиравновесна), с други думи, когато за системата може да бъде определена една температура, разглеждана като параметър на максвел-болцмановото разпределение.

Основно уравнение на плазмохимичната кинетика

Химичната кинетика е наука за механизма и скоростта на химичните реакции. В химичната кинетика основни са два параметъра: концентрацията n и времето t . Времето може да се изменя в границите $0 \leq t < \infty$, а концентрацията – $0 \leq n < \infty$. Задачата на кинетиката е да намери връзката между тези параметри под формата на непрекъсната и диференцируема функция $n_1 = f(t)$. В общия случай:

$$n_1 = f(\tau, \alpha_i), \quad (3)$$

където α_i е ред от няколко параметъра, които влияят върху концентрацията.

За определяне на концентрацията е необходимо да се реши нелинейно диференциално уравнение от първи порядък от вида:

$$n_1 = dn_1/d\tau = \varphi(n_1, \beta_1), \quad (4)$$

където β_1 е ред от параметри, влияещи върху скоростта на изменение на концентрацията.

В арениусовата химична кинетика коефициентът на пропорционалност в кинетичните уравнения е скоростната константа на химичната реакция, която не се изменя с времето, но съществено зависи от температурата:

$$K_j = K_0 \exp(-E/kT). \quad (5)$$

Като се задават началните условия, може да се реши система от уравнения, от които да се намери зависимостта на скоростната константа от температурата.

Както бе споменато, плазмохимичната система не всякога може да бъде охарактеризирана с една постоянна температура. Кинетиката на плазмохимичните процеси не трябва да се разглежда откъснато от изследването на кинетиката на заселеността на различните възбудени състояния. Действително дори при наличие на максвел-болцманово разпределение по постъпателни степени на свобода (реакция в „газов термостат“) на всяка реагираща частица и на всяка частица от продуктите на реакцията трябва да се поставят индекси, характеризиращи техните квантови състояния по електронни, колебателни и въртеливи степени на свобода. Всяка частица, притежаваща различни индекси, трябва да се разглежда като самостоятелен „вид“ молекула. Очевидно в реагиращата система наред с химичните винаги ще протичат и физични процеси, водещи само до изменение на индексите на частиците (преходи между различни квантови нива).

Новите изисквания предопределят и новия подход при решаване на плазмохимичните кинетични задачи. Понастоящем е трудно да се каже кое уравнение трябва да лежи в основата на неравновесната химична кинетика. В средата на миналия век определена известност получи уравнението на Паули. За мономолекулна реакция, която протича в термостат на идеален газ, уравнението на Паули се записва така:

$$dn_i(\tau)/d\tau = \omega \sum P_{ij} n_j(\tau) - \omega \sum P_{ji} n_i(\tau) - k_1 n_i(\tau) + R_i(\tau), \quad (6)$$

където $n_i(\tau)$ е концентрацията на реагиращите молекули в i -то енергийно състояние в момент τ ; P_{ij} – вероятността (пресметната за един удар) при сблъскване на реагиращата молекула с молекула от термостата тя да премине от j -то в i -то енергийно състояние; P_{ji} – същият преход от i състояние в състояние j ; K_i^* – коефициентът на скоростта на химичната реакция за i -тото енергийно състояние; $R_i(\tau)$ – скоростта на възбуждане на i -тото ниво за сметка на външен източник; ω – специфичната честота на ударите; $\omega \sum P_{ij} n_j(\tau)$ – нарастването на частиците на i -ниво от всички j -нива; $\omega \sum P_{ji} n_i(\tau)$ – намаляването на частиците от i -тото ниво поради преход в j -ниво; $k_1 n_i(\tau)$ – намаляването на частиците от i -ниво под влияние на химичната реакция. В този вид уравнение (6) е вярно за всяко i -то състояние на системата. Ще отбележим някои особености на уравнението на Паули: 1) това уравнение е уравнение за вероятностите на разпределение по различни състояния; 2) изменението на $n_i(\tau)$ се определя от баланса между нараства-

* В плазмохимичната кинетика е прието скоростната константа на химичната реакция да се нарича коефициент на скоростта на химичната реакция.

нето и намаляването; 3) уравнението е приложимо за безкрайно големи системи, където макар и едно от квантовите числа е непрекъснато; 4) то описва необратимото движение; 5) решението му се стреми към някое фиксирано равновесно разпределение. Уравнението на Паули има чисто математически предимства от гледна точка на числените методи за пресмятане. Това уравнение е удобно за числено интегриране на ЕИМ и може да се съпостави с експеримента на различни етапи от анализа на кинетичните задачи. Съществено значение има и обстоятелството, че уравнението на Паули в известен смисъл е пряко обобщение на уравненията на класическата химична кинетика. Действително, ако не се отчитат преходите между нивата, уравнението на Паули се свежда до уравнението на обикновената химична кинетика. В лявата част на уравнението на Паули отсъства индексът на n , а в дясната заедно с индексите отсъстват и първите два члена. Съществува мнение, че благодарение на това си свойство уравнението на Паули може да бъде приложено в основата на неравновесната химична кинетика. В съвременните литературни източници могат да се намерят сериозни аргументи в полза на приложението на това уравнение за всякакви необратими и релаксационни процеси не само в химичната кинетика.

Плазмохимични процеси в кондензирана фаза

Доста от плазмохимичните процеси протичат при използване на реагенти в кондензирана фаза или пък крайните продукти (или някои от тях) се получават в кондензирана фаза. При този тип плазмохимични процеси особена роля играят процесите на топло- и масопренасяне. По принцип лимитиращ стадий на процесите при използване на кондензирана фаза в нискотемпературната плазма е скоростта на изпарение на твърдите частици. Особено широко разпространение намират този вид процеси в плазмометалургията. Предложен е математически модел за описване на отнасянето на частиците, внесени в плазмената струя. При съставянето на този модел са направени следните допускания: прахът по сечението на струята е разпределен равномерно, прахообразните частици имат сферична форма, температурата по сечението на частиците е постоянна. Показано е, че върху степента на преминаване в газова фаза на всяка от разглежданите системи газ-материал (Ar-W ; $\text{H}_2\text{-WO}_3$) силно влияят началната температура на плазменния поток и размерът на частиците.

Експерименталните изследвания за поведението на твърдите частици в плазмена струя показват, че частиците и газът се движат с различни скорости. Наблюдава се т. нар. ефект на приплъзване, т.е. на обтичане на частиците с газ. Обтичането на твърдите частици в плазменния поток при атмосферно налягане може да се осъществи в режим на непрекъснат поток, в поток с приплъзване и в свободно молекулно движение в зависи-

мост от стойността на числото на Рейнолдс за плазменния поток. Показано е, че съдържанието на прах в плазмата (запращена плазма) довежда до понижаване на температурата на газа и до равномерно разпределение на параметрите по сечението. Освен това прахът турбулизира струята (при ламинарен поток) и намалява турбулентността (при наличие на начална турбулентност на потока). Въз основа на опитните резултати за стойностите на скоростта и температурата на частиците и плазменния поток може да се изчисли времето за стапяне на частиците с различни размери от различни материали. Например, за волфрамови частици с фракционен състав $5 \mu\text{m}$ и температура на аргоновата плазма 5000 K е необходимо време за тяхното изпаряване приблизително 10^{-5} s ; при $100 \mu\text{m}$ $\tau \approx 1 \text{ s}$. Естествено степента на изпарение на частиците зависи от топлофизичните свойства на системата газ-материал. Например, при еднаква начална температура на аргоновия поток (8000 K) и радиус на частиците $2.5 \mu\text{m}$ степента на изпарение на въглеродните частици е три пъти по-малка, отколкото на волфрамовите. Ако вместо аргон се използва водород, поради нарастване на коефициента на топлоотдаване и увеличаване на времето на престоя на частиците в зоната на високите температури степента на изпарение рязко нараства.

Пренебрегването на ефекта на приплъзване довежда до значителни грешки при определяне на времето, необходимо за изпаряване на праха. Свойствата на получените кондензирани продукти зависят още от приложението на метода на закаляване и от скоростта на този процес.

Чрез промяна на скоростта на закаляване могат да се получат продукти както със стехиометричен, така и с нестехиометричен състав, а така също и различни междинни вещества с равновесен или неравновесен състав. Примери за такива съединения ще бъдат посочени при разглеждането на конкретните плазмохимични процеси. Образоването на подобни съединения се дължи на това, че в плазмата, за разлика от традиционните енергийни източници, използвани за получаване на труднотопими вещества, съществуват свободни електрони, електронно възбудени атоми и молекули на реагентите. Например, при редуцирането на оксиди и други съединения до метали или неметали се използват свободните електрони на плазмата. По такъв начин в условията на нискотемпературна плазма редуционните процеси се ускоряват. Като се използват различни режими на закаляване, например при редуционните плазмохимични процеси, могат да се получат метали в прахообразно състояние с различна дисперсност, нишковидни продукти и слитъци. Като се използва разликата в парциалните налягания на различните метали при температури над температурата на кипенето им, може да се приложи високотемпературна фракционна кондензация, т.е. да се постигне разделянето им, като се изхожда от техни сплави.

Предимства и недостатъци на плазмохимичните процеси

Независимо от това, доколко понятието „плазмохимия“ характеризира качествените различия на сравнително новата област от химията от съществуващите, нискотемпературната плазма е завоювала сравнително стабилно място в технологията на неорганичните и органичните материали и металургията, за технологията на високотемпературното обработване на материалите и получаването на защитни и антикорозионни покрития.

Нискотемпературната плазма може да бъде използвана за провеждане на химични реакции като: 1) източник на много концентрирана специфична енергия, т.е. източник на високо топлосъдържание при високи температури; 2) източник на положителни и отрицателни йони, които дават възможност за протичане на йонни и йонно-молекулни реакции с високи скорости; 3) мощен източник на светлинно излъчване за фотохимични реакции.

В началото на 21 век нискотемпературната плазма намира разностранни приложения в химическата промишленост и металургията. Както вече споменахме, в условията на нискотемпературна плазма в областта на неорганичните химични технологии [1] се осъществяват следните процеси: високотемпературно фиксиране на азота с оглед получаване на азотна киселина; обезфлуоряване на природни фосфати и окисление на фосфор и пещен газ от фосфорното производство за получаване на азотнофосфорни торове; синтезиране на циановодородна киселина; получаване на редица неорганични пигменти – титанов диоксид; получаване на технически и чисти силиций и силициев съединения – бели сажди (силициев диоксид); получаване на диалуминиев триоксид; окисление на хлороводород до хлор; получаване на хидразин, калциев цианамид; редуциране на метали от оксиди, халогениди, сулфиди и други съединения; отделяне на ценни компоненти от руди и концентрати; конверсия на халогениди в оксиди, нитриди, карбиди и редица други пигментни и топлоустойчиви оксиди, нитриди, карбиди (карбонитриди), хидриди и бориди, шпинели и смесени оксиди, флуориди, озон, високоактивни катализатори, сорбенти и др. През последните няколко години се появиха съобщения за оригинални разработки по приложение на нискотемпературната плазма за синтез на различни вещества, високоактивни и термоустойчиви катализатори, пигменти, включително на труднотопими съединения, като оксиди, карбиди, нитриди, бориди и др. Голям дял имат изследванията по получаване на високотемпературно топими съединения и твърдосплавни изделия.

В органичните химични технологии [2] нискотемпературната плазма също намира широко приложение като среда и реагент за протичане на следните процеси: пиролиз на въглеродороди във водородна или метанова плазма (получаване на ацетилен, водород, сажди); пи-

ролиз на въглеродороди в плазма, съдържаща хлор (получаване на винилхлорид); окисление на въглеродороди (получаване на формалдехид); получаване на серовъглерод, на цианови съединения; полимеризация на въглеродороди и др.

За металургията [2] може да отбележим следните процеси: получаване на метали от руди, минерали или оксиди чрез редуциране или термично разлагане; получаване на интерметални съединения и композиционни материали; синтезиране на финодисперсни (високодисперсни) и ултрадисперсни (нано-) прахове със специфични свойства; сфероидизиране на труднотопими вещества, нанасяне на топло- и корозионноустойчиви покрития, заваряване, рязане, разпръскване, стапяне и претопяване; получаване на монокристали; модифициране на повърхности: азотиране, циментация, алитиране, бориране, титаниране и много други.

Плазмохимичните процеси са особено перспективни за промишлена реализация на посочените химични реакции при следните условия: 1) равновесието е изтеглено в посока на високите температури; 2) рязко нарастване на скоростта с повишение на температурата; 3) неравновесни условия за постигане на високи добиви; 4) използване на достъпни, евтини, с непостоянен състав суровини, чието преработване по традиционните методи често пъти е икономически нецелесъобразно или дори невъзможно.

Нискотемпературната плазма може да бъде използвана за провеждане на химични реакции като източник на топлинна енергия и като извънредно реактивоспособен агент.

Плазмохимичните процеси имат следните предимства [1,3,4,6–9]. 1) Те протичат в условията на големи специфични енталпии и високи температури с високи скорости (време на контакт $\approx 10^{-3}$ – 10^{-5} s). С това е свързана високата степен на миниатюризация на плазмохимичната техника (например плазмохимичен реактор за пиролиз на метан с производителност 25 000 t годишно има дължина 65 cm и диаметър 15 cm). 2) Повечето плазмохимични процеси, представляващи интерес за практиката, протичат едностадийно. 3) Плазмохимичните процеси са практически нечувствителни към примесите в изходните суровини (например при плазмохимичен пиролиз на природен газ се допускат 20–25% примеси към метана, при получаване на чисти метали от минерали съставът на минералите не е от съществено значение и т.н. 4) При плазмохимичните процеси се създава възможност за използване на труднопреработвана, но достатъчно достъпна суровина (въздух – за получаване на азотен оксид, а от него – азотна киселина; природен газ – за получаване на ацетилен; труднотопими металсъдържащи минерали – за получаване на метали, соли и оксиди и т.н. Отпадъците от редица химични и металургични производства могат да бъдат използвани като изходна суровина. 5) Плазмохимичните процеси се моделират, оптимизират и управляват добре. 6) За упра-

влението на нискотемпературна плазма могат да се прилагат газо- и електродинамични методи, при което се намаляват изискванията за топлоустойчивост на конструкционните материали на плазмохимичния агрегат. 7) Плазмохимичните процеси имат големи перспективи при получаването на чисти и свръхчисти вещества, тъй като в безелектродна високочестотна индукционна плазма и свръхвисокочестотна плазма чистотата на продуктите се определя само от чистотата на изходната суровина и дори може да бъде повишена през време на процеса. 8) Важно предимство на плазмохимичните процеси е еднотипността на тяхното технологично организиране. Принципната схема на един плазмохимичен агрегат за какъвто и да е плазмохимичен процес включва генератор на нискотемпературна плазма (плазмотрон), смесител, плазмохимичен реактор, закаляващо устройство и устройство за разделяне и събиране на крайните продукти.

Ако обаче броят на изучените реакции се съпостави с процесите, реализирани в промишлеността, не може да не се забележи съществена диспропорция между тези две групи. Плазмената техника недостатъчно бързо се внедрява в химичната технология независимо от големите ѝ потенциални възможности и предимства пред съществуващата химична технология, които бяха изброени. От предимствата още веднъж ще изтъкнем замаяната на „процеса във вана“ с „процес в поток“, термичното обработване без големи капитални разходи, равномерността на обработването, бързото нагриване до високи температури и бързото закаляване на продуктите на реакцията, възможността да се извършват високотемпературни процеси в реактор със студени стени, прилагането на газодинамично и електромагнитно смесване на реагиращите вещества, намаляването на размерите и корозията на плазмохимичните реактори.

Причините за недостатъчно високите темпове на реализиране на плазмохимичните процеси в промишлеността са следните [1,3,4,6–9]. 1) Възможността за прилагане на алтернативни традиционни методи за получаване на химична продукция. Много често предлаганият за реализиране плазмохимичен процес се основава на същите химични реакции, както и съществуващият метод, но се отличава от него само по начина на нагриване (зона на електричен разряд или плазмен топлоносител). При това броят на технологичните операции при получаване на нужното вещество често не се съкращават, не се намалява понякога и разходът на електроенергия за единица продукт, а миниатюризацията на плазмохимичните реактори се съпровожда с появата на обеминости, понякога не много сигурни електрически съоръжения, сложна система за пречистване на газовете от аерозоли, която лошо се съгласува със спецификата на плазмоструйния процес. В крайна сметка много често се създава положение, при което плазмохимичният вариант на процеса се намира на едно и също икономическо ниво с традиционния вариант, когато понастоящем се

води борба за всеки киловатчас електроенергия и всеки процент по-висок добив. Необходимо е да се разработват такива плазмохимични процеси, при които се получават вещества с качествено нови, полезни за народното стопанство свойства, вещества, които не са получавани по традиционните методи и не могат да се получат, като например нанодисперсни прахове на метали, оксиди, нитриди, карбиди, бориди, катализатори, пигменти, композиционни материали и др. Необходимо е да се разработват такива плазмохимични процеси, които не се припокриват с вече съществуващите технологични схеми за получаване на различни вещества, а да изменят технологичните принципи и да доведат до рязко намаление на броя на технологичните операции, да доближават енергийните разходи на процеса до теоретичните стойности, да се миниатюризира не само реакторът, но и източникът на електрическо захранване при пълна автоматизация и компютързация на процеса. 2) Недостатъчно високо развитата техника за генериране на нискотемпературна плазма, макар да има частични успехи в разработването и създаването на електрически източници за захранване на плазмотрони (електродъгови и високочестотни индукционни). 3) Незадоволителните технически решения на процесите за смесване на веществата с плазмата, дозирането на кондензираната фаза, закаляването на продуктите на реакцията, пречистването на газовете от прах, утилизацията на топлината. 4) Недостатъчните данни за топлофизичните, електрофизичните и термодинамичните параметри на веществата в областта на плазмените температури, липсата или несигурността на кинетичните константи на елементарните реакции. Тези обстоятелства влияят върху резултатите от проектирането и изчисляването на плазмохимичната апаратура и понякога стават причина процесът да се реализира в условия, далечни от оптималните. 5) Липсата на сигурни методи за диагностика на химически реагиращата високотемпературна среда, особено в случаите, когато в резултат на реакция се отделя кондензирана фаза. 6) Незадоволителната връзка на изследователите в областта на химията и физиката на плазмата с технолозите и специалистите, работещи върху електротермичните съоръжения, липсата на координация при провеждането на фундаментални и приложни изследвания.

Като се имат предвид предимствата и недостатъците на плазмохимичните методи, определено може да се твърди, че за условията на нашата страна (сравнително скъпа електрическа енергия, липса на достатъчен опит в плазмохимичната техника) определен интерес представлява реализирането на тези плазмохимични процеси, които са свързани с разработването на малотонажни производства за получаване на вещества и изделия с особени специфични свойства. Като се отчитат икономическите показатели като основни при организирането на плазмохимични производства и като се имат предвид обнадеждаващите резултати в лабораторен и пило-

тен мащаб за получаването на някои чисти продукти – нанодисперсни прахове (катализатори, оксиди, карбиди, пигменти и др.), у нас съществуват реални предпоставки и опит за създаването на плазмохимични производства.

Улавяне на нанодисперсни прахове

При получаването на нанодисперсни прахове по плазмохимични методи естествено възниква проблемът за тяхното улавяне. Като най-прости и сигурни методи за улавянето на нанодисперсните прахове са филтруването с ръкавни филтри (сухо улавяне), задържането им в кондензационни скрубери (мокро улавяне) и с електрофилтри. За осигуряване на максимална безопасност на процеса по перспективно е мокрото улавяне с инертна по отношение на праха течност. В този случай готовият продукт може непрекъснато да се извежда от системата като достатъчно концентрирана суспензия, но от друга страна отделянето на нанодисперсните прахове от тази суспензия също създава допълнителни проблеми.

Мокрите методи се използват предимно тогава, когато твърдата фаза е отпадък или не затруднява по-нататъшното ѝ преработване, а сухите методи дават възможност за събиране на праха, когато той е желан продукт, както например при получаването на нанодисперсни прахове и наноструктури). Между известните сухи методи за почистване на промишлени газове от прах най-голяма ефективност за улавяне на нанодисперсни частици се постига практически само при използването на ръкавни филтри и електрофилтри. Изборът на един от тези два типа апарати се определя от техникоикономически съображения.

Понастоящем в патентната и периодичната литература сравнително бегло се разглеждат въпросите за улавянето на нанодисперсни прахове. Тъй като изследванията се водят предимно на лабораторен и пилотен етап, публикациите отразяват предимно лабораторно улавяне на нанодисперсни прахове. В Института по топло- и масообмен при Академия на науките на Беларус (г. Минск) се използват плоски филтри, закрепени между два фланеца, като задържащата преграда е от стъклоvlakно или финодисперсна метална мрежа. В Института по неорганична химия на Академия на науките на Латвия (г. Рига) за прахоулавяне към високочестотно индукционните и електродъговите плазмохимични агрегати се поставят ръкавни филтри с различна конструкция, като се започне от обикновен филтрувален чорап и се стигне до многосекционни ръкавни филтри. Освен това, като се има предвид периодичността на процесите при лабораторните изследвания, чиято насоченост е предимно в търсене на оптимални условия за водене на плазмохимичните процеси с оглед получаване на продукти с желани свойства, ръкавните филтри най-добре се доближават до тези изисквания.

Доскоро широкото използване на ръкавните филтри в улавянето на плазмохимично синтезирани нанодисперсни прахове се ограничаваше от температурната граница на термична устойчивост при експлоатацията на филтруващите материали. Естествените вълнени и памучно хартиени тъкани не издържат при продължителна работа температури над 350–360 К, което явно е недостатъчно при улавяне на плазмохимично синтезирани нанодисперсни прахове, колкото и интензивно закаляване да се провежда.

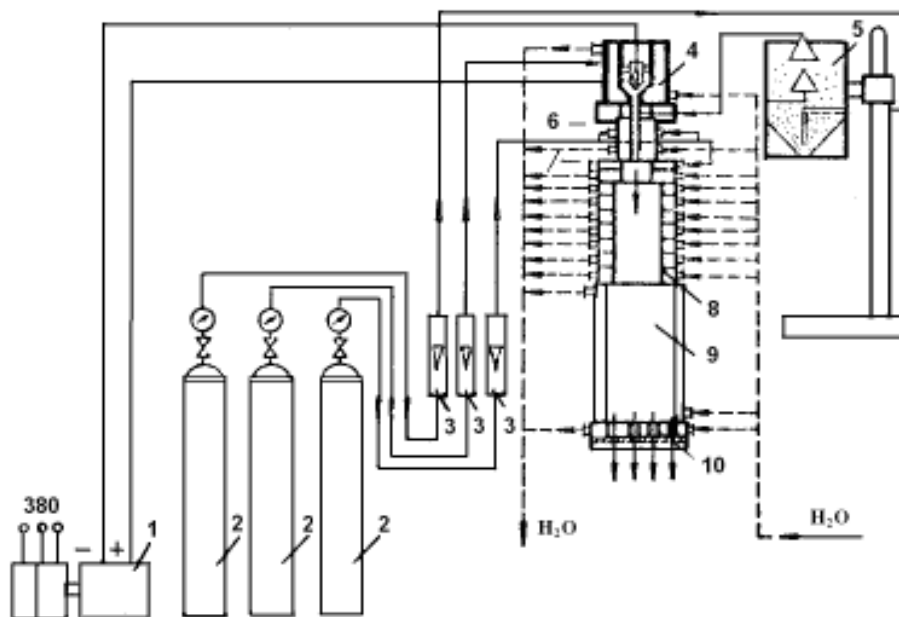
През последните десетилетия бяха създадени нови филтруващи материали. Синтетичните тъкани от рода на нитрона и полиестера дадоха възможност да се повиши температурната граница на работа на ръкавните филтри до 400–410 К, а използването на тъкани от стъклоvlakно, които притежават много добри филтруващи свойства, позволи широко да се внедрят филтри при температури на газопраховата смес над 570 К, което напълно задоволява високотемпературното и в частност плазмохимичното синтезиране на нанодисперсни прахове. Използването на платна от метални нишки дава възможност да се работи при значително по-високи температури.

Повишението на ефективността на улавяне на нанодисперсните прахове, получени в условията на нискотемпературна плазма, може да се постигне по различни начини: 1) чрез използване на комбинирани (многостепенни) схеми за прахоулавяне, например системата циклон-ръкавни филтри-електрофилтри; 2) чрез използване на високоскоростни апарати, които работят в различни газодинамични режими; 3) чрез използване на физикохимични методи за обработка на прахогазови потоци, например агрегиране, използване на повърхностно активни вещества, изменение на адхезионните свойства на повърхността на апарата и др.

Един от най-важните пътища за интензифициране на процесите на разделяне на нееднородни прахогазови системи е разработване и задълбочаване на различните аспекти от теорията на утаяването. Така например, има много бели петна в теорията на взаимодействието на силовите полета – недостатъчно е изучено взаимодействието на силовите разряди (електрическите разряди) в прахогазовите системи с различна концентрация при различно разпределение на частиците по размери, а също в хидродинамиката на нееднородните системи в пространството между електродите в нееднородно електрично поле. От своя страна нанодисперсните прахове притежават особена специфика, която трябва да се отчита при разработване на методите за улавянето им.

Апаратурно оформяне на плазмохимични процеси за получаване на нанодисперсни прахове

На фигура 1 е показана схема на инсталацията за плазмохимично получаване на нанодисперсни прахове.



Фиг. 1. Схема на плазмохимична инсталация за получаване на нанодисперсни прахове [1,3,4,6–9]: 1 – генератор за постоянен ток; 2 – бутилки с плазмобразуващ, прахоносещ и закаляващ газове; 3 – разходомери; 4 – електродъгов плазмотрон ($D_k = 5$ mm); 5 – вибрационно прахподаващо устройство; 6 – водоохлаждан плазмохимичен реактор; 7 – закаляване на реакционните продукти с газ; 8 – закаляващо устройство; 9 – прахоуловителна камера; 10 – филтър.

Като плазмобразуващ и прахоносещ газ се използва технически аргон (99%). При употребата на плазмохимичен реактор със „студени“ стени (CW) се създават условия за получаване на налеп от стопилка върху стените на реактора. При използването резултати от моделните пресмятания в предходната глава, реакторът е изработен от неръждаема стомана, цилиндричен, водоохлаждан с дължина 0.1 m и диаметър 0.02 m. При реактор с „горещи“ стени (WW) със същите размери, изработен от термоустойчива керамика, температурата на стените достига до 1500 K и налеп не се образува.

Тук е мястото да се посочи, че подробна информация за електродъговите плазмотрони, класификацията им, конструктивните особености и характеристиките им, и др. може да се намери в литературата [1–3]. Трябва само да отбележим някои от най-важните характеристики на плазмотроните: коефициентът на полезно действие (к.п.д.), средномасовата температура на плазмата и продължителността на работа. Волт-амперните характеристики на плазмотроните определят параметрите на източниците за захранване на плазмените генератори.

Топлинният коефициент на полезно действие на плазмотрона $\eta = W_{\text{ел.}}/W_{\text{г}}$, където $W_{\text{ел.}}$ е мощността, подавана на газовия поток в плазмотрона, kW; $W_{\text{г}} = W_{\text{ел.}} + W_{\text{в}}$ – общата мощност на електрическата дъга, kW; $W_{\text{в}}$ – мощността еквивалентна на топлината, отнета през стените на електродите с охлаждащата вода, kW.

Коефициентът на полезно действие на плазмотрона зависи от неговия вид, режима на работа и природата на работния газ. При съвременните електродъгови плазмотрони максималната стойност на к.п.д. е 75–92%.

Средномасовата температура на нискотемпературната плазма, която се намира в състояние на локално термично равновесие, може да бъде определена чрез измерване на абсолютните интензивности на спектралните линии, изпускани от оптически тънък слой еднородна плазма. Освен това енталпията на плазмата, а чрез нея температурата, може да се измери с помощта на калориметрични сонди.

С достатъчна точност (грешка $\pm 5\%$) средномасовата температура на плазмотрона и плазмохимичния реактор се измерва по калориметричния метод:

$$T_{\text{ср.м.}} = W_{\text{стр.}}/c_{\text{р.г}}D_{\text{г}} \text{ и} \quad (7)$$

$$H_{\text{ср.м.}} = c_{\text{р.г}}T_{\text{ср.м.}} = W_{\text{стр.}}/D_{\text{г}}, \quad (8)$$

където $T_{\text{ср.м.}}$ е средномасовата температура на дъгата, K; $c_{\text{р.г}}$ – специфичната топлина на използвания плазмобразуващ газ, $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; $D_{\text{г}}$ – разходът на плазмобразуващия газ, kg s^{-1} ; $H_{\text{ср.м.}}$ – средномасовата енталпия на плазмата, kJ s^{-1} ; $W_{\text{стр.}}$ – мощността на плазмената струя, kW;

$$W_{\text{стр.}} = W_{\text{ел.}} - W_{\text{в}} \quad (9)$$

където $W_{\text{ел.}} = UI$ е мощността, консумирана от плазмотрона, kJ s^{-1} ;

$$W_{\text{в}} = c_{\text{р.в}}D_{\text{в}}(T_2 - T_1), \quad (10)$$

където $W_{\text{в}}$ е погълнатата от охлаждащата вода мощност, kJ s^{-1} ; $c_{\text{р.в}}$ – специфичната топлина на водата, $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; $D_{\text{в}}$ – дебитът на охлаждащата вода, kg s^{-1} ; T_1 – темпера-

турата на охлаждащата вода при влизането в плазмотрона, K ; T_2 – температурата на охлаждащата вода при излизането от плазмотрона, K .

Средномасовата температура на плазмохимичния реактор също се определя калориметрично:

$$W_p = W_{\text{стр.}} + W_r - \Delta W_b, \quad (11)$$

$$W_p = c_{p,r} D_r T_p + c'_{p,r} D'_r T'_p, \quad (12)$$

$$T_p = W_p / (c_{p,r} D_r + c'_{p,r} D'_r), \quad (13)$$

където $c'_{p,r}$ е специфичната топлина на прахоносещия газ, $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, а D'_r – дебитът на прахоносещия газ, kg s^{-1} .

Продължителността на работа на плазмотроните се определя най-вече от скоростта на износване на електродите, което настъпва поради топлинното претоварване и в резултат от химичното взаимодействие на материала на електродите с плазмообразуващия газ. За да се ограничи топлинното претоварване на електродите, прилага се интензивно охлаждане с вода или газ, при което енергийните загуби с охлаждащата вода са необратими. Втората причина е сравнително лесно преодолима – реагентите се внасят в зоната на дъгата след електродите.

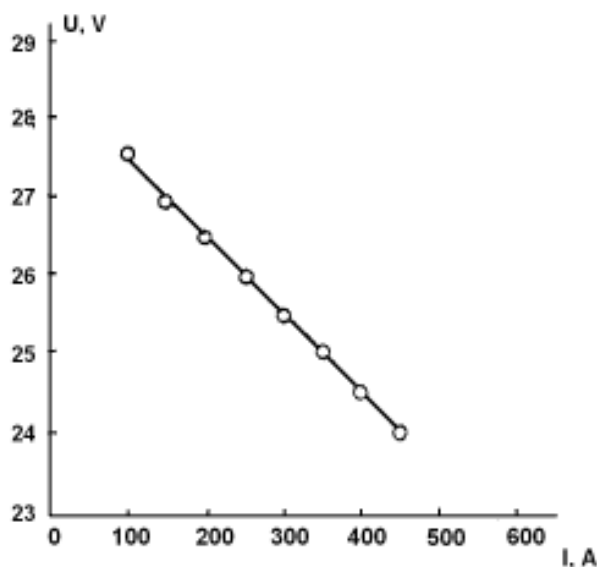
Като конструктивни материали за електродите на плазмотроните се използват материали или сплави, притежаващи висока температура на топене, висока топлопроводност и необходимата химична устойчивост по отношение на плазмообразуващия газ. Най-широко разпространение са получили медта, ториран или лантаниран волфрам, молибден, графит, цирконий и др. В окислителната среда най-устойчиви към ерозия са безкислородната мед и цирконият, което се обяснява с факта, че в началния момент върху повърхността им се образуват тънки оксидни корички, които предпазват електродите от разрушаване в процеса на по-нататъшната работа на плазмотрона.

За изолиращи материали в плазмотроните се прилагат борен нитрид, азбестоцимент, тefлон, ебонит, епоксидна смола, слюда, каучук и др. материали. Останалите възли и детайли на плазмотроните се изработват от обикновени евтини материали.

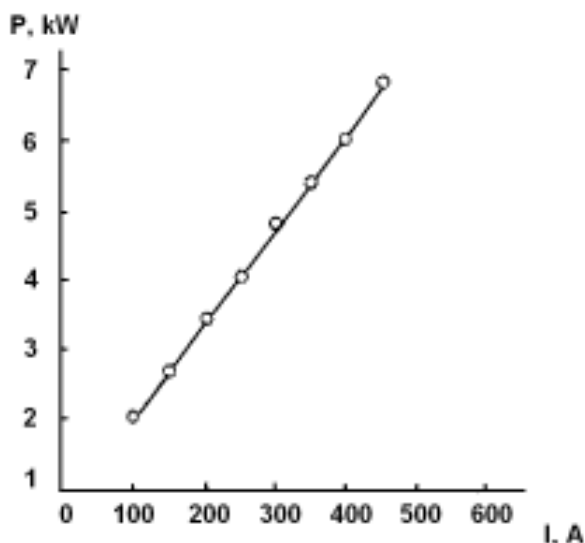
Плазмотронът се състои от подвижен носач на катодната глава, изработена от месинг. В единия му край се закрепва маркучът за охлаждащата вода и коаксиално разположения в него проводник на отрицателния полюс на постояннотоковия генератор с плавно регулируем ток до 600 А и постоянно напрежение на празен ход 70 V, а в другия край се закрепва катодната глава. Тя е изработена от безкислородна мед с пресован в нея катод от ториран волфрам. Подвижният носач е изработен също от месинг и се поставя в тялото на плазмотрона. Изолацията между катодната глава и тялото на плазмотрона се осъществява с епоксидна смола и тefлонови втулки. В тялото са предвидени канали за охлаждаща вода и плазмообразуващия газ. От канала за газа, последният

навлиза в прикрепена към тялото газова камера, която чрез завихрител осигурява правилното разпределение, формиране и насочване на газовия поток. По този начин се осигурява и стационарен режим на работа на плазменния стълб. В предната част на тялото е поставена медната анодна дюза, разположена концентрично около катода. Тя осигурява формирането на плазменния факел и смесването на прахообразните материали с високоенталпийния газов поток. Тялото, подвижният носач и дюзата са съединени помежду си с отвори, които осигуряват нормално движение на охлаждащата вода. Подаването на вода и газ става с арматура, която е снабдена с резбови глави за присъединяване към водопровода и газопровода. Регулирането на тока в дъгата става посредством потенциометър, вграден в захранващия генератор. При високи стойности на разрядното напрежение при нужда се включват в паралел два токоизправителя. Работната точка на плазмотрона по ток и напрежение съответства на точката на пресичане на волтамперните характеристики на дъгата и генератора.

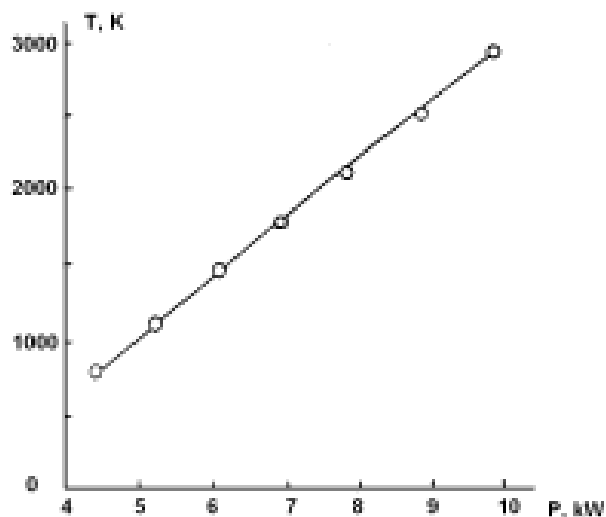
На фигура 2 е показана волтамперна характеристика на електродъгов плазмотрон при разход на плазмообразуващ газ аргон 0.792 g s^{-1} ($1.7 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Известно е, че стойността на разрядното напрежение на електрическата дъга освен от природата на плазмообразуващия газ се определя от разстоянието между анода и катода. При варирането на разрядния ток в интервала 100–500 А (фиг. 2) стойностите на разрядното напрежение монотонно се понижават с нарастване на тока, като зависимостта $U = f(I)$ е линейна. Линеиността на зависимостта $U = f(I)$ предопределя линеиния характер на $P = f(I)$ (фиг. 3). Вижда се, че при постоянен разход на плазмообразуващ газ с повишаване на тока нараства консумираната от плазмотрона мощност, респективно средномасовата температура на плазмената струя.



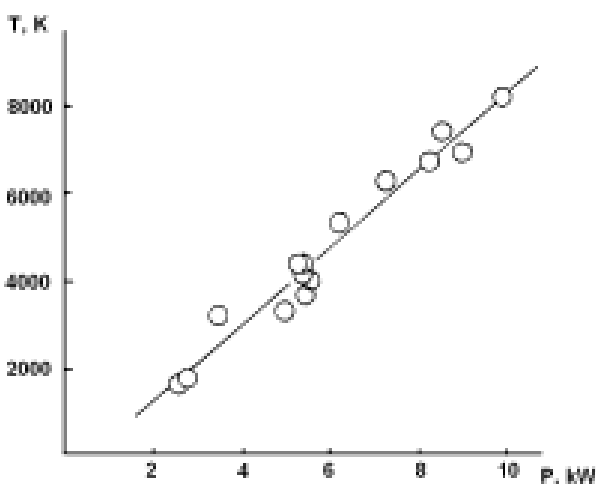
Фиг. 2. Волтамперна характеристика на електродъговия плазмотрон при разход на плазмообразуващ газ аргон 0.792 g s^{-1} (1700 l h^{-1}).



Фиг. 3. Ватамперна характеристика на електродъговия плазмотрон при разход на плазмообразуващ газ аргон 0.792 g s^{-1} (1700 l h^{-1}).



Фиг. 5. Зависимост на средномасовата температура на плазмохимичния реактор (T, K) от консумираната електрическа мощност (P, kW).



Фиг. 4. Зависимост на средномасовата температура на плазмотрона (T, K) от консумираната електрическа мощност (P, kW).

Средномасовата температура на електрическата дъга се пресмята по уравнение (7) (фиг. 4), а средномасовата температура на плазмохимичния реактор се определя по уравнение (13) (фиг. 5).

Ползвайки данните от фигура 5 с достатъчна точност можем да задаваме дефинирани стойности на средномасовата температура на плазмохимичния реактор посредством промяна на стойностите на консумираната от плазмотрона електрическа мощност при постоянен разход на прахоносещ газ и суровина.

Представените на фигури 2-5 характеристики на плазмотрона дават основание да твърдим, че плазмохимичният реактор може да се води достатъчно сигурно и точно чрез плавно повишаване на консумираната от плазмотрона електрическа мощност при постоянни разходи на плазмообразуващ прахоносещ газ и суровина.

Най-натоварените и бързоизносващи се елементи на плазмотрона са дюзата и катодната глава, които лесно могат да бъдат подменяни. Разстоянието помежду им може да се променя за подбиране на оптимални условия при работа. Запалването на плазмотрона (само при протичане на плазмообразуващ газ) се осъществява чрез кратковременно късо съединение между катода и анода.

Характерна особеност на плазмохимичния агрегат е, че реагентите се подават в анодната дюза на плазмотрона след зоната на генериране на плазмата и непосредствено преди плазмохимичния реактор. По този начин се избягват неудобствата, които се наблюдават при подаване на реагентите непосредствено в разрядната зона (в този случай плазмотронът отчасти се покрива с плазмохимичния реактор), свързани с поддържане на определен режим на параметрите на дъгата. Тъй като един от най-съществените етапи на плазмохимичния процес – етапът на смесване на реагентите се извършва още в дюзата на плазмотрона, понятието плазмохимичен реактор трябва да се разглежда в по-широк смисъл като химичен реактор плюс смесител.

Дължината на плазмохимичния реактор (0.1 m), както и желаните свойства на крайните продукти, определят мястото на закаляването, чието основно предназначение е да фиксира края на химичния процес във времето и пространството. Скоростта на закаляването оказва особено силно въздействие върху добива на крайните продукти. При показания плазмохимичен агрегат (фиг. 1) е възможно закаляване със студени газови струи и/или върху повърхността на водоохлаждана закаляваща (същевременно и прахоуловителна) камера. По такъв начин скоростта на закаляване може да се регулира в интервала $10^4\text{--}10^5 \text{ K s}^{-1}$.

При провеждането на плазмохимичен процес с еднокомпонентна прахообразна суровина (каквато е процесът на плазмено деструктуриране или плазмено преко-

дензиране) се използва прахоподаващо устройство от вибрационен тип, което се състои от конусообразно дъно – бункер, в който се насипва грубодисперсната суровина или с микронен размер на частиците. Към върха на конусообразното дъно (фиг. 1) се подава прахоносещ газ, който барбутирайки през праха създава прахов облак, който се подава през специално отверстие в дюзата на плазмотрона. За осъществяване на равномерно прахоподаване цялото устройство е подложено на вибрации с честота 50 Hz и амплитуда 0.2 mm.

Когато суровината се състои от различни по физичен и химичен състав ингредиенты в прахообразно състояние (напр. при синтеза на различни катализатори) се използва прахоподаващо устройство от бутален тип.

Процеси, аналогични на описания, могат да бъдат приложени за обработване и на други силикатни руди, като торит, силиманит, каламин, хризокол и др.

Характерът на химичните превръщания при температури от порядъка на няколко хиляди градуса се определя в голяма степен от термодинамичните свойства на веществата, участващи в определени стадии на процеса. При разполагане със сигурни термодинамични константи в много случаи могат да се оценят оптималните температурни условия, термодинамичната вероятност за протичане на дадена реакция, степента на превръщане на изходните суровини при достигане на равновесие, а също и енергийните показатели на процеса. Термодинамичната вероятност на процеса се определя от изменението на свободната енталпия (ИСЕ) ΔG на системата в резултат на реакцията по израза:

$$\Delta G = G_{\text{кр}} - G_{\text{нач}} \quad (14)$$

Свободната енталпия е свързана с енталпията H и ентропията S по следния начин:

$$G = H - TS, \quad (15)$$

като изменението на свободната енталпия е:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (16)$$

Ако $\Delta G < 0$, реакцията е възможна, ако $\Delta G > 0$ реакцията е неосъществима, ако $\Delta G = 0$, системата се намира в равновесие. Абсолютните стойности на свободната енталпия на различните вещества не са известни, но пресмятането по уравнение (2.14) е възможно, ако се използват таблични данни за $\Delta G_{\text{обр}}$ на началните и крайните продукти при отчитане на стехиометричните коефициенти на реакцията:



$$\Delta G_{\text{обр}} = c\Delta G_{\text{обр},C} + d\Delta G_{\text{обр},D} - a\Delta G_{\text{обр},A} - b\Delta G_{\text{обр},B}, \quad (18)$$

където $\Delta G_{\text{обр}}$ е изменението на свободната енталпия, характеризиращо образуването на дадено вещество от

елементи, които се намират в стандартно състояние ($T = 298 \text{ K}$). Стандартно състояние на веществото е състоянието на единствената стабилна фаза при температура 298 K и налягане 0.1 МПа.

Плазмохимичните процеси протичат при температури от порядъка на няколко хиляди градуса и в повечето случаи в газова фаза. Това налага отчитането на някои термодинамични особености на процесите при тези условия. Тъй като изследваните от нас процеси протичат при налягане 0.1 МПа, вземаме стандартните стойности за величините H^0 , S^0 и G^0 .

За всяка фаза от простите вещества в състояние различно от стандартното (метастабилно) в таблици са представени числените стойности на ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 , равни на изменението на съответните функции при образуването на даденото вещество от съответните компоненти. Ясно е, че ΔH^0 и ΔG^0 за простите вещества в стандартно състояние са равни на нула. Ентропията, както за простите вещества, така и за фазите със сложен състав е положителна величина, различна от нула, обаче ΔS^0 при образуване на сложните фази може да приеме всякакви стойности, включително нула и отрицателни стойности.

При повишение на температурата без изменение на фазовото състояние на участващите в процеса вещества, изменението на енталпията се изразява със закона на Кирхоф:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p^0 dT. \quad (19)$$

По аналогичен начин се изменя и ентропията:

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta c_p^0 / T) dT. \quad (20)$$

Замествайки (19) и (20) в уравнение (16) получаваме:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p^0 dT - T \int_{298}^T (\Delta c_p^0 / T) dT, \quad (21)$$

където c_p^0 е специфичната топлина при налягане 0.1 МПа, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Отчитайки температурната зависимост на специфичната топлина за голям брой вещества са изчислени стойностите на $(H_T^0 - H_{298}^0)$ и $(S_T^0 - S_{298}^0)$.

Тогава изразите (19) и (20) добиват опростен вид:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \sum [n_i (H_T^0 - H_{298}^0)], \quad (22)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \sum [n_i (S_T^0 - S_{298}^0)], \quad (23)$$

където n_i е броят на моловете на i -тия компонент.

Величината ΔG_T^0 дава възможност да се изчисли равновесната константа за съответната реакция по уравнението:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K. \quad (24)$$

Тогава:

$$\ln K = -\Delta H/RT + S/R, \quad (25)$$

където R е газовата константа ($8.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), а K_p – равновесната константа на реакцията (mol s^{-1}).

При провеждане на химичните процеси в квазиравновесна електродъгова нискотемпературна плазма, която се характеризира с равенство на температурата във всичките ѝ части, условно е възможно прилагането на формулите на класическата химична термодинамика (14) и (15) за изчисляване на свободната енталпия и на равновесната константа. При термичното равновесие на плазмата основна роля играят процесите на енергиен обмен между компонентите ѝ. В областта на плазмените температури (2×10^3 – 2×10^4) К възникват отклонения, свързани с неравновесността и релаксационните свойства на системата, колективните ефекти и специфичните особености на елементарните актове. Поради това при много от процесите добивите се отличават силно от равновесните. При високи температури и постоянно налягане най-съществени са процесите на разлагане и дисоциация, което е свързано с нарастване на ролята на ентропийния фактор. При плазмохимични изследвания, наред с процесите на дисоциация на сложните вещества, рязкото повишаване на реакционната способност и нарастването на скоростта на реакциите, се реализират процеси, които водят до образуване на съединения, несъществуващи при обикновени температури.

При плазмените температури ($\sim 10^4$ К) по време на плазмохимичен процес, веществата са предимно в газова фаза, поради което всички термодинамични изчисления са извършени при използване на стандартни ентропии и енталпии на веществата в газообразно състояние.

Дължината на реактора определя мястото на закаляване на продуктите на реакцията. При изследванията се използва закаляване върху водоохлаждана повърхност и/или чрез впръскване на студен инертен газ. За целта се употребява тръбна закаляваща камера, която се състои от отделни водоохлаждани медни секции. При газовото закаляване на определено за целта място се поставя специално водоохлаждана секция, която има 4 отвора с диаметър 0.8 mm за подаване на закаляващия газ.

Някои химични, физикохимични и технологични аспекти при плазмохимичното получаване на нанодисперсни прахове

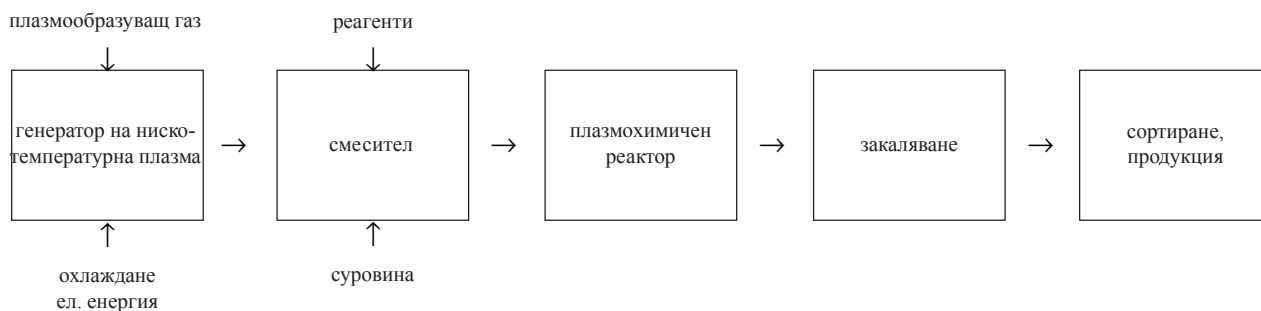
Проведените разностранни изследвания показват, че използването на плазмохимичната нанотехнология за получаване на нанодисперсни прахове с особени специфични свойства, които не могат да бъдат синтезирани по съществуващите традиционни класически методи, а също така за получаването на чисти и свръхчисти продукти, е особено перспективно. Тук имаме предвид следните материали: оксиди – силициев диоксид, в частност железни оксиди с пигментна квалификация, алуминиев

оксид; нитриди – алуминиев, силициев, магнезиев, титанов – нанодисперсна керамика, метали – манган, молибден, желязо и др., и катализатори – най-вече за нуждите на амонячното производство. Внедряването на плазмохимичните нанотехнологии в малотонажните химични производства за получаване на нанодисперсни прахове, за решаване на наболели екологични проблеми, свързани с опазване на околната среда (атмосфера, води и почва) се обуславя от неоспоримите предимства на плазмохимичните процеси и плазмохимичната техника. Плазмохимичните процеси протичат предимно едностайдно в условията на големи специфични енталпии при високи температури, скорости и степени на използване на суровините и материалите. Практически те не са чувствителни към примесите в изходните суровини, които могат да бъдат трудно преработващи се, но широко достъпни (дори отпадъци – напр. отпадъчен кобалтов кек от оловноцинковото производство). Тези процеси имат висока икономическа ефективност, висока степен на миниатюризация и автоматизация, добре се моделират, оптимизират и управляват, отличават се с еднотипност на технологичното оформление и др. Ако обърнем внимание на използваните различни инсталации и плазмохимични реактори следва да отбележим, че унифицираната принципна схема на един плазмохимичен агрегат е: плазмотрон – генератор на нискотемпературна плазма, смесител, плазмохимичен реактор, закаляващо устройство и възел за събиране и разделяне на крайните продукти (фиг. 6).

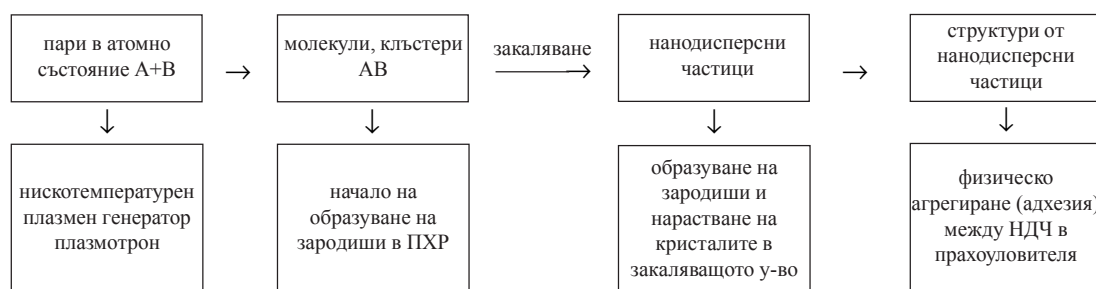
Може да се приеме следната схема на формиране на структури от нанодисперсни частици (фиг. 7).

В първия стадий на процеса температурата на парите е достатъчно висока, така че термодинамичното равновесие отговаря на състава на веществото в атомна фаза. По-нататък температурата на парите се понижава, при което се наблюдава начало на кондензация. Процесите на превръщане на атомите в молекули и клъстери определят броя на центровете на кондензиране. При това скоростта на закаляване на парите (рязкото понижение на температурата в закаляващото устройство) лимитира скоростта на кондензиране. След закаляването настъпва пресищане на парите и масово протича процес на заородишообразуване и нарастване на кристалите. В тази връзка по-нататък разсъжденията ни се отнасят за случаи, когато времето на охлаждане е малко в сравнение с времето на кондензиране. Едновременно с това ще смятаме, че първата фаза на процеса, свързана с образуването на молекули от атоми, а така също и на малки клъстери, протича относително бързо, т.е. основното време се изразходва за образуване на нанодисперсни частици и наноструктури. За това е необходимо достатъчно бързо охлаждане на парите.

Да разгледаме един от възможните механизми за получаване на нанодисперсни частици в условията на нискотемпературна плазма. В резултат на химичната реакция и в съответствие с термодинамиката на системата



Фиг. 6. Принципна схема на плазмохимичен агрегат за получаване на нанодисперсни прахове.



Фиг. 7. Схема на формиране на структури от нанодисперсни частици.

в потока се достига определено пресищане, което е движеща сила на процеса на кондензиране и в обема се образуват зародиши. Те могат да растат до дребни капчици както самостоятелно, така и чрез коагулиране при кинетичните сблъсквания. Основавайки се на факта за образуването и устойчивостта на съществуване на най-дребните капчици от трудноотопимите съединения в условията на силни преохлаждания може да се смята, че в потока реагенти ходят на формиране на кристалната структура на тези съединения като нанодисперсни прахове е аналогичен на механизма на кристализиране от стопилка.

Едновременно с процесите на нагриване, стапяне и изпаряване на частиците протичат и химични реакции в зависимост от спецификата на конкретния плазмохимичен процес. По време на процеса изпарение и кондензация химичната реакция може да протече спонтанно, но може да възникне необходимост от създаване на специални условия за нейното провеждане. Например, спонтанна е реакцията при синтез на метални оксиди в условията на нискотемпературна плазма във въздушна атмосфера (като електроди се използват метали или сплави) или получаването на никел, желязо и волфрам от съответните оксиди във водородна атмосфера.

Като примери за създаване на специални условия за протичане на химична реакция могат да послужат процесите, при които се контролира степента на повърхностното хидроксилиране на нанодисперсни частици – регулира се водното съдържание в атмосферата, където протича кондензацията, или процесите, при които се създава реакционна среда за поддържане на реакцията в парова фаза. По такъв начин могат да се получат най-

различни нанодисперсни вещества: метали, неметали, оксиди, карбиди, бориди, нитриди и т.н. Реакциите, които се отнасят към тази категория, могат да протекат по схемата:



В зависимост от условията на реакцията (температура, скорост на подаване и концентрация на реагентите, условия на кондензация и т.н.) желаният продукт може да се получи като епитаксиални ципи, малки пластинки, нишковидни кристали, аморфен или нанодисперсни прахове: ултрадисперсни прахове (УДП), финодисперсни прахове (ФДП) или високодисперсни прахове (ВДП). Последните два случая са и основен обект на плазмохимичните нанотехнологии. За получаването на нанодисперсни частици е необходимо да се осигурят условия, при които скоростта на образуване на центрове на кристализация да бъде висока, а скоростта на нарастване на кристалите – ниска.

Влиянието на температурата се отразява върху кинетиката на химичните реакции и върху физичните процеси, свързани с пренос на вещество и с формирането на кристалната решетка, а както споменахме по-горе, тя влияе съществено върху процесите на зародишообразуване и нарастване на кристалите. Известно е, че температурата отговаряща на максимална скорост на зародишообразуване, е много по-ниска от тази, която е необходима за максимално нарастване на кристалите. От друга страна е известно, че съществува температурна област за максимален добив на желания краен продукт в даден процес.

Поради отсъствието на теория за кристализация при отчитане кинетиката на химичните реакции, да се предскаже еднозначно влиянието на отделните фактори върху процеса на зародишообразуването, кондензацията и коагулацията на частиците е доста трудно, а експерименталното изследване на влиянието на посочените фактори е още по-трудно.

Химичните процеси, както и изпарението, трябва да оказват влияние върху поведението на частиците в потока на нагретия реагент. В зависимост от конкретния вид химична реакция и интензивността на нагриване, процесът може да протича с дифузия на газообразния реагент във вътрешността на частицата, на повърхността ѝ или в обема на пограничния слой и в потока на газа. В зависимост от размера на частиците при взаимодействието им с химически реагиращи високоенталпийни газови потоци изпарението им започва още преди достигане на температурата на кипене. Образоващите се пари създават около частицата парна риза, която се състои от смес на тежки молекули на парите на частицата и газови молекули от високоенталпийния газ (плазмата). В зависимост от размера на частиците, налягането и състава на средата, изпарението с паралелно протичане на химични реакции може да се извърши с дифузионен ($K_n < 1$), кинетичен ($K_n > 1$) или преходен режим ($K_n \approx 1$). При високите скорости на нагриване и изпарение на частиците и при кратките времена на престояване в реакционния обем, вътрешната дифузия практически не може да получи развитие. Реакции на повърхността, ако са термодинамично възможни, протичат при първия контакт на частицата с нагретия газ. Например, при реакциите на плазмохимично редуциране на метални оксиди с оглед получаване на метали в нанодисперсно състояние, редуцираният процес протича с поглъщане на топлина и отделяне на газообразни продукти на реакцията. Обемът на тези продукти може да е по-голям от обема на изходните реагенти, поради което дори в режим на изпарение съставът на граничния слой и топлинният поток на повърхността на частицата могат да се изменят.

Като правило изходните съединения имат по-ниска температура на кипене от желания продукт и по-висока температура на кипене отколкото температурата необходима за започване на реакцията. Образуването на продукт върху повърхността на частицата в началния етап на нагриването ѝ, може в известна степен да забави изпарението в следващите етапи и по такъв начин да ограничи скоростта на реакцията. Такава картина може да се наблюдава при преработване на грубодисперсни прахове или в случаите, когато времето на нагриване на частиците до температурите на интензивно изпарение е по-голямо от сумарното време за протичане на химичната реакция. Следователно бързото нагриване на изходните частици до температурата на изпарение е условие, което осигурява протичането на реакцията в газова фаза и по такъв начин осигурява по-пълно протичане

на процеса като цяло. Полученият върху повърхността на грубодисперсните частици труднопопим продукт е в малко количество и не може да бъде сериозна пречка за изпарението.

Характерна особеност на плазмохимичните процеси е възможността за регулиране на размерите на частиците в зависимост от условията на провеждане на процеса. На изход от канала на прахоподаващото устройство, който обикновено е разположен перпендикулярно на оста на плазмотрона, в началния участък на плазмената струя едрите частици ($D_p \sim 30\text{--}50 \mu\text{m}$, обикновено при плазмохимичните процеси суровината се подава като прах с размери на частиците под $50 \mu\text{m}$) се разсейват по-бързо от дребните, което се дължи на по-голямата им инертност и се удрят върху стените на канала (обикновено дюзата за подаване на праха е на около 1 cm от долния край на електродъговия плазмотрон, т.е. тя е монтирана на анода). В плазмохимичните агрегати, предназначени за получаване на нанодисперсни прахове, е необходимо изходният прахообразен материал да се намира достатъчно време в плазмохимичния реактор, така че процесите на взаимодействие да протекат докрай.

Основните изисквания, на които трябва да отговарят плазмохимичните агрегати за обработване и получаване на нанодисперсни прахове, могат да се формулират по следния начин:

1. Плазмохимичните реактори трябва да имат достатъчно дълга зона за взаимодействие на плазменния поток с частиците с микронни размери;
- 2) плазмохимичните агрегати трябва да осигуряват възможност за интензивно и ефективно предаване на енергия към ingredientите;
- 3) плазмохимичните смесители и реактори трябва да допускат минимални топлинни загуби в зоната на подаване на енергия от плазменния поток към грубодисперсните частици;
- 4) при обработване на полидисперсни материали е желателно по-едри частици многократно да се подлагат на въздействието на плазменния поток, за да се осигури пълно изпарение и достатъчно пълно реагиране;
- 5) в плазмохимичните агрегати трябва да се осигури необходимата скорост на закаляване, за да се фиксира химичният състав на желаните нанодисперсни прахове с определен дисперзитет;
- 6) в зоната на закаляване топлообменът с потока, който съдържа дисперсните частици, трябва да бъде достатъчно ефективен.

2. Съобразявайки се с преимуществата и недостатъците на плазмохимичните технологии може да се твърди, че за условията на нашата страна (скъпа електрическа енергия, недостиг на специалисти и опит в плазмохимичната техника), интерес представлява реализирането на тези плазмохимични процеси, които са свързани с разработването на малотонажни производства за получаване на вещества със специфични свойства и в частност на нанодисперсни прахове. Като се имат предвид икономическите показатели при организирането на плазмохимични производства и като се вземат под вни-

мание обнадеждаващите резултати при получаването на някои нанодисперсни прахове, у нас съществуват реални предпоставки за създаването на малотонажни плазмохимични производства.

Класификация на разработените процеси

На таблица 1 са показани изследваните в Химикотехнологичен и металургичен университет в София, Институт по електроника при БАН и Институт по катализ при БАН плазмохимични процеси за получаване на нанодисперсни прахове, които са охарактеризирани посредством: основната бруторекция, желаните продукти на процеса, оптималната температура в плазмохимичния реактор, размера на частиците от основната

фракция на нанодисперсни прахове, големината на специфичната повърхност и областите на приложение. В зависимост от средата, в която се провеждат плазмохимичните процеси за получаването на нанодисперсни прахове, те могат да се разделят на пет основни вида [1–9].

1. В неутрална среда (плазмена деструкция и/или плазмено прекоондензиране): получаване на елементен Mn при плазмена деструкция на манганооксиден концентрат; получаване на елементен Mo чрез плазмено деструктуриране на MoO₃; получаване на елементно Fe чрез деструктуриране на железни оксиди; плазмено деструктуриране на минерала циркон до ZnO₂ и SiO₂; прекоондензиране на γ-Al₂O₃ до α-Al₂O₃.

2. В редуционна среда (редуциране): получаване на нанодисперсни прахове на елементни Mn, Mo, Zn, Fe,

Таблица 1. Разработени плазмохимични процеси за получаване на нанодисперсни прахове

№	Основна реакция	Краен продукт (добив, %)	T ^a , K	D ^b , nm	S ^c , m ² g ⁻¹	Област на приложение
I. Неутрална среда - деструктуриране, прекоондензиране						
1	MnO ₂ → Mn ₂ O ₃ → Mn ₃ O ₄ → MnO → Mn	Mn	3500–4000	<100	40–70	прахова металургия,
2	MoO ₃ → MoO ₂ → Mo	Mo	4000–5000	<100	до 300	металокерамика,
3	Fe ₂ O ₃ → Fe ₃ O ₄ → FeO → Fe	α-Fe, γ-Fe	2000–3000	<100	до 100	пигменти
4	ZrSiO ₄ = ZrO ₂ +SiO ₂	ZrO ₂ +SiO ₂	4000–5000	<500	до 50	
5	α-Al ₂ O ₃ → γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ , δ-Al ₂ O ₃	3500–4500	<500	30–50	
II Редуционна среда – редуциране						
6	(MnO ₂ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄)+H ₂ → Mn+H ₂ O	Mn (53%)	2500–4000	<100	до 80	прахова металургия,
7	MoS ₂ +2H ₂ = Mo+2H ₂ S	Mo (90–93%)	2500–4000	<100	20–380	металокерамика,
8	MoO ₃ +2H ₂ = Mo+2H ₂ O	Mo (90–93%)	3000–4000	<100	до 300	хим. промишленост,
9	CoO + H ₂ = Co+H ₂ O	Co (100%)	3000–4000	<100	до 160	микроелектроника
10	ZnO+H ₂ = Zn+H ₂ O	Zn (100%)	3000–4000	<100	до 160	
11	Fe ₂ O ₃ +3H ₂ = 2Fe+3H ₂ O	α-Fe, γ-Fe (100%)	2000–4000	10–100	до 160	
III. Окислителна среда – окисление						
12	SiCl ₄ +O ₂ = SiO ₂ +2Cl ₂	SiO ₂ (100%)	до 10000	<100	60–200	химическа, фармацев-
13	SiCl ₄ +2H ₂ O = SiO ₂ +4HCl	SiO ₂ (100%)	до 11000	<100	90–400	тична, каучукова
14	Fe → FeO → Fe ₃ O ₄ → Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	1200–2200	10–50	90–150	промишленост
15	4Al+3O ₂ = 2Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃ (100%)	1200–7000	6–45	120–420	металургия,
16	2CoS+3O ₂ = 2CoO+2SO ₂	CoO (100%)	1000–3000	–	до 60	пигменти,
17	(Ni,Al)+O ₂ → NiO+Al ₂ O ₃ +NiAl ₂ O ₄	к-р ^г реформинг на метан	2000–3000	10–30	до 110	к-р КВОВП ^а
18	(Cu,Zn,Al)+O ₂ → CuO(Cu ₂ O)+ZnO+Al ₂ O ₃	к-р КВОВП	до 5100	10–40	45–51	к-р конверсия на метан
19	3Fe+2O ₂ = Fe ₃ O ₄	к-р синтез на амонак ^е	1100–3400	20–60	10–40	к-р синтез на амонак
20	4Fe+3O ₂ = 2Fe ₂ O ₃	к-р синтез на амонак ^е	1300–3500	20–60	20–40	промишлен катализ
21	2Fe+O ₂ = 2FeO	к-р синтез на амонак ^е	1500–3500	<100	до 40	
IV. Азотна среда – нитрообразуване						
22	2Al+N ₂ = 2AlN	AlN (100%)	3300–3800	50–70	60–100	химическа
23	3Si+2N ₂ = Si ₃ N ₄	α-Si ₃ N ₄ , β-Si ₃ N ₄ (48%)*	3000–3500	10–60	до 250	промишленост,
24	3Mg+N ₂ = Mg ₃ N ₂	Mg ₃ N ₂ (73%)	2000–2500	10–60	до 180	покрития
V. Редуционно-окислителна среда						
25	SiO ₂ +C = SiO+CO (I)		5000–10000	50–500	50–400	микроелектроника,
26	2SiO+O ₂ = 2SiO ₂ (II)	SiO ₂ (100%)	10000–300			хранително-вкусова,
27	NiO+H ₂ = Ni+H ₂ O (I)	к-р реформинг на метан ^з	1000–4000	<100	до 150	синтезирани к-ри за:
28	2Ni+O ₂ = 2NiO (II)	к-р реформинг на метан ^з	4000–300			конверсия на метан
29	(CuO,ZnO,Al ₂ O ₃)+H ₂ → (Cu,Zn,Al)+H ₂ O	к-р КВОВП ^а	1000–4000	<100	до 40	КВОВП
30	(Cu,Zn,Al)+O ₂ → CuO(Cu ₂ O)+ZnO+Al ₂ O ₃	к-р КВОВП ^а	4000–300			КВОВП
31	Fe ₃ O ₄ +4H ₂ = 3Fe+4H ₂ O (I)	к-р синтез на амонак ^е	1000–4000	10–30	до 50	синтез на амонак
32	3Fe+2O ₂ = Fe ₃ O ₄ (II)	к-р синтез на амонак ^е	4000–300			синтез на амонак

^a – температурен интервал; D^b – размер на частиците; S^c – специфична повърхност; ^г – катализатор; ^а – конверсия на въглероден оксид с водна пара; ^е – синтезиран и/или активиран (регенериран) катализатор за синтез на амонак; * – 97% след очистване; ^з – синтезиран (регенериран) катализатор за реформинг на метан; ^а – синтезиран (регенериран) катализатор за конверсия на въглероден оксид с водна пара (КВОВП).

чрез редукция на оксиди или сулфиди на съответните метали с водород или амоняк, метан, пропан, бутан.

3. В окислителна среда (окисление): получаване на нанодисперсен силициев диоксид чрез окисляване или хидролиза на SiCl_4 ; получаване на желязооксидни пигменти чрез окисляване на различни суровини – $\text{FeCl}_2(3-4)\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Fe и отпадъци от пиритното производство; получаване на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ чрез окисляване на елементен Al , CoO – чрез окисляване на CoS ; получаване на катализатори за нуждите на амонячното производство, в т.ч. за парова конверсия на метан чрез окисление на Ni и Al с промотиращи добавки от CaO и Mg – за нискотемпературна конверсия на въглероден оксид с водна пара чрез окисление на Cu , Zn и Al , а също и за синтез на амоняк чрез окисление на Fe с промотиращи добавки (K_2O , Al_2O_3 , CaO и MgO) до Fe_3O_4 .

4. В азотна среда (получаване на нитриди): синтезиране на нанодисперсни нитриди: AlN , Si_3N_4 , Mg_3N_2 и TiN в условията на квазиравновесна електродъгова или високочестотна индукционна „студена“ плазма.

5. В редукционно-окислителни среди (редокси процес): получаване на нанодисперсен силициев диоксид чрез редуциране на силициев диоксид с помощта на въглерод до силициев оксид и след това окисление в газова фаза до силициев диоксид; редуциране на отработени никелови катализатори за риформинг на природен газ и окисление на Ni до NiO при закаляването; регенериране на дезактивирани катализатори за нискотемпературна конверсия на CO с водна пара и на катализатори за синтез на амоняк във водородна среда и окислението им с кислород при закаляването; синтезиране на гореизброените катализатори в редукционно-окислителна среда. В тези случаи се постига или икономия на електроенергия (получаване при редуцирането на междинни съединения с по-ниска температура на кипене, например при получаването на нанодисперсен силициев диоксид чрез изпарение на кварцов пясък съвместно с въглерод (табл. 1, реакции 25 и 26), или след окислението на редуцираните до елементи съединения се получават оксиди с особени свойства, в частност високоефективни термоустойчиви катализатори (табл. 1, реакции 27–32).

При плазмохимичните процеси на нанодисперсни прахове могат да се разграничат следните основни етапи на процеса:

1. Вкарване и смесване на реагентите с плазмения поток.

2. Нагриване, стапяне и изпарение на реагентите. Продължителността на тези два етапа определя необходимото време на престой на реагентите в плазмохимичния реактор. Ако плазменият поток е предварително турбулизиран и е с висока енталпия, а прахообразните реагенти са с размери на частиците до $50 \mu\text{m}$, времето за престояване намалява. При хетерогенните плазмохимични процеси изпарението на кондензираната фаза има скоростоопределяща роля в процеса.

3. Протичане на химичните реакции. Протичането им в газова фаза осигурява висока чистота на желания продукт. Взаимодействието на газообразните реагенти с неизпарените твърди частици води до изменение на химичния състав на повърхностния слой на частиците поради ниската скорост на дифузия на реагентите във вътрешността на частиците. В някои случаи това лимитира окончателното изпарение на частиците (табл. 1, реакции 15 и 22).

4. Взаимодействие на реагиращите плазмени потоци с охлаждащите реагенти (закаляване) за фиксиране на химичния състав на желаните продукти, получаване на кондензирана фаза с висока дисперсност и в някои случаи (табл. 1, реакции 26, 28, 30, 32) за частично протичане на допълнителни химични реакции. След бързо охлаждане на реакционната смес, т.е. при скорост на закаляване $dT/dt \cong 10^4\text{--}10^5 \text{ K s}^{-1}$, продуктът се получава в необходимата нанодисперсна форма. Посочените съображения обосновават необходимостта от моделиране на процеса на кондензация.

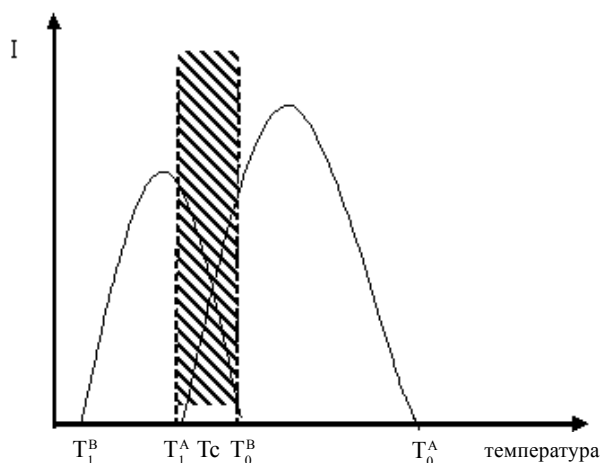
5. Събиране (улавяне) на нанодисперсни прахове. Този етап протича обикновено в циклони, върху механични филтри (ръкавни, касетъчни), електрофилтри др.

В зависимост от условията на процеса (температура и концентрация на реагентите, условия на кондензиране и др.) желанят продукт може да се получи като епитаксиални ципи, нишковидни кристали, поликристали, аморфни или нанодисперсни прахове. За получаване на нанодисперсни прахове е необходимо да се осигурят такива условия, при които скоростта на формиране на кондензационни центрове да бъде голяма, а скоростта на нарастване на кристалите – малка.

Механизмът на получаване на нанодисперсни прахове в условията на нискотемпературна плазма е следният. В резултат на химичната реакция и в съответствие с термодинамиката на системата в потока се достига определено пресищане, при което се появяват зародиши. Те могат да растат до малки капки както самостоятелно, така и чрез коагулация, ако не се проведе закаляване в определен момент и на определено място.

Изменяйки температурните условия и времето на престой на реагентите в потока, може в една или друга степен да се управлява процесът на кристализация и да се получават различни кристални модификации от един и същи плазмохимично синтезирани прахове (табл. 1, реакции 3, 15).

На фигура 8 е показана система, в която кристализацията може да протече с определена вероятност за образуване на високотемпературна модификация. В. Процесът на кристализиране започва при температура T_0 , като се характеризира с енергия на връзката на дадената кристална решетка, преминава през максимум и завършва при температура T_1 , когато частиците на течността вече не могат да мигрират във вакантните места на кристалната решетка. Този механизъм подробно е разгледан при плазмохимичните процеси на $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ от



Фиг. 8. Вероятност за образуване на различни кристални модификации като функция от температурата.

Si и N₂ в условията на електродъгова нискотемпературна плазма (табл. 1, реакция 23). Параметрите на кривите А и В и взаимното им положение се определят от конкретните особености на всяка система. В началния етап на кристализация, когато $T > T_c$, се образува високотемпературна модификация В. Ако $T < T_c$, то кристализира предимно фаза В. В интервала между T_1^A и T_0^B кристализират и двете фази. При понижаване на температурата скоростта на кристализация изостава от скоростта на кондензирането, тъй като процесът на кондензиране монотонно се ускорява с понижаване на температурата, а процесът на кристализиране първоначално се ускорява, а след това рязко се забавя. Под действието на това забавяне, което се задълбочава при получаването на нанодисперсни прахове в условията на нискотемпературна плазма от високите скорости на закаляване на потока, голяма част от агрегатите, които се образуват в температурната област, ще кристализира явно по маршрут В, образувайки дефектни кристални структури. Паралелно с това скоростта на закаляване е фактор, който определя размера на образуваните се частици. Това произтича от обстоятелството, че вероятността за кинетични сблъсквания на зародишите, които се образуват в потока на реагентите при кондензирането, при високи температури е по-голяма, отколкото при ниски и ето защо при високи температури, т.е. при ниски скорости на закаляване на потока, вероятността за образуване на едри частици е по-голяма, отколкото за образуването на дребни. И обратното, при високи скорости на закаляване по-голяма е вероятността за образуване на нанодисперсни частици. Колкото закаляването е по-ефективно, т.е. протича с по-висока скорост, толкова качеството на продукта в нанодисперсно състояние във фаза А е по-високо, което се съгласува с експерименталните резултати.

По-нататъшните изследвания за получаване на нанодисперсни прахове в условията на нискотемпературна плазма трябва да решат следните проблеми:

– създаване на ефективни плазмохимични устройства (агрегати), които да осигуряват пълно изпаряване на суровините;

– изучаване на особеностите на процесите на кондензиране и кристализиране на нанодисперсните фази при едновременното протичане на химични реакции в неравновесни условия (закаляване).

Моделиране на плазмохимичните реактори

Задачите на моделирането са да се намерят условия, при които да се пресметне апарат с определен мащаб, като се изхожда от резултатите получени в апарат с друг мащаб. Например, да се пресметне промишлен плазмохимичен реактор въз основа на резултатите, получени на моделна (лабораторна) пилотна инсталация.

Прякото моделиране на плазмохимични процеси при използването на критериални уравнения е практически невъзможно, ако е необходимо пълно подобие на модела и обекта: хидродинамично, топлинно, дифузионно, геометрично и реакционно-кинетично. Поради това понастоящем се използва само приблизително моделиране на плазмохимични реактори с помощта на критериални уравнения. На таблица 2 са представени приблизителните условия за подобие на плазмохимични реактори.

В практиката на плазмохимичните процеси е прието производителността на лабораторния, полупромишления и промишления реактор да се отнасят както 1:10:100. Съобразявайки се с посочените в таблица 2 условия за подобие и критериални уравнения е извършено проектирането на опитно-промишлена инсталация за плазмохимични процеси на нанодисперсен силициев диоксид в статичен и въртящ се плазмохимичен реактор, монтирана в края на 80-те години на територията на „Химко“ АД в г. Враца.

Някои особености във физичните и физикохимични свойства на нанодисперсни частици, синтезирани в условията на нискотемпературна плазма

Нанодисперсни прахове, получени в условията на нискотемпературна плазма, притежават уникални съчетания на химични, механични, електрически, топлинни, магнитни, оптически, каталитични и др. свойства. Практическото приложение на нанодисперсните прахове се основава на спецификата на техните свойства, които съществено се отличават от характеристиките на същите материали в моно- или поликристално и дори в аморфно състояние [10–15].

В праховата металургия се използват частици, при които разположението на атомите отговаря на това в масивните тела, т.е. атомите образуват нормална кристална решетка със строго пространствена периодичност – трансляционна симетрия. В плазмохимично синтезираните нанодисперсни частици се осъществява особен тип подреждане, при което междуатомното разстоя-

Таблица 2. Приблизителни условия за подобие на плазмохимични реактори

Параметър	Условия за подобие на процесите в модела (инд. 1) и в натура (инд. 2)
конфигурация на смесителя	конфигурация на смесителя – idem
конфигурация на плазмохимичен реактор – цилиндрична топлоизолирана тръба	конфигурация на плазмохимичен реактор – idem
производителност на инсталацията, Q	$Q_2 = nQ_1$
средномасова температура на плазмата, $T_{c.m.}$	$T_{c.m.2} = T_{c.m.1}$
налягане в плазмохимичен реактор, P	$P_2 = P_1$
средномасова скорост на плазменния поток, $V_{c.m.}$	$V_{c.m.2} = V_{c.m.1} \cdot n^{1/3}$
средно време на смесване, $t_{c.m.}$	$t_{c.m.2} = t_{c.m.1}$
диаметър на смесителя, d	$d_2 = d_1 \cdot n^{1/3}$
дължина на смесителя, $L_{c.m.}$	$L_{c.m.2} = L_{c.m.1} \cdot n^{1/3}$
диаметър на реактора, d_p	$d_{p2} = d_{p1} \cdot n^{1/3}$
температура за провеждане на реакцията, T_p	$T_{p2} = T_{p1}$
средно време на контактуване, t_p	$t_{p2} = t_{p1}$
дължина на плазмохимичен реактор, L_p	$L_{p2} = L_{p1} \cdot n^{1/3}$
разход на плазмообразуващ газ, $G_{пл.}$	$G_{пл.2} = nG_{пл.1}$
разход на суровина, G	$G_2 = nG_1$
температура на вътрешната повърхност на плазмохимичен реактор, T_p	$T_{ст2} = T_{ст1} \approx T_{ст.}$
качество на обработване на вътрешната повърхност на канала на реактора, ∇	$\nabla_2 = \nabla_1$

ние се изменя закономерно при преминаване от центъра на частицата към повърхността. В този случай трансляционната симетрия, характерна за монокристалите, отсъства. Обикновено средното междуатомно разстояние в нанодисперсните частици е по-малко до около 1%, отколкото в съответните масивни материали, което се потвърждава от многобройните рентгеноструктурни, неутронно- и електрографски изследвания.

Една от най-важните особености на плазмохимично синтезираните нанодисперсни частици е неравновесният характер на тяхната форма и структура, поради което след завършване на растежа им в тях протичат различни релаксационни процеси, в резултат на което параметрите, характеризиращи системата, се стремят към термодинамично равновесни стойности.

Свойствата на нанодисперсните прахове принципно се различават от свойствата на поликристалните прахове. Така например, понастоящем механичните свойства на плазмохимично синтезираните нанодисперсни частици са много слабо изучени. Значителна част от изследванията са проведени за частици със средни размери над 5 μm , които спадат към категорията на частици с микронни размери. Така например, за редица метални сплави е установено, че при намаляване на размера на зърната от 100 nm надолу здравината им се повишава при запазване на достатъчен запас от пластичност. Наблюдава се също и повишаване на границата на течливост предимно при частици с размери под 10 nm, като например за Mo, Nd, V, Cr и железните сплави.

Характерна особеност на нанодисперсни частици, получени в условията на нискотемпературна плазма, е тяхната висока дисперсност, респ. голяма специфична повърхност. Условията за формиране на нанодисперсни

прахове от газова фаза позволяват да се получават частици с минимални размери, включително с размери на критичните зародиши по схемата:

1. Асоцииране на молекули от парите на веществото – основен процес, който е характерен за всякакво състояние на парите.

2. Причини за асоциацията е вандерваалсовото взаимодействие между молекулите на парите (газа). Поради ниските стойности на тези сили в сравнение с ковалентната химична връзка на простите молекули, които влизат в състава на сложния комплекс, те запазват структурата и свойствата си.

3. Образоването на сложни комплекси става при сблъскването на не по-малко от три молекули, в резултат на което част от удрящите се молекули се обединяват в относително устойчиви агрегати, а останалите отнасят топлината под формата на кинетична енергия на постъпателното движение.

4. Предполага се, че асоциативните комплекси се намират в термодинамично равновесие с отделните молекули и притежават еднаква с тях енергия на постъпателното движение. Средната продължителност на съществуване на комплекса многократно превишава продължителността на простото сблъскване между молекулите. При температури под критичната температура на превръщане течност-пари, енергията на връзката е доста по-голяма от топлинната енергия, поради което димерите и тримерите са стабилни. С нарастване размера на комплексите, енергията на връзката на всяка влизаща в тях молекула расте.

5. Реалните пари се разглеждат като смес от прости газове, състоящи се от единични молекули, димери, тримери и т.н. Ако системата се намира в равновесие,

то разпадането на комплексите на някои от газовете се компенсира с образуването на по-прости комплекси от други газове. Протичащите процеси са аналогични на обратими химични реакции.

Доколкото е трудно да се осъществи обемно кондензиране в граничния случай, т.е. когато пресищането намалява само поради образуването на зародиши и освен процесите на кондензационно нарастване протича и коагулация, размерът на частиците е доста по-голям от размера на критичния зародиш.

За вещества с по-голяма молекулна маса е характерно получаването на частици с по-малки размери, което е типично и за веществата с висока начална температура на кондензиране. Размерът на частиците може да се намали при намаляване на броя на молекулите на веществото в единица обем от паровата фаза, а така също и при повишаване на скоростта на закаляване.

Разпределението на частиците по размери има обикновено моно- или бидисперсен характер. За много нанодисперсни частици е характерна сферичната или сфероидалната форма. Явно получаването на сферични кондензирани частици е характерно за плазмохимични процеси, при които скоростта на фазовите превръщания, в това число и от течна фаза, при която е естествена капкообразната форма на веществото в твърда фаза, е толкова голяма, че частиците не успяват да придобият формата, характерна за тяхното кристално състояние. При по-бавно охлаждане на газовата фаза се получават кристални форми с различна степен на съвършенство.

Трябва да се посочи, че границата на здравината, която в дисперсните системи се характеризира от микронапреженията, и границата на течливост, която се характеризира от микродеформациите, се изменят в дисперсните фази според съответните параметри в масивните материали (табл. 3). Посочените данни показват, че стойността на микронапреженията в нанодисперсни прахове (най-вече за Fe и Ni) съществено надвишават границата на течливост в съответните недеформирани масивни образци, което подчертава голямата еластична деформация на решетката на нанодисперсните частици.

При ниска температура границите между кристалитите са ефективни препятствия за разпространяване на деформацията и определят възникването на градиенти на деформацията, нейната нееднородност и изкривяване на кристалите в граничните области. Поради това при дребнозърнестите образци се регистрира по-високо деформационно съпротивление в процеса на експлоата-

ция при по-ниски и свръхниски температури. По такъв начин могат да се обяснят по-ниските стойности на границата на студоустойчивост (критичната температура, при която настъпва преход на материала в чупливо състояние).

При обясняването на повишената пластичност на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове трябва да се вземе предвид намаляването на способността им да се разрушават поради намаляване на концентрацията на напреженията в граничните области на частиците. Обяснението на този факт е, че в сравнение с масивните кристали в малките частици приплъзването съществено се отличава поради описаните по-горе особености на кристалната им решетка.

По такъв начин, с намаляването на размера на частиците на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове при благоприятни условия се подобряват механичните свойства на металите. Трябва да се посочи обаче, че в това направление, както в експериментално, така и в теоретично отношение, не са изследвани още много принципни проблеми. Така например, липсва теория за структурата на нанодисперсните частици и за дефектите на тази структура. Съществува неопределеност в понятието дислокация за частици с размери под 100 nm, аномално висока енергия на точковите дефекти (например на внедрените атоми), което по всяка вероятност се дължи на високата степен на свиване на малките нанодисперсни частици. Поради това е възможно влиянието на точковите дефекти върху механичните свойства на плазмохимично синтезираните нанодисперсни частици в сравнение с моно или поликристалните да бъде доста по-слабо. Освен това почти липсват данни за ролята на примесите и за характера на разпределението им в нанодисперсни материали.

Електрични свойства

Във всяка нанодисперсна частица е възможна проводимост, подобна на металната. В електрическо отношение нанодисперсните частици представляват система от области с метална проводимост, разделени от тънки диелектрични ципи. В неуплътнените нанодисперсни прахове, където разстоянието между частиците съществено превишава междуатомното, промеждутъците между частиците, а също и структурният безпорядък в граничните области са енергийни бариери за електроните и проводимостта. Механизмът на пренасяне на зарядите в такива системи може да бъде различен в за-

Таблица 3. Сравнителни данни за якостните характеристики на някои нанодисперсни и масивни метали

Състояние на материала	Характеристика	Al	Au	Fe	Ni
нанодисперсни прахове (размери на частиците ~50 nm)	граница на здравината, kgf mm ⁻²	4–7	15	100–200	100–200
	микродеформация, %	0.1	0.2	1	1
масивен метал	граница на здравината, kgf mm ⁻²	6	12–13	18–25	32
	граница на течливост, kgf mm ⁻²	2	2.2	10–20	16

висимост от съотношението на проводимостта в самите нанодисперсни частици и разстоянията между тях, а също и от съотношението между габаритите на тези области.

Трябва да се посочи, че когато размерите на частиците на нанодисперсни прахове, получени в условията на нискотемпературна плазма, са под 100 nm се наблюдават принципно нови свойства, които не могат да бъдат предсказани чрез екстраполиране на свойствата на сравнително по-големи частици. Добър пример за това е повишаване на критичната температура на прехода в свръхпроводимо състояние при намаляване на размера на частиците. Анализът на резултатите от специалните изследвания показва, че основната причина за повишение на критичната температура е нанодисперсна структура на праховете, обуславящи особения характер на междуелектронните взаимодействия, които нямат аналог в масивните кристали.

Може да се посочи, че нарастването на критичната температура за различните вещества започва при еднаква степен на дисперсност – при размери на нанодисперсните частици от 150 nm. При по-нататъшно намаление на размера на нанодисперсните частици характерът на повишаването на критичната температура, а също и на абсолютните ѝ стойности, зависят от вида на веществото. Всестранното изучаване на механизма на това явление е една от важните задачи на близкото бъдеще. Понастоящем съществуват редица хипотези относно възможните причини за повишаване на критичната температура при прехода в свръхпроводимо състояние на нанодисперсните плазмохимично синтезираните прахове. В частност специалистите се позовават на изменението на константите на електрон-електронните корелации и на плътността на електронните състояния върху повърхността на Ферми, предизвикани от големите изкривявания на решетката от действието на високите вътрешни напрежения, които се държат на същественото изкривяване на повърхността на нанодисперсните частици. В нанодисперсните системи е възможно стабилизирането на метастабилни фази, а така също и на фази, които се получават при високи налягания. Някои свързват повишаването на критичната температура с наблюдаваните за редица метали (Al, Zn, In, Tl, Pb, Hg, Sn, Ga, Bi, Be, Cu, Ag) и сплави в анодисперсно състояние на алотропни модификации, които обикновено не се наблюдават, когато тези вещества са в масивно състояние.

Съществува възможност за получаване на обемни високотемпературни свръхпроводници, като се излиза от нанодисперсни прахове, която се основава на особения тип междуелектронни взаимодействия в тези прахове. Ето защо освен детайлното експериментално изследване на свойствата на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове особено важно е да се разработи теорията на електронните процеси в нанодисперсни материали. Понастоящем все още не са ясни

доста проблеми, свързани със статистическата термодинамика на електроните в малки частици, с типовете на елементарни възбуждания в тях (екситони, полярони, магнони и др.), с характера и закономерностите на диелектричното екраниране, с механизма на разпределение на електроните между малките частици и свързаните с това явления на пренасяне в нанодисперсни среди, а също със законите на емисия и т.н.

Магнитни свойства

Магнитните свойства на плазмохимично получените нанодисперсни прахове са малко изучени, поради което напоследък се изучават интензивно. При намаление на размера на частиците под 100 nm намагнитеността на насищане, коерцитивната сила и температурата на Кюри (за феромагнитните материали) намаляват. Обикновено това се свързва със суперпарамагнетизма на нанодисперсните частици. В някои случаи понижението на магнитните свойства може да се дължи освен на това и на повърхностното окисление на частиците, на намаление на феромагнитната им сърцевина, на получаването им с размери под критичната за домените на Вайс и т.н.

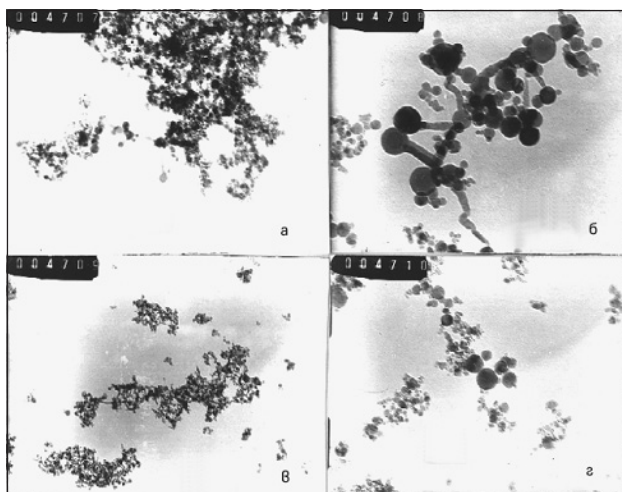
Топлинните свойства на нанодисперсните частици се определят най-вече от характера на колебателните спектри. В частност спектралната ивица на колебателните състояния на малката частица има пик в нискочестотната област, който е свързан с повърхностните колебания, но за разлика от съответния пик за масивен кристал, плътността на колебателните състояния на частицата е ограничена от областта на по-високите честоти. Специфичната топлина на нанодисперсните частици не се подчинява на зависимостта:

$$C_{(T)} = AT^3 + BT^2 \quad (28)$$

за масивен кристал (A и B са константи за дадено вещество), но и не е монотонна функция на температурата.

Като се използват данните за повърхностната енергия, специфичната топлина и колебателните спектри, може да се намерят ентропията и свободната енергия за частица, която се състои от няколко десетки атоми.

Някои аномални оптични свойства на нанодисперсните прахове вече намират практическо приложение за селектиране по видове колебания в оптичните квантови генератори, като елементи на многолъчев отражателен интерферометър и др. Съществено влияние върху оптичните свойства на нанодисперсните частици оказват химичният им строеж, видът и характера на обемното разпределение на примесите и т.н. Специфичният цвят на нанодисперсните метални прахове постепенно се изменя в посока на почерняване с намаляване на размера на нанодисперсните частици. Например, това е особено забележимо при цветните метали: Au, Ag и Cu. Пълното окисление на частиците води до промяна



Фиг. 9. Електронномикроскопски снимки на плазмохимично синтезиран нанодисперсен AlN: а – увеличение 43000, 1 mm = 22 nm; б – увеличение 98000, 1 mm = 10.2 nm; в – увеличение 43000, 1 mm = 22 nm; г – увеличение 98000, 1 mm = 10.2 nm.

в окраската на праховете. Черният железен прах става тъмночервен. В зависимост от степента на окисление се променя и цвета на нанодисперсни прахове от манган и молибден.

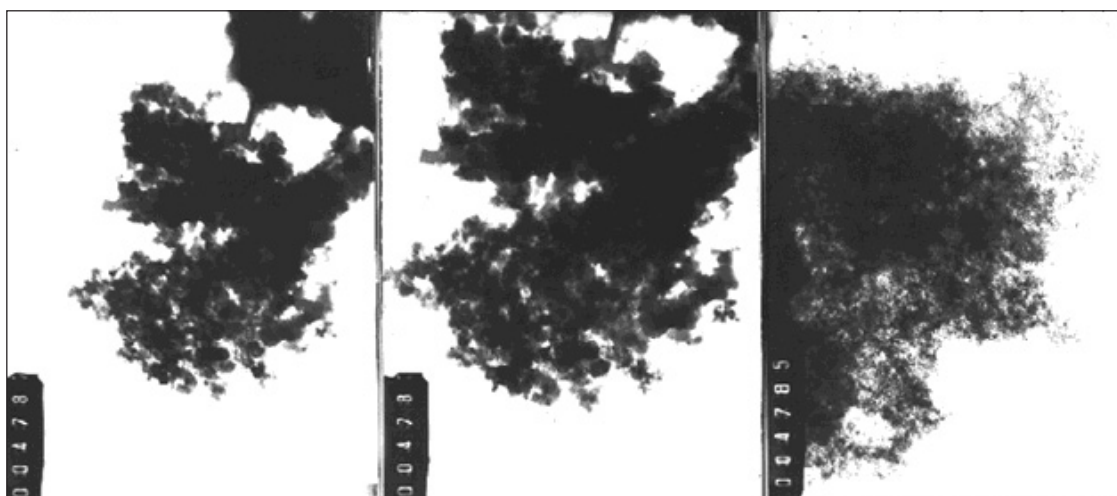
Морфологични особености на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове

Проблемът за предсказване на морфологията на плазмохимично синтезираните нанодисперсни частици е твърде труден. При плазмохимично получаване на нанодисперсни труднотопими нитриди като AlN, Mg_3N_2 , Si_3N_4 и TiN в редица случаи гранулометричният им състав покрива доста широк обхват от размери. Върху електронномикроскопските снимки на нанодисперсни частици от AlN (фиг. 9), Mg_3N_2 (фиг. 10), Si_3N_4 (фиг. 11) и TiN (фиг. 12) можем условно да разделим габаритния

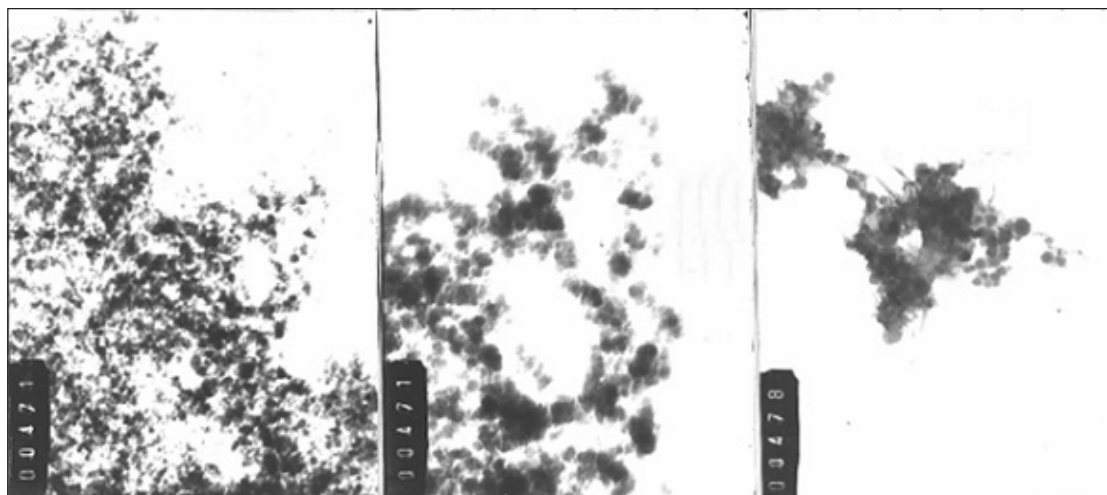
диапазон на два интервала: до 100 nm и над 100 nm с характерна особеност в морфологията на частиците за всеки от тях. Ако разгледаме, например, нанодисперсни частици на TiN (фиг. 12), за първия интервал са характерни кристалите с проста форма, предимно кубична, а за втория – пластинчати кристали и пръчкообразни частици. Същото се отнася и за морфологията на финодисперсни частици на катализатор за синтез на амоняк.

Отчитайки особеностите на морфологията и монокристалността на пластинчатите кристали, може с достатъчна степен на еднозначност да се твърди, че основа за произхода им е коагулацията на частиците с проста форма и по-нататъшното нарастване на образувалите се агрегати. Остава открит въпросът за механизма на образуване на частиците отнасящи се към първия интервал. Те могат да се получават или чрез хомогенна кондензация от преситените пари на съединенията на фронта на кристализация, или са резултат от протичане на химични реакции и образуване на съединения вече в кондензираните частици (напр. на метала при получаване на нитриди, оксиди, катализатори). Според нас, при формирането на частици от труднотопими нитриди, чиито габарити се отнасят към първия интервал (до 100 nm), процесът протича в резултат от образуването на зародиши от метал и следваща реакция с азот.

При плазмохимичен синтез и/или регенериране на катализатори за синтез на амоняк се наблюдава бидисперсно разпределение на частиците по размери с максимуми при 25 и 40 nm. Този експериментален факт може да се дължи на две обстоятелства. Първо, в условията на електродъговата нискотемпературна плазма не настъпва пълно изпарение на частиците от суровината, така че неизпарени напълно частици се проявяват като центрове на кристализация на кондензиращата фаза и второ, сложният състав на катализатора е причина за кристализирането на различните компоненти с нееднаква скорост.

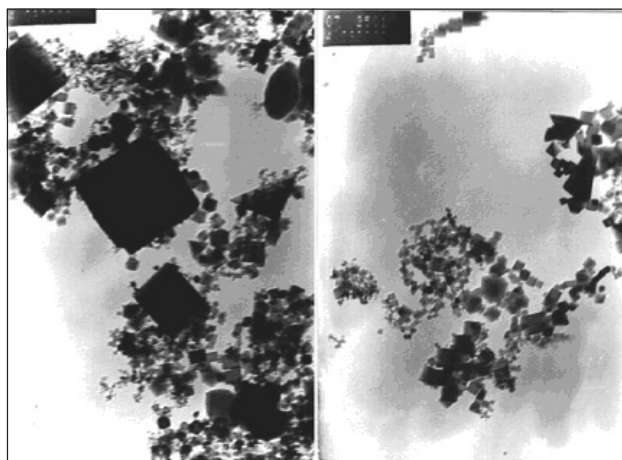


Фиг. 10. Електронномикроскопски снимки на плазмохимично синтезиран нанодисперсен Mg_3N_2 : а – увеличение 28000, 1 mm = 38 nm; б – увеличение 36000, 1 mm = 28 nm; в – увеличение 36000, 1 mm = 28 nm.



Фиг. 11. Електронномикроскопски снимки на плазмохимично синтезиран нанодисперсен Si_3N_4 в плазмохимичен реактор с топли стени: а – увеличение 36000, 1 mm = 28 nm; б – увеличение 98000, 1 mm = 10.2 nm; в – увеличение 43000, 1 mm = 22 nm.

Споменатите по-горе особености в строежа и фазовия състав на нанодисперсните частици се потвърждават и от рентгено-, електро- и неутроннографски данни за различните структурни несъвършенства на малките частици и нанодисперсните системи изградени от тях. В металите, сплавите и съединенията в нанодисперсно състояние в сравнение с масивните кристали се наблюдават изменения в междуплоскостните разстояния, увеличаване на средноквадратичните измествания на атомите, ваканции, микроизраждания, нееднородна деформация, фазово разслояване, аморфизирани и др. Причини за дефектния строеж на нанодисперсните частици може да бъде неравновесното (закалено) състояние, влиянието на геометричния фактор (размера на частиците е сравним с дължината на свободния пробег на фононите, електроните и другите характерни физични дължини), некомпенсираност на връзките на голяма част от атомите в приповърхностните слоеве. На последното се дължи и високата химична активност на нанодисперсните частици.



Фиг. 12. Електронномикроскопски снимки на плазмохимично синтезиран нанодисперсен TiN: а – увеличение 90000; 1 mm = 10 nm; $S = 32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; б – увеличение 90000; 1 mm = 10 nm; $S = 80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Наблюдаваните в нанодисперсните прахове структурни несъвършенства могат да се разделят на 3 класа в зависимост от техните дифракционни ефекти. Към първия клас е целесъобразно да се отнесат несъвършенствата, които създават достатъчно локализиращи смущения и разсейването на излъчването става кохерентно върху „средния кристал“ без разширяване на дифракционните максимуми, към втория – с разширение, а към третия – такива несъвършенства, при които в структурата не може да се отдели „среден кристал“ (в неподредено състояние) и в дифрактограмата липсват максимуми на Брег. При намаляване на размера на частиците в един нанодисперсен материал могат да се образуват несъвършенства от всичките три класа.

Нееднородната деформация на нанодисперсните частици довежда до такова разпределение на атомната плътност, което се отличава от разпределението на плътността в реалните кристали (тройно-периодично) и в аморфните тела (постоянно). По този признак нанодисперсните частици могат да се смятат за особено състояние на твърдите тела. От друга страна, възможността за реализиране в нанодисперсни частици на различна подреденост в широк спектър (от близък до строго далечен порядък), показва липсата на точна граница и условността на делението на твърдите тела на кристални и аморфни.

Някои особености във физичните и физикохимични свойства на нанодисперсни частици, синтезирани в условията на електродъгова нискотемпературна плазма

Резюмирайки резултатите от разгледаните структурни, фазови и морфологични особености на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове може да се обясни използването им в праховата металургия и металокерамиката за изработване на особени дребнозърнести материали и керамични изделия, притежа-

ваши свръхпластичност, уникална плътност, здравина, химична и топлоустойчивост, особени електрофизични свойства (в частност притежават висока температура на преход в свръхпроводящо състояние).

Кристалната структура и свойствата на нанодисперсните прахове имат своите отличителни особености. Отделните частици в състава на тези прахове най-често са монокристали или техни агломерати с повърхностни дефекти или с дефекти в кристалната решетка, което дава възможност за приложението им като катализатори (или техни активни компоненти) и при пресоването на керамични изделия. Освен това те се използват като легиращи добавки при производството на специални стомани, за абразивно обработване на оптични стъкла, като пигменти, пълнители на пластмаси и каучук, при получаване на режеща и конструкционна керамика и др.

Нано-(ултра-) и високодисперсните прахове имат голяма специфична повърхност (от порядъка на няколко стотин $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), респективно висок дисперзитет (размери на частиците на нанодисперсните прахове са под 100 nm), малка насипна маса ($0.5\text{--}0.05 \text{g cm}^{-3}$) и повишена химична (каталитична) активност. Началната температура на спичане или на окисление на безкислородни нанодисперсни прахове е с до 500 градуса по-ниска, отколкото при праховете с микронни размери. Обикновено високата скорост на спичане и значителното понижение на температурата на спичане се свързват с голямото нарастване на повърхността на нанодисперсните прахове. В процесите на пресоване на нанодисперсните прахове в по-голяма степен отколкото за грубодисперсните са важни такива фактори като форма на частиците, разпределението им по размери, състоянието на повърхността и др. Тези фактори, а така също и малката течливост, която практически изключва автоматичното зареждане на пресформите и малката насипна маса, усложняват практическото използване на нанодисперсните прахове за традиционни цели на праховата металургия.

Способността на нанодисперсните прахове да адсорбират пари и газове от обкръжаващата среда е свързана с високата им повърхностна активност, която предизвиква трудности при съхранение и транспортирането им.

Характерна особеност на нанодисперсните частици е способността им да агрегират и колкото частиците са по-малки, толкова това свойство е по-изразено. Например, при плазмохимичен синтез на нанодисперсен силициев диоксид чрез хидролиза или окисление на SiCl_4 с водна пара и кислород, се получава продукт със специфична повърхност до $600 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (размери на сферичните аморфни частици 1–50 nm), които се агломерират в конгломерати и други. Този факт помага да се организира улавянето на нанодисперсните частици с помощта на обикновени механични (ръкавни, касетъчни) и др. филтри, т.е. агломерирането е едно полезно от гледна точка на плазмохимичната технология свойство. От друга страна, ако е необходимо да се предотврати слепването на частиците, те се обработват с някои молекули,

които могат да взаимодействат с повърхността на отделните нанодисперсни частици. По такъв начин на повърхността на частиците се образува слой от молекули на лиганди, които пречат за агрегирането им. Така че специфичните физични и физикохимични свойства на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове са предпоставка за разнообразното им използване за нуждите на промишлеността.

Други плазмени нанотехнологии

Получаване на интерметални съединения и композиционни материали

Интерметалидите са химични съединения на метали-те помежду им. Те се характеризират с висока температура на топене и трудно се окисляват. При висока температура те се стапят без да се разлагат на съставящите ги метали. Тяхното получаване е екзотермичен процес. Те се синтезират в плазмената струя в процеса на нанасяне на покрития като се подават като добре хомогенизирана механична смес. Доколкото нагряването им е обемно (поради екзотермичността на реакцията), частиците на интерметалидите попадат върху повърхността в течно състояние и образуват плътно покритие.

Добри експлоатационни свойства могат да се получат при използването на няколко разнородни компоненти, съединени в един материал, или както е прието да се наричат – композиционни материали. Досегашният опит показва, че най-големи и широки възможности в областта на създаването на композиционни материали дава плазмохимичната технология в комбинация с горещо пресоване при високи налягания и при използване на обемни източници за нагряване, прокат, взривно пресоване, пропиване, спичане и т.н. Плазмената технология открива широки възможности за създаване на композиционни материали – от приготвянето на изходните суровини до окончателното приготвяне на готовото изделие.

Сфероидизиране на труднотопими метали и други материали

Процесът на плазменото сфероидизиране се основава на интензивното нагряване на обработвания материал и закръгляне на течните частици под влияние на повърхностното напрежение. Сферични прахове с различна едрина могат да бъдат получени както чрез преработване на жици, така и на прахообразни материали в електродъгова и високочестотна индукционна плазма. Чрез разпращаване на жици обикновено се получават прахове с микронни размери (до 500 μm), а получаването на сфероидизирани прахове с по-фин фракционен състав е целесъобразно да се провежда като се изхожда от прахообразни материали.

Нанасяне на покрития и модифициране на повърхности

Електродъговата плазма е ефективно средство за нанасяне на покрития с микронна дебелина върху подложка. Това могат да бъдат метали, сплави, термо- и корозионноустойчива керамика, каталитично активни композиции, високотемпературни свръхпроводници, а така също и широка гама от полимерни материали. За части от секундата плазмената струя затапя повърхността на бетонни изделия, строителни материали, тухли и др., като по такъв начин запечатва порите по повърхността им и ги прави устойчиви на водната агресия.

Процесите на плазменото модифициране на повърхностите на металите и сплавите имат за цел да подобрят физикохимичните и механични свойства на повърхностния слой чрез проникване на друг елемент на определена дълбочина в него: алуминий (алитиране), силиций (силициране), бор (бориране), въглерод (циментация – карбидообразуване), титан (титаниране), азот (азотиране).

Области на приложение на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове

Нанодисперсните прахове на метали и неметали, нитриди, оксиди, карбиди, композиционни материали, въглеродни нанообразувания и др. намират широко приложение в различни сфери на техниката и народното стопанство. Тези прахове имат специфична повърхност от няколко до няколкостотин $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ (среден диаметър на частиците 5–100 nm), притежават висока активност и са способни да встъпват в преки реакции за синтезиране на различни материали.

Особените свойства на плазмохимично синтезираните нанодисперсни прахове дават основание да се набележат и основните области на приложението им [1–9].

1. В областта на основния химичен и нефтохимичен синтез: като реагенти и катализатори при синтезирането на неорганични и металорганични съединения, където трябва да се очаква: а) въздействие върху термодинамиката и кинетиката на химичните реакции; б) опростяване на технологията на синтеза и осъществяване на невъзможни по-рано преки синтези; в) получаване на високоактивни адсорбенти и катализатори и на финодисперсни филтриращи материали; г) получаване на активни пълнители.

2. В праховата металургия (металокерамиката): за подобряване на качествата на изделията, които се получават на основата на грубодисперсни метални прахове, които трудно се спичат; за интензифициране на процесите на спичане и съединяване на разнородни материали; за получаване на материали с особени свойства, например за постоянни магнити с голяма коерцитивна сила; за модифициране и дисперсионно заздравяване на металите и сплавите; за получаване на висококачествени покрития.

3. В радиоелектрониката: за получаване на изкуствени диелектрици с висока диелектрична проникваемост, за получаване на ферити от нанодисперсни метали, за синтезиране на материали с особени полупроводникови свойства; за получаване на високотемпературни свръхпроводници на различна основа и т.н.

4. В електрониката, комуникациите, наноустройствата и сензорите.

5. В машиностроенето: разработват се и са в процес на разработване технологии за електрохимично и плазмохимично модифициране на повърхности на машини и съоръжения изработени както от обикновени, така и от специални метали и сплави. По такъв начин се подобряват значително механотермичните и защитните свойства на металите и сплавите по отношение на корозията, ерозията и износването в резултат на структурните промени на повърхността им чрез азотиране, циментация, силициране, алитиране, бориране, титаниране и др.

6. В авиацията и космонавтиката: НАСА, наред с програмите си за космически полети до Венера и Марс, планира и космически мисии до Слънцето и Плутон. Необходимо е обаче тези космически кораби да бъдат изработени от такива материали, които да позволят благополучното им завръщане на Земята. За тази цел НАСА разработи система известна като X2000. Всеки 2 до 3 години, започвайки от 2000 година програмата ще разработва и конструира усъвършенствани космически кораби и структурирани материали предимно на основата на нанотехнологиите и в частност на плазмохимичните. Това ще се отрази най-вече върху драстичното намаляване на габаритите на космическите кораби и навигационни системи съгласно системата X2000. От съществено значение е и олекотяването на класическите и военните самолети – всеки намален килограм от теглото им спестява годишно тонове високакалорично гориво. Огромните потенциални възможности за приложение на нанотръбичките в различни области и включването им в изследователските програми на водещите в технологично отношение световни фирми, могат да се илюстрират с рекламата на НАСА. Това е звездолет, на който всички основни детайли са направени на базата на нанотръбички.

7. В медицината: могат да се посочат клонове, където изкуствено създадени наноструктури или биороботи биха могли да се използват с голяма ефективност. С тяхна помощ се очаква да се осъществят генетични намеси в организма, създаване на биосензори за контрол и наблюдение на процесите в него – дори на равнище клетка, създаване на изкуствени устойчиви тъкани и органи, транспорт и ефективно използване на лекарствени препарати, диагностика и лечение, повишаване на дълголетие чрез подобряване състоянието на имунната система, отстраняване на тумори и т.н.

8. За опазване на околната среда: ново направление за близкото бъдеще е разработването на акумулатори на водород на базата на въглеродни нанотръбички. Го-

лямата разгъната повърхност на нанотръбичките и склонността им да адсорбират и десорбират водород ги прави потенциални акумулатори на водород. В момента такива акумулатори се разработват и ако се постигне капацитет от 7.5 тегл.%, ще стане възможна замяната на бензина като гориво за двигателите с вътрешно горене с водород. Това ще има огромен екологичен ефект. Интерес представлява разработването на феромагнитни нанопрахове, които са хидрофобни, но силно адсорбират нефт и нефтени продукти и могат ефективно да се използват при почистването на петролни и нефтени разливи от аварирани танкери в моретата и океаните.

9. Във военното дело и борбата срещу тероризма. основните направления, по които се работи понастоящем са следните: а) Плазмохимично получаване на наноразмерни материали (прахове, нанотръбички – фулени) за изработване на специални стомани и сплави от скраб на разснарядени боеприпаси – модифицирани с плазмохимично синтезирани нанопрахове на модифициращи добавки – нитриди (алуминиев, силициев, титанов), карбиди (силициев, титанов, волфрамов), карбонитриди и др. При това легиране се получават стомани и сплави с подобрени физикомеханични характеристики и ще се използват в специалното машиностроене за производство на съвременно въоръжение с високи технико-механични характеристики. б) Тънки униформи с вграден климатик, който да поддържа нормална температура на тялото, еластични, непробиваеми за куршуми и взривове. Тези униформи ще имат системи за глобално позициониране и ще бъдат снабдени с безжичен компютър, видеокамера и свързочни устройства. Ако част от тези проекти се осъществи, през 2025 г. войниците ще могат да носят тънки униформи, които ще бъдат не само еластични, но и непробиваеми за куршуми и взривове. в) Разработване на технологии за получаване на наноматериали и химикали, нанокомпозити, самоорганизиращи се ансамбли, филмови покрития, тънки филми и конструкционни материали, които да намерят приложение в специалните производства на отбраната, в борбата срещу тероризма. г) Технологии за унищожаване и утилизация на излишните бойни припаси в армията – това са важни технологии с високи екологични изисквания, при които се получават редица полезни за стопанството продукти.

Наред с другите си достойнства нанодисперсните прахове имат минимален брой обемни дефекти, което дава възможност да се получават материали с плътност, близка до теоретичната. Използването на нанодисперсни прахове предоставя възможност да се получават компактни материали при доста по-ниски температури на спичане (100–300 K), отколкото при използване на прахове със стандартна гранулометрия. Пресоването на нанодисперсни прахове позволява да се получават „псевдосплави“, които не отговарят на диаграмата на състоянието, но представляват голям интерес за практиката.

Рафинирацият ефект на плазменото обработване на праховете, свързано със сфероидизирането им, позволява успешно да се решават задачи по създаването на нови порести материали с различно предназначение (филтри, катода, електроди) за работа при доста високи температури. Получаваните в условията на нискотемпературна плазма труднотопими прахове със сферична форма на частиците позволява да се изработват нови видове изделия с голяма плътност на порите, които показват при изпитанията високи работни характеристики.

Областите на приложение на нанодисперсните прахове, получени плазмохимично, непрекъснато се разширяват – получаване на ферити с различно предназначение, катода за електровакуумни прибори, дисперсионни заздравители на сплави, пълнители на пластмаси, каучук, пигменти, сорбенти, катализатори и др.

Заклучение

Разгледаните някои технологични особености при плазмохимичното получаване на нанодисперсни прахове, в зависимост от средата, в която протичат, могат да се разделят на 5 основни групи: а) в неутрална среда – плазмена деструкция и/или плазмено прекоондензиране; б) в редуционна среда – редуциране; в) в окислителна среда – окисление; г) в азотна среда – нитридообразуване; д) в редуционноокислителна среда – редокси процеси.

Издадени са съображения относно вероятността за получаване на различни полиморфни модификации, в зависимост от ефективността на процеса на закаляване. При синтезирането на нанодисперсни прахове в условията на нискотемпературна плазма след ефективното закаляване на желаните продукти се получават фази (обикновено високотемпературни модификации) с минимална свободна повърхностна енергия, т.е. с максимално компактна кристална решетка, които може да нямат аналози в масивните образци. Посочени са приблизителните условия за подобие на плазмохимичен реактор като елемент от цялостното моделиране на плазмохимичните процеси. Направена е комплексна преценка за някои от свойствата на нанодисперсните прахове: механични, електрични, магнитни, топлинни (температура на топене), оптични (цвет), структурни (дисперсност), морфологични, фазови и др. Плазмохимично синтезираните еднокомпонентни нанодисперсни прахове (метали, оксиди, нитриди), чийто размери на частиците обикновено не надвишават 50 nm, се характеризират с относително намаляване на стойностите на периода на кристалната решетка до 0.9%.

Нанодисперсните прахове се отличават с голяма специфична повърхност (до няколко десетки $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), респективно висок дисперзитет (среден размер на частиците обикновено под 100 nm), малка насипна маса ($0.5\text{--}0.05 \text{ g cm}^{-3}$), склонност към агрегиране, дефекти (повърхностни или в обема) на кристалната решетка, повишена

химична активност (температурата на спичане е с до около 500 градуса по-ниска, отколкото на съответния прах с микронни размери на частиците).

Споменава са само за някои други насоки за използване на плазмените технологии, като получаване на интерметални съединения и композиционни материали, сфероидизиране на трудно топими метали и др. материали, нанасяне на покрития и модофициране на повърхности.

Получените експериментални резултати относно технологичните параметри на плазмохимичните процеси за получаване на нанодисперсни прахове могат да се използват за проектиране на опитни промишлени инсталации, като се имат предвид критериите за моделиране, а в някои случаи и на промишлени инсталации (напр. при получаване на нанодисперсен силициев диоксид чрез изпаряване на кварцов пясък, за синтезиране на нанодисперсни нитриди на алуминия, силиция, титана и др.). За внедряване в практиката е необходимо отработване на някои от процесите в промишлени условия. Внедряването може да се реализира във всяко химическо или металургично предприятие, проявяващо интерес към получаване на нанодисперсни прахове с уникални свойства.

Литература

1. Г. П. Високов, Приложна плазмохимия, ч. 1, Приложение на нискотемпературната плазма в неорганичната химична технология, ДИ „Техника“, София, 1984.
2. Г. П. Високов, Приложна плазмохимия, ч. 2, Приложение на нискотемпературната плазма в органичната химична технология и металургията, ДИ „Техника“, София, 1987.
3. G. P. Vissokov, Plasma nanotechnologies – Nanopowders: Preparation, Properties and Applications, St. I. Rilski Publ. House, Sofia, 2005.
4. G. P. Vissokov, Bulg. Chem. Ind. 74 (2003) 1.
5. G. Vissokov, Ts. Tzvetkoff, Eurasian Chem. Tech. J. 5 (2003) 201.
6. Г. П. Високов, П. С. Пиргов, Ултрадисперсни прахове – плазмохимично получаване и свойства, Полипринт, София, 1998.
7. Г. П. Високов, Химия и индустрия 76 (2005) 41.
8. Г. Високов, Цв. Цветков, Нанотехнологии и наноматериали, „ЕС Принт“ ООД, София, 2008.
9. Г. П. Високов, Г. И. Грънчаров, Т. Попова, Теория и практика на нанотехнологиите, ч. I, Високотемпературни технологии, Изд. „Св. Ив. Рилски“, София, 2004.
10. M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos (Eds.), Nanotechnology Research Directions: IWGN Report, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 2000.
11. Н. Кобаяси, Введение в нанотехнологию, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва, 2005.
12. P. J. F. Harris, Carbon Nanotubes and Related Structures, University Press, Cambridge, 1999.
13. D. M. Guldi (Ed.), Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, Marcel Dekker, New York, 2004.
14. С. А. Непийко, Физические свойства малых металлических частиц, Наукова думка, Киев, 1985.
15. Ю. И. Петров, Физика малых частиц, Наука, Москва, 1982.

Applied plasma chemistry: essence, present day and perspectives. Plasma chemical nanotechnologies

G. Vissokov

Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

Fax: +359-2-9712967, e-mail: vissokov@ic.bas.bg

Abstract

Plasma chemical high-energy thermal methods of synthesis of nanoparticles and nanostructures are discussed. Specific features of quasi-equilibrium and non-equilibrium plasma chemical processes (PCP) for preparing nanoparticles and nanostructures are analyzed in regard to thermodynamic, kinetic and technological aspects. The essence and experimental setup of the plasma and plasma chemical processes are considered in view of nanoparticle and nanostructure preparation. Because of the variety of experimental studies on many PCP cases in neutral, reductive, oxidative, nitrogen and other redox media, optimal process parameters are discussed with respect to obtaining condensed nanodispersed products of controllable dispersion, chemical activity, morphology, and structure and phase composition. Results of detailed characterization of the properties of nanoparticles and nanostructures synthesized from oxides, nitrides, carbides, carbonitrides, catalysts, pigments, metals, carbonaceous nanoformations (nanotubes, fullerenes), etc., are presented. Analysis has been carried out of the structural, phase and morphological features of nanoparticles and nanostructures.

Considerable attention is paid to different directions of practical application of the low-temperature plasma to synthesis of nanodispersed powders: metals, oxides, nitrides, carbides, catalysts.

Keywords: Applied plasma chemistry; Electric arc plasma; High-frequency plasma; Plasma-chemical nanotechnologies; Nanopowders.