

FTAXP 29.27.01

Ш.С. Нұржанова<sup>1</sup>, И.А. Рахметова<sup>2</sup>, Д.Т. Самигуллаев<sup>3</sup>  
<sup>1,2,3</sup> Атырау инженерлік – гуманитарлық институты, Атырау қ., Қазақстан

## ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ ПРОЦЕСТЕР МЕХАНИЗМДЕРІ

**Аңдатпа.** Плазма – бұл жалпы заряды нөлге теңелетіндей пропорцияларда зарядталған оң және теріс бөлшектерден тұратын газ. Еркін жылжитын электрондар электр тогын тасымалдай алады. Сондықтан плазманы басқаша – өткізгіш газ деп те атайды.

Плазмадағы электрондар ыстық бөлшектердің, жарық пен электр зарядының жылдам қозғалысынан туындайтын өзге күштермен бөлінген.

**Түйін сөздер:** плазма, плазмохимиялық процестер, электрондар.

\*\*\*

**Аннотация.** Плазма-это газ, состоящий из заряженных положительных и отрицательных частиц в пропорциях, при которых общий заряд равен нулю. Свободно перемещаемые электроны могут переносить электрический ток. Поэтому плазму называют по-другому-проводниковым газом.

Электроны в плазме разделены другими силами, вытекающими из быстрого движения горячих частиц, света и электрического заряда.

**Ключевые слова:** плазма, плазмохимические процессы, электроны.

\*\*\*

**Abstract.** Plasma is a gas consisting of charged positive and negative particles in proportions at which the total charge is zero. Freely moving electrons can carry an electric current. Therefore, the plasma is called differently-conductive gas.

Electrons in the plasma are separated by other forces resulting from the rapid movement of hot particles, light, and electric charge.

**Keywords:** plasma, plasma-chemical processes, electrons.

Күн жүйесінде Күн толығымен плазмадан тұрады. Ежелгі заманда әлем төрт элементтен немесе мына сұрапылдардан: жер, су, ауа және оттан тұрады деп есептелген. Жерге, суға және ауаға қатты, сұйық және газ тәріздес күйдегі заттар жауап береді. Плазма төртінші сұрапылға, яғни отқа жатады, ғарыштық масштабтарда ең

бастысы – от болып табылады. Газды плазма күйіне алмастыру үшін электрондардың кем дегенде бір бөлігін атомдардан үзіп алып, ол атомдарды иондарға алмастыру керек. Осындай электрондарды атомдардан үзіп алуды иондану деп атайды.

Толықтай ионданған газды жоғары температуралы плазма деп атайды. Зарядты бөлшектермен оң және теріс иондармен (электрондармен), сондай-ақ бейтарап құрауыштарымен (атомдар, молекулалар, радикалдар) ішінара ионданған газды төмен температуралы плазма деп атайды. Плазмохимиялық процестерде тек төмен температуралы плазма ғана пайдаланылады.

Табиғатта және техникада иондану түрлі жолдар арқылы жүргізілуі мүмкін. Олардың ішіндегі ең маңыздысы: а) жылумен иондану; б) сәулеленумен иондану; в) электр разрядтарымен иондану.

Зертханалық тәжірибедегідей техникада да плазманы алудағы қалыпты жағдай болып газдардағы әртүрлі электр разрядтарының түрлері саналады. Электр разряды кезінде газ арқылы ток өтеді. Осы токтың арқауы ретінде газдың иондану нәтижесінде пайда болатын электрондар мен иондары болып табылады. Иондардың процесі ток өтумен үздіксіз байланысты. Газда токтың бар болуының арқасында ғана үнемі жаңа иондар мен электрондар пайда болады, сондықтан да иондану дәрежесі белгілі бір деңгейде әрекет етуде. Найзағай, электр доғасы, жарнамалық түтікшедегі әшекейленіп боялған разряд болсын, не болмаса күндізгі жарықтың люминисценттік шамындағы разряд болсын – барлық жағдайда да біз күшті ионданған плазмада пайда болатын құбылыспен жұмыс істейміз.

Газ разрядының плазмасы термиялық (жылу) қатынасында әртүрлі салмақты болып келмейді. Ол ток өткен кезде бөлінетін энергияның арқасында ішкі жағынан қызады және газ разрядтаушы құралдардың салқын қабырғаларымен түйісу салдарынан немесе жай газдың қоршаған қабатырмен түйісу салдарынан беткі жағынан салқындайды. Қарқынды газды разрядтар кезінде пайда болатын плазма оны қоршап тұрған металл, шыны немесе бейтарап газға қарағанда едәуір жоғары температурасына ие болуы мүмкін. Сонымен қатар мұндай плазма тағы да бір қатынаста термиялық айнамады. Ол бірдей жылынбаған бірнеше құрауыштардың қоспасынан тұрады. Осындай құрауыштардың бірі – электрондар, екіншісі – иондар және үшіншісі – бейтарап атомдар болып табылады.

Аталған жүйеде негізгі роль атқарушы химиялық айналу стадияларын атап көрсету, яғни химиялық реакциялар механизмін белгілеу

плазмохимиялық процесс кинетикасын зерттеудің басты маңызды міндеті болып табылады.

Күрделі процестерді зерттеу кезінде олардың механизмін тандай мәселесіне екі ыңғайы бар болып табылады. Бірінші жағдайды процесс механизмі аралық химиялық айналуларды қарастырмай, бастапқы заттар мен ақырғы өнімдердің шоғырлануын байланыстырушы кейбір брутто-реакциялардың жиынтығын ұсынады. Екінші жағдайда процесс механизмі реакциялардың аралық өнімдерінің түзілу мен шығындалуын есепке алушы кезекті немесе параллельді элементарлы стадиялардың жиынтығы түрінде ұсынады. Бұл екі ыңғайдың ішінен екіншісі қолайлы, әсіресе плазмохимиялық процестер үшін басты ерекшеліктері әрі қарайғы айналуға қабілетті жоғары актанды аралық заттарды, атомдар мен радикалдарды түзу болып табылады. Одан басқа бірінші ыңғай механизм қолданылуын температуралардың тар интервалында шектейді және химиялық процестің шынайы бейнесін күшті бұрмалауы мүмкін. Сондықтан да ол өте сирек қолданылады, тек есептеулерді бағалау үшін ғана алынады.

Күрделі реакциялардың химиялық механизмі туралы мәселені шешу үшін, ең алдымен процестің элементарлық стадияларында қатынастың белсенді аралық заттардың табиғатын анықтап алу қажет, яғни реакциялануы мүмкін компоненттерді белгілеу керек. Бірінші жуықтыуларда ол үшін температуралардың қызықтырушы интервалында сол немесе басқа да реакцияланушы компоненттердің қатынасу мүмкіндігін белгілеуге болатын зерттелетін жүйенің тепетең құрамының термодинамикалық есебінің мәліметтері қолданылады. Аралық зат деп реакция барысында түзілуші және шығындалушы кез келген зат атала алады. Әртүрлі заттар тең реакциялық қабілет пер реакциялардың ағу жағдайы мен заттардың химиялық табиғатына байланысты болатын тіршілік ету кезеңін иеленеді. Плазмохимиялық реакциялар үшін тұрақты аралық заттармен қатар (әдетте бұл үлкен молекулалар) атомдар мен радикалдар типіндегі тұрақсыз заттарда бар болуы тән.

Тұрақты аралық заттар реакциялар зонасынан алынып және әдеттегі химиялық талдауға ұшырауы мүмкін. Сонымен қатар реакциялық қоспалардың тез суытылуында пайда болатын шынықтыру үлкен мән иеленеді, мысалы, су суытушы капиллярдың көмегімен. Бұл әдіс тіршілік етудің аз ұзақтығын иленеуші тұрақсыз аралық заттардың, атомдар мен радикалдардың шоғырлануын өлшеуге қолданылмайды. Оларды анықтау үшін негізінен аз инерциялықты иеленуші спектороскопиялық әдістер қолданылады. Спектроскопиялық әдістерде шығару спектрлары да (эмиссиялық талдау) және жұтылу спектрлары да (абсорбциялық талдау)

қолданылды. Спектроскопиялық әдістер көмегімен электрлік разрядтарда да және соққы толқындарында да, яғни төмен температуралық плазмалар жайында төмендегідей радикалдар табылды: CH, CH<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CN, NH, NH<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> және басқалары.

Соңғы жылдарда атомдар мен радикалдардың шоғырлануын анықтау мен сәйкестендіру үшін электронды парамагниттік резонанс (ЭПР) әдісі кең қолданылады. ЭПР спектрлары бойынша газофазалық реакцияларда жоғары температуралар кезінде атомдар H, O, N, C және басқалары, сонымен бірге радикалдар OH, NO, CH, CN табылды.

Мөлшері арқылы атомаралық компоненттің шоғырлануы анықталатын реакция зонасы енгізілетін және белгілі бір ақырғы өнім беруші, нақты затпен атомдардың өзара әрекеттесуі тән реакциялар бойынша атомаралық компонентерді анықтау әдісі де бар. Мысалы, электрлік разрядтарды азот атомдарын табу үшін, азот атомдармен өзара әрекеттесудің негізгі өнімі болып табатын HCN қарапайым көмірсутектерін CH<sub>4</sub> және C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> қосу қолданылады. Алайда бұл соңғы әдістер алдыңғы әдіспен өлшенген шоғырланулардың 1,5-2 есеге ауытқулар береді, бұл атомдар мен радикалдарды анықтаудың сынықтық әдістемесінің жуықтығы туралы куәландырады. Атомдар мен радикалдар реакцияларын зерттеудің аса егжей-тегжейлі сынақтық әдістері арнайы монографияларды жазылған.

Плазмохимиялық процестің механизмін белгілеудің екінші кезеңіне күрделі химиялық процестің аса ықтимал элементарлық стадияларын және оларға сәйкесінше константаларын таңдау жатады.

*Реакциялар жылдамдығы константалары мен дицианды синтездеу процесінің механизмі*

Реакция	Жылдамдық константасы  (Ea, кДж/моль)	Өлшем бірлігі
---------	---	---------------

$N_2+M$ $N+N+M$	$4,2 \cdot 10^9 \cdot T^{0,5} \exp(-941,6)$	$m_3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$
$N+N+M$ $N_2+M$	$RT$	$m_6 / (\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$
$N+C+M$ $CN+M$	$9,44 \cdot 10^5 \cdot T^{0,5} (941,6)$	$m_6 / (\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$
$CN+M$ $C+N+M$	$RT$	$m_3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$
$CN+CN+M$ $C_2 N_2+M$	$1,5 \cdot 10^9$	$m_6 / (\text{кмоль}^2 \cdot \text{с})$
$C_2 N_2 +M$ $CN+CN+M$	$1,2 \cdot 10^{11} \exp(-590+25)$	$m_3 / (\text{кмоль} \cdot \text{с})$
	$RT$	
	$4,58 \cdot 10^{11} \exp(-289+7,1)$	
	$RT$	

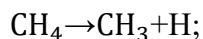
Плазмохимиялық процестер қағидаға сәйкес, параллельді жүзеге асушы немесе бірінен кейін бірі жүруші, элементарлық стадиялар немесе қарапайым химиялық реакциялар жиынтығын ұсынатын күрделі реакциялардың ағуымен сипатталады.

Осы стадиялардың әрбірін өзінің бастапқы заттарымен және өнімдерімен бірге өз бетінше химиялық реакция деп қарастыруға болады. Сонымен қатар реакциялардың бастапқы заттары мен өнімдері болып тек тұрақты молекулалар ғана емес, еркін радикалдар, атомдар, иондар – аралық бөлшектер де шыға алады. Бір стадиялардан тұратын химиялық реакциялар, яғни реакциялар өнімдеріне реакцияланушы бөлшектердің тікелей өтуімен жүзеге асырылатындар элементарлық деп аталады.

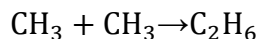
Жоғарыда аталып кеткендей, элементарлық реакциялар моноби және үшмолекулярлық болып аталған элементарлық актіде химиялық айналуға ұшыраушы молекулалар санына байланысты бөлінеді. Мономолекулярлық реакциялар деп бимолекулярлар астарында – екі молекулалар және т.б. тек бір молекула құрылымы өзгеруімен байланысты химиялық айналулар түсіндіріледі. Сонымен бірге реакциялардың молекулярлығын химиялық айналуға алып келуші, бір мезгілде соқтығысуға қатынасатын молекула санын білдіруші реакция

тәртібінен айырып қарау керек. Раекциялар тәртібі соқтығысу санынан химиялық раекциялар жылдамдығы тәуелділігін бейнелеуші кинетикалық заңмен көрсетіледі.

Химиялық айналулардың элементарлық актілері айтарлықтай әртүрлі. Бәрінен бұрын – бұл молекулалардың атомдар мен радикалдарға ыдырауы:



және тұрақтымолекулаларды түзумен екі радикалдардың өзара әрекеттесуі:



Кез келген химиялық реакциялардың ағуы газдардың кинетикалық теориясы негізделген жалпы статистикалық заңдылықтарға бағынады. Сондықтан да әрбір элементарлық химиялық реакция молекулалардың бір-бірімен өзара әрекеттесуінің көп санының статистикалық орташа нәтижесін ұсынады.

Элементарлық химиялық реакцияларды қатаң қарастыруға кванттық механика әдісіне негізделеді. Алайда әзірге химиялық реакцияларды квантты механикалық бейнелеу жеткілікті түрде қаралған жоқ, бұл бөлшек-реагенттердің соқтығысуы кезінде ағушы процестердің күрделілігімен түсіндіріледі.

Элементарлық химиялық реакция теориясы қазіргі уақытта төмендегідей болжамдар негізінде әзірленге:

- 1) Реакцияланушы молекулалардың адиабатикалық соқтығысуы туралы, яғни электронды қабықтың өзгеруінсіз жүзеге асырушы;
- 2) Классикалық механика позициясынан соқтығысу процесін қарастыру мүмкіндіктері туралы (қатты серпінді сала моделі);
- 3) Химиялық раекциялар кезінде еркіндіктің ішкі дәрежесі бойынша молекулалардың тепе-тең бөлінуін сақтау туралы. Бұл «өтпелі кезең» немесе «белсендірілген кешен» деп аталатын теория көп жағдайларда сынақтық нәтижелермен келісіледі және элементарлық раекциялар жылдамдығы константаларын есептеу үшін қолданылады.

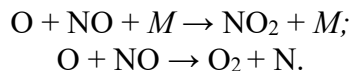
Плазмохимиялық процестерге сәйкес келетін жоғары температуралар кезіндегі кейбір элементарлық раекцияларға тән негізгі заңдылықтарды қарастырамыз.

Плазмохимиялық процестер үшін тән элементарлық реакциялар болып диссоциация – молекулалардың атомдарға ыдырау реакциялары немесе радикалдар – және пайда болған белсенді

бөлшектердің бір – бірімен және тұрақты молекулалармен өзара әрекеттесу реакциялары табылады.

Плазмохимиялық процестерде диссоциациялар мен рекомбинациялар реакцияларымен қатар радикалдармен бірге атомдармен және молекулалармен атомдар мен радикалдардың өзара әрекеттесуінің алмасу реакциялары да ағуы мүмкін.

Бұл реакциялар күрделілігімен өзгешеленеді, себебі әртүрлі өнімдерді түзу арқылы бірнеше жолдармен ағуы мүмкін. Мысалы, оттегі атомының азот моноксидімен өзара әрекеттесуі екі жолмен жүзеге асуы мүмкін:



Жылулық эффект  $Q$  осы типтегі реакциямен түзілуші және үзілуші байланыстар энергияларының айырмашылығына тең.

Н.Н.Семенов көрсеткендей, бұл типтегі көпшілік реакциялар үшін белсендіру энергиясын мына тендеу бойынша экзотермиялық процесс үшін жуықтап анықтауға болады:

$$E_{a \text{ экз}} = 48,2 - 1,05[Q], \text{ кДж/моль}$$

және эндотермиялық үшін:

$$E_{a \text{ энд}} = 48,2 - 3,14[Q], \text{ кДж/моль.}$$

Бұл формулалар егер де үзілетін және түзілетін байланыстар энергиялары белгілі болса, атомды молекуладан еркін радикалға немесе атомға беру реакцияларының белсендіру энергиясын бағалауға мүмкіндік береді.

Алмасу реакцияларының предэкспоненциалды көбейткіштер шамасы негізінен реакцияланушы бөлшектердің күрделілік дәрежесі бойынша анықталады және де  $10^{10}$  – ден  $10^7 \text{ м}^3/(\text{кмоль} \cdot \text{с})$ -ға шейін өзгереді. Мұндай анық еместіктерге байланысты алмасу реакцияларының жылдамдық константаларын таңдау кезінде сынақтық мәліметтерді қолданған дұрыс.

Қағидаға сәйкес, бұл мінбет элементарлық процестерді қолданыстағы сынақтық және теориялық зерттеулер талдауы негізінде жеткілікті жуық мәнде шешілуде. Өкінішке орай, қазіргі уақытта жоғары температуралар кезінде ағушы элементарлық процестер туралы сенімді сынақтар мәліметтер аз, бұл жоғары температуралық реакциялардың аз ұзақтығына орай сынақтық зерттеу қиындықтарымен байланысты (10<sup>-5</sup> - 10<sup>-3</sup> с).

Алайда ендігі қолда бар нәтижелер көпшілік жағдай тек бағалау есептеулері үшін ғана емес, практика қолдануға болатын есептеулер үшін де жеткілікті болады.

**Пайдаланылған әдебиеттер:**

- 1 Абрамович Г.Н. Прикладная газовая динамика. – М.: Наука, 1969. – 600 с.
- 2 Абрамович Г.Н. Теория турбулентных струй. – М.: Физмат, 1960. – 720 с.
- 3 Агафоноф В.П., Вертушкин В.К., Гладков А.А., Полянский О.Ю. Неравновесные физико-химические процессы в аэродинамике. – М.: Машиностроение, 1972. – 344 с.
- 4 Антонов В.Н., Липидус А.С. Производство ацетилена. – М.: Химия, 1970. – 415 с.
- 5 Ганз С.Я., Мельник А.П., Пархоменко В.Д. Плазма в химической технологии. – Киев: Техника, 1969. –180 с.
- 6 Ганз С.Я., Пархоменко В.Д. Получение связанного азота в плазме. – Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1976. – 192 с.
- 7 Генераторы плазменных струй и сильнотоочные дуги. – Л.: Наука, 1973. –121 с.
- 8 Дальмон Б. Кинетика гетерогенных реакций.- М.: Химия, 1974.
- 9 Жуков М.Ф., Смоляков В.Я., Крюков Б.А. Электродуговые нагреватели газа (плазмотроны). – М.: Наука, 1973. – 232 с.
- 10 Зуев В.С., Макарон В.С. Теория прямоточных и ракетно-прямоточных двигателей. – М.: Машиностроение, 1971. – 367 с.