

# Zastosowanie plazmy w technice

## – aktualne tendencje

▶ Jakub Szałatkiewicz

W artykule przedstawiono podstawowe zagadnienia z zakresu fizyki i chemii plazmy. Omówiono wybrane obszary jej zastosowań w takich dziedzinach jak: metalurgia, inżynieria materiałowa, medycyna i ekotechnika. Artykuł stanowi przewodnik dla osób rozpoczynających działalność związaną z technologiami plazmowymi i umożliwia zapoznanie się, w syntetycznej formie, z szerokim spektrum ich zastosowań i potencjałem, jaki niosą.

**W**zrost zainteresowania plazmą i technologiami plazmowymi w ostatnim dwudziestolecu i powszechność ich zastosowań to dwa główne czynniki, które tworzą zapotrzebowanie na syntetyczne opracowanie tego zagadnienia. Artykuł stanowi przewodnik dla osób zainteresowanych technologią plazmową oraz może być punktem wyjściowym do dalszych badań, zarówno aplikacyjnych jak i prac teoretycznych.

Z plazmą styczność ma każdy, choć nie zawsze zdaje sobie z tego sprawę. Słońce jest ogromną kulą plazmy i wielkim reaktorem termojądrowym, w którym lekkie jądra atomów są syntezowane w cięższe, uwalniając ogromną ilość energii. Dzięki tym procesom materia tworząca Słońce cały czas pozostaje w stanie plazmy, a ogromne ilości energii, jakie wypromieniowuje, docierają do nas utrzymując nie tylko Ziemię, ale i cały Układ Słoneczny w obecnym kształcie.

Badaniami nad plazmą (choć w owym czasie nie określaną jeszcze tym mianem) zajmowało się wielu naukowców już w XIX wieku, m.in. Werner von Siemens, Michael Faraday, Wiliam Crookes. Uogólniając można stwierdzić, że każdy, kto zajmował się przepływem prądu lub wyładowaniami elektrycznymi w gazach, zajmował się plazmą. Wiliam Crookes jako pierwszy, podczas odczytu w Royal Society w 1878 r., stwierdził, że ma do czynienia „z nowym czwartym stanem skupienia materii”. Lecz właściwe odkrycie i określenie stanu plazmy nastąpiło dopiero pod koniec lat 20. zeszłego stulecia. Irwin Langmuir w 1928 r., wykorzystując zaproponowaną przez Debye’a teorię ekranowania ładunków w elektrolitach, przełożył ją na potrzeby rozkładu ładunków w zjonizowanym gazie i wprowadził do użytku pojęcie „plazma” [1]. W kolejnych latach zainteresowanie zagadnieniem plazmy traciło na popularności. Okres międzywojenny okazał się mało owocny dla badań z obszaru plazmy i dopiero odkrycie jej związku z badaniami jądrowymi i generowaniem mikrofal znów zwróciło uwagę na znaczenie badań nad plazmą.

Zagadnienia związane z plazmą można podzielić na dwa obszary:

- aspekt poznawczy, na którym skupiają się badania podstawowe
- aspekt użytkowy, czyli aplikacje, w których bez użycia plazmy nie da się wytworzyć pewnych produktów; poszukiwane są takie jej zastosowania, które mogą stanowić alternatywę dla obecnie istniejących technologii.

Oba kierunki wciąż dostarczają, oprócz nowych odkryć, ważne zastosowania plazmy, z których jedynie wybrane zostały przedstawione w niniejszym opracowaniu.

### Istota plazmy

W syntetycznym ujęciu plazma jest to zjonizowany gaz, czyli „gaz”, którego wartość energii wewnętrznej podniesiona została do poziomu co najmniej równego najniższemu potencjałowi jonizacyjnemu jego składników.

Powszechnym dla każdego doświadczeniem związanym z plazmą jest Słońce, które składa się z materii w stanie plazmy. Plazma znajduje się również bliżej nas: odnajdujemy ją w oświetleniu ulicznym (lampy sodowe lub rtęciowe), w świetłówkach i żarówkach energooszczędnych, a także w formie iskry świecy zapłonowej silników samochodowych. To plazma zamknięta w szczelnej osłonie ze szkła kwarcowego poddana przepływowi prądu emituje światło. Tak samo dzieje się w przypadku telewizorów plazmowych – stąd ich nazwa – plazma zamknięta w miniaturowych pikselach emituje światło o różnej barwie tworząc poszczególne punkty, a z nich cały obraz.

### Jonizacja

Zasadniczą cechą odróżniającą plazmę od gazu jest to, że plazma poprzez właściwość, jakiej nabierają zjonizowane atomy, przewodzi prąd elektryczny.

Jonizacja polega na oderwaniu od atomu jednego lub więcej elektronów. Z jonizacją jest również związane zjawisko rozrywania wiązań (dysocjacja) cząsteczek (np. O<sub>2</sub>) czy związków chemicznych (np. CH<sub>4</sub>) na

▶ mgr Jakub Szałatkiewicz – Przemysłowy Instytut Automatyki i Pomiarów, Warszawa

tworzące je atomy. W przypadku cząsteczki tlenu  $O_2$ , składającej się z dwóch atomów, jonizacja polega na rozerwaniu wiązania tworzącego cząsteczkę  $O_2$  (dysocjacja) na dwa atomy O i oderwaniu jednego lub więcej elektronów od atomów tlenu. Podobnie ma to miejsce w przypadku innych związków chemicznych.

Jonizacja może nastąpić w wyniku działania kilku czynników. Ze względu na ich rodzaj wyróżnia się: jonizację termiczną – przez podniesienie poziomu energii (temperatury) materii, jonizację fotonową – strumieniem fotonów, laserem, jonizację promieniowaniem – np. X, alfa, beta, gamma oraz jonizację elektryczną – potencjałem elektrycznym, częstotliwością pola elektrycznego itp.

Wielkość energii potrzebna do zjonizowania atomu jest nazywana energią jonizacji. Określa ona ilość energii, jaka jest potrzebna, aby zjonizować jeden lub pewną liczbę atomów danego pierwiastka.

Poszczególne pierwiastki mają nie tylko różne energie jonizacji, ale i różne potencjały jonizacji. Na przykład wodór (liczba atomowa 1) ma tylko jeden elektron i jeden potencjał jonizacji. Energia pierwszego i w tym przypadku jedynego potencjału jonizacji dla wodoru wynosi – 13,6 eV lub 1312 kJ/mol. Jest to energia wymagana do oderwania pierwszego elektronu z powłoki atomu.

W przypadku azotu sytuacja wygląda inaczej. Azot (liczba atomowa 7) ma aż 7 potencjałów jonizacji. Pierwszy potencjał można osiągnąć dostarczając energię 1402 kJ/mol. Drugi potencjał jonizacji to porcja energii o wartości 2860 kJ/mol. Z kolei by osiągnąć trzeci potencjał jonizacji wymagana jest już porcja energii wynosząca 4570 kJ/mol. Dla porównania tlen (liczba atomowa 8) ma 8 potencjałów jonizacji. Energie dla kolejnych potencjałów jonizacji to: pierwszy – 1313 kJ/mol, drugi – 3400 kJ/mol i trzeci – 5300 kJ/mol.

Powyższe wyliczenie jak i obserwacje eksperymentalne są zgodne. Używając plazmotronu do wytworzenia plazmy z gazu, np. z powietrza, początkowo obserwuje się proces jonizacji tlenu. Dopiero po osiągnięciu poziomu energii rzędu 1402 kJ/mol następuje jonizacja azotu, co można zaobserwować np. w zmianach widma promieniowania plazmy. Jeżeli energia plazmy wciąż będzie zwiększana, kolejnym pierwiastkiem ulegającym jonizacji ponownie będzie azot. Wejdzie on na drugi potencjał jonizacji, a tlen wciąż pozostanie na pierwszym. Wynika to z faktu, że drugi potencjał jonizacji azotu to 2860 kJ/mol, a tlenu to 3400 kJ/mol.

## Plazma a związki wielocząsteczkowe

Rozpatrzmy freon (czyli dichlorodifluorometan, wzór sumaryczny  $CCl_2F_2$ ), który dostał się do strumienia plazmy generowanego w powietrzu o energii 1500 kJ/mol. Gdy cząsteczka freonu dostanie się do plazmy o energii jonizacji pierwszego stopnia, np. tlenu, zostanie natychmiast zbombardowana elektronami, jonami, fotonami, atomami, które przekażą jej swoją energię. Jeśli poziom energii będzie wystarczający do rozerwania wiązań cząsteczki, w tym przypadku C-Cl i C-F, nastąpi rozpad cząsteczki (dysocjacja) na wolne atomy C, 2Cl i 2F. Potencjał jonizacyjny poszczególnych atomów to: Cl – 1255 kJ/mol,

F – 1681 kJ/mol, C – 1087 kJ/mol. Z powyższych danych wynika, że jonizacji ulegnie chlor i węgiel (gdyż oba osiągną pierwszy potencjał jonizacyjny). Z kolei fluor, o wyższym potencjale jonizacyjnym niż plazma, pozostanie w stanie atomowym niezjonizowany. Co ciekawe, pomimo dostępności tlenu nie tylko w stanie atomowym, ale i zjonizowanym, w plazmie nie nastąpi utlenienie węgla. Dopóki poziom energii w plazmie nie zostanie obniżony, tak długo wszystkie pierwiastki będą występowały obok siebie nie tworząc trwałych związków.

Powyższy uproszczony opis cząsteczki wieloatomowej, poddanej bombardowaniu wysokimi energiami, obrazuje mechanizm rozpadu i jonizacji materii w strumieniu plazmy. Jest to uproszczony obraz jonizacji, ale dostatecznie oddaje schemat reakcji, jakie zachodzą w przykładowej mieszance.

Każdy z pierwiastków może zostać zjonizowany i choć w codziennym doświadczeniu nie spotykamy się np. ze zjonizowanymi metalami, to dostarczając odpowiednią energię możemy zmienić stan np. miedzi ze stałego na płynny i gazowy, aż do przejścia atomów miedzi w stan plazmy. Powyższa właściwość wykorzystywana jest w spektroskopii do określania składu substancji na podstawie widma promieniowania/pochłaniania wzbudzonych – zjonizowanych atomów.

## Plazma – pierwszy a nie czwarty stan skupienia materii

Często napotykamy w literaturze definicję plazmy, w postaci pojęcia popularnonaukowego, jako „czwartego stanu skupienia materii”. Podchodząc intuicyjnie do problemu nomenklatury, gdy znane są trzy stany skupienia i poznawany jest kolejny, automatycznie nazwiemy go czwartym, bez spojrzenia na całość zagadnienia.



Strumień plazmy w powietrzu wytwarzany w plazmotronie łukowym<sup>1)</sup>

Z przedstawionego ogólnego opisu stanu materii, jakim jest plazma, wynika, że zamiast nazywać plazmę stanem skupienia, bardziej zgodne z rzeczywistością byłoby użycie określenia „stan rozproszenia materii”. Plazma to zjonizowane atomy, czyli forma o wyższym po-

<sup>1)</sup> Plazmotron łukowy wykonany przez autora artykułu przy współpracy z Green Innovative Technologies Ltd. ([www.git-tech.co.uk](http://www.git-tech.co.uk)) i Europejskim Towarzystwem Umiejętności ([www.patria.edu.pl](http://www.patria.edu.pl)) [2008]

tencjale energetycznym, niejako „pierwotna”, z której dopiero powstają cząsteczki i związki znane nam z doświadczenia bezpośredniego, tj. stan gazowy, ciekły i stały. Wszystkie trzy doświadczane przez nas bezpośrednio stany skupienia materii charakteryzują się strukturą cząsteczkową materii w nich skupionej. Plazma w odróżnieniu od nich jest stanem pierwotnym – wyjściowym, z którego powstaje „gęsta” materia, „zimnych trzech stanów” cząsteczkowych. Rozpatrując rozkład poziomów energii w występującej materii, można zauważyć, że stan stały jest ostatnim i końcowym – znanym obecnie – stanem materii, a każdy ze stanów o wyższych poziomach energetycznych jest wobec niego coraz rzadszy i o większej liczbie stopni swobody. Dlatego mylnie jest określanie plazmy jako czwartego stanu skupienia. Odwraca ono porządek rzeczy, o wiele trafniej byłoby użyć określenia „stan rozproszenia materii” lub materia w „stanie potencjalnym, pierwotnym”.

## Najważniejsze parametry techniczne plazmy

### Temperatura i ciśnienie

Występowanie plazmy wiąże się z wieloma obszernymi i wzajemnie powiązanymi zagadnieniami. Niestety nie jest możliwe, nawet w przyjętej syntetycznej formie, ich pełne opracowanie, a i te, które zostały poruszone w niniejszym opracowaniu należy traktować jako szkic całości.

Energia plazmy jest zjawiskiem złożonym i powiązanym z wieloma zagadnieniami. Ciekawe, gdyż sprzeczne z bezpośrednim doświadczeniem, jest zjawisko temperatury plazmy. W płynie, jakim jest plazma, obok siebie występują gorące (10 000 K) elektrony oraz jony o temperaturze otoczenia. Związane jest to ze stanem plazmy znajdującej się w równowadze termicznej i plazmy w nierównowadze termicznej. Plazma nietermiczna to plazma, w której wartości temperatury poszczególnych składników są różne, tj.

$$T_{\text{elektronów}} > T_{\text{jonów}} > T_{\text{atomów}}$$

zaś plazma termiczna to plazma, w której

$$T_{\text{elektronów}} = T_{\text{jonów}} = T_{\text{atomów}}$$

Plazmę dzieli się również na plazmę wysoko- i niskotemperaturową. Granica jest płynna, ale plazmę o temperaturze rzędu 30 000 K uznaje się już za wysokotemperaturową. Obecnie na Ziemi w projekcie ITER (*International Thermonuclear Experimental Reactor*) planowane jest wytworzenie plazmy o temperaturze 100 mln K.

Niezwykłą właściwością plazmy jest jej skalowalność i ogromne spektrum temperaturowo-ciśnieniowe, a co z tym związane jej szeroki wachlarz właściwości. Możliwe jest wytworzenie zimnej plazmy o temperaturze otoczenia w ciśnieniu atmosferycznym, jak i plazmy o temperaturze dziesiątków tysięcy stopni. Podobnie jest w przypadku spektrum ciśnienia. Plazmę wytwarza się zarówno w obniżonym ciśnieniu, np. w wysokiej próżni, jak i w ciśnieniu podwyższonym w zależności od potrzeb i zastosowań.

Plazma o ciśnieniu atmosferycznym i wyższym i temperaturze od 2000 K do 30 000 K charakteryzuje się większą gęstością i dużymi energiami wymaganymi do inicjacji i podtrzymania plazmy. Niektóre z urządzeń do wytwarzania plazmy osiągają moc kilku MW. Stosuje się je w przemyśle metalurgicznym, chemicznym i innych: np. w piecach łukowych do topienia metali trudnotopliwych, podczas obróbki metali, spawania, cięcia metalu, termicznego napylania warstw ochronnych, utylizacji odpadów, w reakcjach chemicznych.

Możliwość otrzymania plazmy w obniżonym ciśnieniu – wysoka próżnia i elastyczność temperaturowa procesów od kriogenicznych po wysokotemperaturowe – dała początek zastosowań plazmy do tworzenia cienkich warstw, precyzyjnego trawienia materiałów, hodowli diamentów, wzrostu struktur np. węglowych, tworzenia nowych materiałów, modyfikacji ich właściwości i wielu innych specjalistycznych zastosowań. Moce wymagane do zainicjowania i utrzymania procesów próżniowych niekiedy nie przekraczają kilku W! Plazma ochładza się naturalnie poprzez promieniowanie i wymianę energii z otoczeniem. Aby utrzymać jej parametry, cały czas musi być dostarczana do niej nowa porcja energii. Promieniowanie plazmy zależy od jej składu, ciśnienia, energii, stopnia jonizacji. Zimna plazma, z jaką mamy styczność, wysyła promieniowanie głównie w zakresie podczerwonym, widzialnym i nadfioletowym, lecz gdy znajdują się w niej cięższe atomy i ulegną jonizacji, wówczas może pojawić się także promieniowanie twarde. Tę właściwość promieniowania plazmy stosuje się w spektroskopii do określania składu substancji wchodzącej w skład plazmy i określania jej temperatury.

### Właściwości elektromagnetyczne plazmy

Materia w stanie plazmy charakteryzuje się wieloma właściwościami elektromagnetycznymi:

- dobrym przewodnictwem prądu elektrycznego; zjawisko przewodnictwa w plazmie jest odwrotnie proporcjonalne do temperatury, wraz z jej wzrostem maleje opór elektryczny;
- silnym oddziaływaniem z polami elektrycznymi i magnetycznymi;
- dużą liczbą ładunków swobodnych, a jako całość quasi-obojętnością elektryczną.

W plazmie, w odróżnieniu od gazu, którego cząstki poruszają się po liniach prostych i oddziałują ze sobą podczas zderzeń sprężystych, zachodzą oddziaływania kulombowskie pochodzące od ładunków elektrycznych jonów i elektronów. Interakcje te sprawiają, że w odróżnieniu od ruchu cząstek zwykłego gazu, droga składników plazmy nie jest linią prostą.

Kolejną właściwością natury elektrycznej jest występowanie zjawiska ekranowania. Zjawisko to opisuje „promień Debye’a”, a polega ono na grupowaniu się, wokół poszczególnych jonów, cząstek o ładunku przeciwnym. Jest to obszar o promieniu, w którego obrębie następuje całkowite ekranowanie tegoż ładunku. W literaturze można znaleźć definicję plazmy odnoszącą się właśnie do tego zjawiska: *Zjonizowany gaz o różnoimiennych*

ładunkach elektrycznych nazywamy plazmą, jeżeli promień Debye'a jest mały w stosunku do objętości zajmowanej przez gaz ( $d \ll r$ ) [2].

Powysze właściwości natury elektromagnetycznej plazmy są wykorzystywane do tworzenia między innymi takich technologii jak generatory magnetohydrodynamiczne (MHD), mogące podnieść sprawność konwersji energii chemicznej w elektryczną, lecz ze względu na wysokie wymagania dotyczące materiałów potrzebnych do ich konstrukcji, technologia ta nie jest stosowana powszechnie.

## Chemia plazmy

Materia w stanie plazmy jest niezwykle reaktywnym płynem. Wolne jony i elektrony inicjują nowe interesujące reakcje, których odkrycie otwiera drogi do alternatywnych metod produkcji i wytwarzania nowych produktów. Chemia plazmy zajmuje się reakcjami przebiegającymi przy udziale reagentów w stanie plazmy. Jest to dziedzina, która od wielu dziesięcioleci rozwija się bardzo dynamicznie i cały czas poszerza swoje granice.

Początki chemii plazmy to 1857 r., w którym Werner von Siemens użył wyładowania koronowego do generowania ozonu. Z kolei zastosowanie plazmy termicznej do produkcji tlenków azotu datuje się od 1905 r., a od 1940 r. – do produkcji acetylenu.

Technologie plazmowe są bardzo interesujące dla przemysłu chemicznego. Nie tylko pozwalają na tworzenie nowych substancji jak np. nanoproszki lub katalizatory, ale również mogą zastąpić tradycyjne mokre technologie, eliminując potrzebę używania środków chemicznych w procesach produkcyjnych. Przykładem tego typu prostej technologii alternatywnej z dodatkowym efektem, którego nie uzyskuje się przy czyszczeniu chemicznym, jest oczyszczanie powierzchni z użyciem plazmy. Stare farby, oleje, zanieczyszczenia poprocesowe zostają odparowane i usunięte przez strumień plazmy, a powierzchnia dodatkowo jest aktywowana, w związku z czym lepiej wiąże się z nanoszoną powłoką lub ułatwia następne etapy produkcji.

Kolejnym, zaskakującym przykładem zastępowania reakcji chemicznych techniką plazmową jest *felt-free wool* w przemyśle włókienniczym. Zamiast reakcji chemicznych możliwe jest zastosowanie procesu plazmowego, co nie tylko obniża koszty produkcji, ale i eliminuje zanieczyszczenia poprocesowe środowiska, gdyż wykluczone zostały czynniki chemiczne. Dodatkowym atutem przy obróbce wspomnianej wełny z wykorzystaniem wyładowania barierowego jest to, że warstwa pokrywająca włókna jest cieńsza, a zatem masa materiału jest mniejsza (przy pokryciu chemicznym warstwa pokrywająca stanowiła 2 % masy).

Zastępując procesy chemiczne użyciem plazmy tlenowej w niskim ciśnieniu, w przypadku włókien celulozowych uzyskuje się efekt zwiększenia szybkości namakania. Wpływa to na przyspieszenie produkcji i zredukowanie liczby jej etapów. Pojawia się także efekt dodatkowy, tj. poprawa kolorystyki bawełny.

Tkaniny techniczne można poddać wyładowaniu barierowemu, zastępując chemiczne impregnowanie. Produkcja odzieży ochronnej i materiałów na potrzeby przemysłu samochodowego czy budowlanego, ochrony środowiska, systemów filtracji to przykłady już dziś stosowanych technologii plazmowych w produkcji.

Produkcja nanoproszków czy chemia pigmentów to następne zastosowania plazmy dające takie korzyści jak lepsza stabilność i rozproszenie pigmentów w roztworze wodnym.

Innymi obszarami jest użycie plazmy jako alternatywy dla procesów katalitycznych. Wykorzystuje się ją np. do konwersji węglowodorów na potrzeby zdecentralizowanej produkcji wodoru [3, 4, 5] lub syntezy etylenu [6]. Badania w tym kierunku prowadzone są w wielu ośrodkach przy użyciu różnych typów plazmy: wyładowania koronowego, lukowego i innych. Tworzą one podstawy wyłaniających się technologii i otwierają alternatywne drogi syntezy długich węglowodorów [7].

Autor artykułu przeprowadził eksperyment alternatywnej konwersji węglowodorów gazowych propanu i butanu do produktów jak: węgiel w postaci grafitu oraz wodór, wykorzystując własną instalację do generowania plazmy mikrofalowej. Potwierdził tym samym możliwość użycia tej metody również do konwersji złożonych węglowodorów do węgla i wodoru. Wykorzystany do tego celu został plazmotron mikrofalowy o mocy 1,5 kW własnej konstrukcji, który zostanie opisany w odrębnym artykule w następnym wydaniu PAR.

## Bibliografia

1. Zon J.: *Bioplazma i plazma fizyczna w układach żywych*. Studium przyrodnicze i filozoficzne. Redakcja Wydawnictw KUL, Lublin 2000.
2. Leble S. B.: *Elektrodynamika 2 - Skrypt dla studentów Wydziału FTiMS*, <http://www.mif.pg.gda.pl/kft/leble/Textbooks/Elektrodynamika2.doc>, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2006.
3. Yu Chao, Ching-Tsuen H., How-Ming L., Moo-Been C.: *Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma-assisted catalysis*. International Journal of Hydrogen Energy, Volume 33, Issue 2, s. 664-671, 2008.
4. Jasiński M., Dors M., Mizeraczyk J.: *Produkcja wodoru w procesie konwersji metanu za pomocą mikrofalowego źródła plazmy z wirem CO<sub>2</sub> lub CH<sub>4</sub>*. Przegląd Elektrotechniczny, nr 05, 2009.
5. Bromberg L., Cohn D. R., Hadidi K., Rabinovich A., Margarit N., Alexeev N., Samokhin A.: *Plasmatron Natural Gas Reforming*. [http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49\\_2\\_Philadelphia\\_10-04\\_1230.pdf](http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/49_2_Philadelphia_10-04_1230.pdf). MIT Plasma Science and Fusion Center Cambridge, 2004.
6. Matin N. S., Savadkoochi H. A., Feizabadi S. Y.: *Methane Conversion to C2 Hydrocarbons Using Dielectric-barrier Discharge Reactor: Effects of System Variables*. Plasma Chemistry Plasma Process, nr 28 s. 189-202, 2008.
7. Apanowicz P.: *Shell jako pierwszy wprowadza paliwo z GTL*; [http://nafta.wnp.pl/shell-jako-pierwszy-wprowadza-paliwo-z-gtl,77461\\_1\\_0\\_0.html](http://nafta.wnp.pl/shell-jako-pierwszy-wprowadza-paliwo-z-gtl,77461_1_0_0.html), Wirtualny Nowy Przemysł, 2009. ■