

パルス放電照射によるテレフタル酸分解 (4) -1 次元モデルを用いた OH 生成レートの推定-

Decomposition of terephthalic acid by pulsed discharge plasma exposure (4) - Estimation of OH production rate by using one-dimension model -

室蘭工大, °高橋 一弘, 佐藤 孝紀

Muroran I. T., °K. Takahashi and K. Satoh

E-mail: ktakahashi@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

放電プラズマを水に照射した際に水中に生成される OH ラジカル(OH・)の量の推定には, テレフタル酸(TA)を化学プローブとして用いる方法がしばしば用いられており^[1], 主に TA と OH・との反応によって生成されるヒドロキシテレフタル酸(HTA)の生成量と TA が OH・を捕捉する割合から OH・の生成量が推定されている^[1]。また, HTA の分解を考慮し, TA および HTA と OH・との反応レートを計算し, 計算結果を実測値にフィッティングさせることで OH・の生成量をより正確に推定する方法が報告されている^[2]。しかし, HTA 以外の副生成物も OH・と反応することが予測されることから, 著者らは前報^[3]にて, TA 水溶液に Ar ガス中でパルス放電を照射したときの副生成物の濃度を測定し, 0 次元モデルにおける反応速度式を用いて TA および副生成物の濃度の実測値にフィッティングさせることで OH・濃度を推定した。ここでは, 1 次元モデルに拡張したレート方程式を用いて OH・濃度を推定した結果について報告する。

2. 計算方法および条件

支配方程式には, 以下の移流拡散方程式を用いた。

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x, t) = R - u \frac{\partial}{\partial x} c(x, t) + D \frac{\partial^2}{\partial x^2} c(x, t) \quad (1)$$

ここで, $c(x, t)$ は時刻 t および位置 x における濃度, R は反応速度式, u は x 方向の流速および D は拡散係数を示す。副生成物は HTA, ジヒドロキシテレフタル酸(DHTA), ヒドロキシ安息香酸(HBA)およびジヒドロキシ安息香酸(DHBA)であり, Fig. 1 は反応レートの計算に用いた TA および副生成物の反応過程を示す。なお, TA および副生成物は OH・とのみ反応するものとしている。解析領域を幅 20 mm とし, 領域のメッシュ数を 100, そのメッシュ幅を等比で変化させ, 1 つ目のメッシュと最終メッシュの比を 10^6 とした。TA の初期濃度は 1 mM で一様に分布しているものとした。また, 起点から OH・が一定の流束で流入するものとし, その他の種については, 液中の対流を想定して解析領域の平均濃度で流入するものとした。流速は 10 mm/s で一様であるものとし, 拡散係数はすべての種において 10^{-9} m²/s とした。このモデルを用い, 実測値に合うように OH・の流束および Fig. 1 に示す反応の各反応レート係数を推定した。なお, 解析には COMSOL Multiphysics® を用いた。

3. 計算結果および考察

Fig. 2 は TA および副生成物の計算値を実測値と併せて示す。なお, 計算値は解析領域の平均濃度を示す。

計算値は実測値をよく再現できていることがわかる。このときの OH・流束は 7.0×10^{-7} mol/(m²・s) と推定された。したがって, 放電照射により単位時間あたりに生成される OH・の量, すなわち OH・生成レートは 14.0 nmol/s となる。また, OH・濃度は起点付近においては 10^{-8} mol/L 程度であり, 約 100 nm で 10^{-10} mol/L, 約 200 nm で 10^{-12} mol/L まで減少することがわかった。

本モデルにおける OH 生成レートは, 0 次元モデルにおける推定値^[3]と同程度である。また, HTA の生成量と OH・の捕捉率(35%)を用いる方法^[1]では 1.85 nmol/s, 文献[2]のレート係数を用いて HTA 濃度のみをフィッティングさせる方法^[2]では 5.25 nmol/s となり, 本研究の推定方法と比べて, 数倍低いことがわかる。

本研究は JSPS 科研費 JP19K14956 の助成を受けて実施されたものである。

参 考 文 献

- [1] S. Kanazawa *et al.*: Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech. **6**, 2, 166 (2012).
- [2] D. Shiraki *et al.*: IEEE Trans. Plasma Sci. **44**, 12, 3158 (2016).
- [3] 高橋・佐藤: 第 81 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 07-093 (2020).

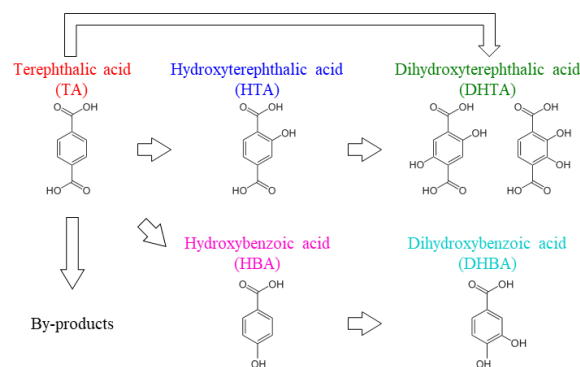


Fig. 1. TA conversion process.

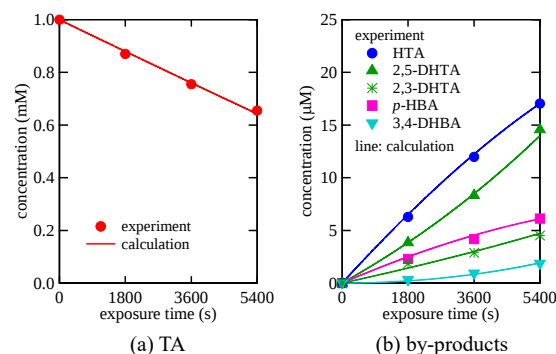


Fig. 2. Concentration variations of TA and by-products as functions of plasma exposure time.