

炭素性煙霧体に関するコロイド化学的研究 (II)

—ベンゼン燃焼の煙

佐野 悞*・大矢 公彦*・佐野 愛知**

Colloid-chemical Studies of Carbonaceous Aerosols (II)

—the Smoke of Burning Benzene

Isamu SANO, Kimihiko OHYA and Aichi SANO

The smoke was obtained by burning liquid benzene in a smoke chamber. The chamber, composed of plastic plates, is cylindrical and has the dimensions of 59 cm in diameter and 80 cm high. The quantity of benzene burned was 0.15 ml for one run of experiment; the generated smoke, whose concentration increased rapidly during the burning lasting about 23 seconds or so by the time it finishes, was kept under agitation by a stirrer working at a rate of 10, 60, 120, 180 or 240 rev/min. Directly after the finish of burning, portions of smoke were drawn into glass syringes to submit to the determination of both the particle size and the number concentration, which was conducted under a microscope at 1500 \times . Some runs were made using 30 ml of benzene.

The findings are as under: The smoke is heterodisperse, the mean particle-size varying 1.5 to 3.5 according to the conditions of formation; the greater the stirring rate, the finer is the particle size. The same circumstances holds for the mean number-concentration, the highest value of which is as large as 9×10^4 particles/cm³, diminishes as the stirring rate increases.

Mention is alluded to the empirical relations deduced to represent the effects of stirring rate upon particle size as well as number concentration, and further, to their consistency with experiment.

先きに、筆者は炭素性煙霧体の一つである線香の煙についてコロイド化学的性質の一、二を測定しその結果を發表¹⁾したが、今回、ベンゼンの煙を実験し粒度分布、個数濃度などに関する知見を得たので、以下にこれについて報告する。

大気中浮遊の粉塵としては地面から舞上る砂塵や春一番に乗って中国北部から飛来する黄砂の他、煙突の煙や自動車排ガス中の炭素性粒子が知られており、今回の知見はこれに原因する大気汚染の対策策定のための基礎資料として役立つところがあるかと思われるが、さらに工業上種々の用途をもつカーボンブラックも炭素性粒子で、天然ガス、アセチレン、ナフタレンなどの熱分解や不完全燃焼の工程を経て製造されているが、これに対しても、何等かの接点を通じ寄与するところがあれば幸いである。

実験方法

ベンゼンの燃焼の際、黒煙が出る——これは良く知られていることであるが、ベンゼンの蒸気を空気と混ぜて点火すると爆発の虞れがあるので*筆者らは次の方法によった。

(1) ベンゼン 0.15 或は 0.30 ml を磁性ポートに入れて点火し、これを手早くスモークチャンバー (図 1; アクリル樹脂板製、高さ 80 cm, 直径 58 cm) の側孔 H₁ (直径 3.8 cm) から中央部へ押込み密栓する、と同時にスターラーの回転を始め (10, 60, 120, 180 或は 240 回/分) ベンゼンを燃やし続けていると次第に煙が溜って来るが、ベンゼンの燃え終るのを待ってスターラーを停止し*, (2) 側孔 H₂ (直径 1.0 cm) を開き、ここからその先きにゴム管 (長さ 5 cm, 太さ 1.5 cm) をつけた注射器 (ガラス

* 愛工大応用化学科

** 愛知県半田保健所 (半田市)

* 空气中ベンゼン蒸気の爆発データは文献によると次の通り; 濃度範囲 (ベンゼン) 1.4~7.1% (体積)、着火温度 538°C

* ベンゼン 0.15 ml の場合、チャンバーへ押込んで以後、ここまでに 23 秒程度を経過

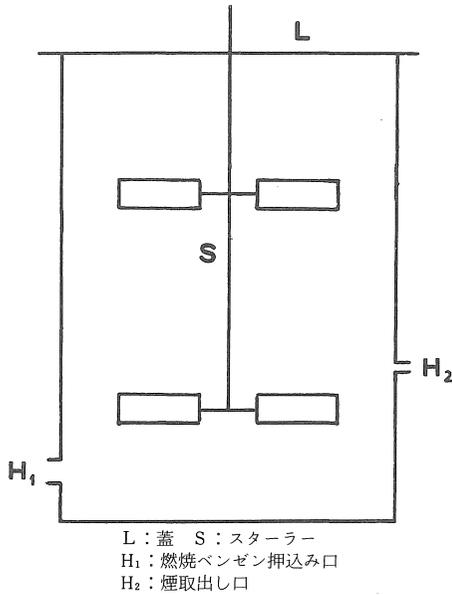


図1 スモークチャンバー

製, 100 ml)でチャンバーの煙を吸い出しこれを注射器に採取する。(3) 注射器からピストンを抜去り, 外筒部をスライドガラス上に垂直に立てて1日間放置, その中の粒子を沈降させた後, これを顕微鏡下に観察し(×1500), 粒度分布や個数濃度を測定した。粒度については定方向径を1,000個前後読み取り, これらから粒度分布や平均直径を求めたが, 一方, スライドガラス上の単位面積当りの粒子数を数え上げ, これを注射器の外筒部の高さで割ると煙の個数濃度を知ることができる。なお, 粒度に関しては暗視野コンデンサー型限外顕微鏡(×70)を使用する測定を一部の煙について行った。これは顕微鏡のセル内に煙を導入し, 粒子が視野内の一定距離(810 μ)を落下し去るに要する時間を測定して落下速度を知り, Stokesの式から粒子直径を算出する方法である*。

実験結果とその考察

結果の中の粒度測定関係の若干を表1(図2), 表2(図3), 表3(図4)および表4(図5)に掲げ, これらの全般をまとめて表5に示した。表5の中には表1, 2, 3および4の数値も含めてある。これらの結果からベンゼンの燃焼によって筆者らの得た煙霧体は多分散系であることが知られる。限外顕微鏡による測定データの一端は表6の通りで, その(a)から落下速度として199.5 μ /sが得られ, 従ってStokesの式から(b)の如くに粒子直径が算出される。表(b)の通りに粒子密度の想定値によ

* この辺の詳細については前報¹⁾を参照のこと。

表1 実験結果(粒度分布)
ベンゼン燃焼量 0.15ml
スターラー回転数 60回/分

直径(μ)	個数(個)	頻度(%)
0.53	53	4.8
1.05	167	15.3
1.58	226	20.7
2.10	177	16.2
2.63	161	14.7
3.16	88	8.0
3.68	66	6.6
4.20	48	4.4
4.73	34	3.1
5.26	29	2.7
5.79	15	1.4
6.31	13	1.2
6.84	8	0.7
7.37	3	0.3
7.89	2	0.2
8.42	2	0.2
8.94	1	0.1
9.47	—	—
10.00	—	—
10.53	1	0.1

平均直径 2.45 μ

表2 実験結果(粒度分布)
ベンゼン燃焼量 0.15ml
スターラー回転数 120回/分

直径(μ)	個数(個)	頻度(%)
0.53	111	9.4
1.05	232	19.6
1.58	343	28.9
2.10	184	15.5
2.63	108	9.1
3.16	48	4.1
3.68	43	3.6
4.20	41	3.5
4.73	35	3.0
5.26	16	1.4
5.79	13	1.1
6.31	4	0.3
6.84	3	0.3
7.37	—	—
7.89	1	0.1
8.42	—	—
8.94	—	—
9.47	3	0.3
10.00	—	—

平均直径 1.97 μ

って粒子直径の算出値が違い, 密度を0.5と置くと3.64 μ となり, 表5中の測定値3.54 μ に近い値が得られる*。煙霧体の粒子は構造が多孔質で緻密でないために密度の小さいことが多い。炭素性煙霧体ではたばこの煙粒

* 3.54 μ に相当する密度を逆算すると0.56g/cm³となる。

表3 実験結果 (粒度分布)

ベンゼン燃焼量 0.15ml
スターラー回転数 240回/分

直径 (μ)	個数 (個)	頻度 (%)
0.53	95	9.6
1.05	218	22.1
1.58	298	30.3
2.10	228	23.1
2.63	72	7.3
3.16	36	3.7
3.68	19	1.9
4.20	12	1.2
4.73	4	0.4
5.26	2	0.2
5.79	1	0.1
6.31	—	—

平均直径 1.71 μ

表4 実験結果 (粒度分布)

ベンゼン燃焼量 0.30ml
スターラー回転数 180回/分

直径 (μ)	個数 (個)	頻度 (%)
0.53	46	4.0
1.05	137	11.8
1.58	209	18.1
2.10	132	11.4
2.63	98	8.5
3.16	100	8.6
3.68	91	7.9
4.20	73	6.3
4.73	55	4.8
5.26	35	3.0
5.79	27	2.3
6.31	23	2.0
6.84	35	3.0
7.37	24	2.1
7.89	17	1.5
8.42	18	1.6
8.94	12	1.0
9.47	8	0.7
10.00	3	0.3
10.53	6	0.5
11.05	6	0.5
11.58	—	—
12.10	—	—
12.63	2	0.2
13.16	—	—

平均直径 3.30 μ

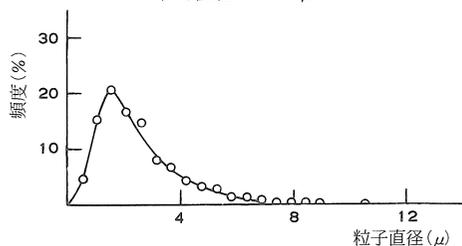


図2 粒度分布 (表1参照)

表5 実験結果 (粒度分布) の一覧

(1) ベンゼン燃焼量 0.15ml

回転数 (回/分)	10	60	120	180	240
粒子直径 (μ)	3.57	2.45	1.97	1.86	1.71
	3.48	2.61	1.83	1.74	1.43
	3.56	2.40	2.01	1.82	1.84
	—	2.63	—	1.94	1.39
	3.54	2.52	1.94	1.84	1.59

(2) ベンゼン燃焼量 0.30ml

回転数 (回/分)	180	240
粒子直径 (μ)	3.30	2.65
	3.27	2.45
	3.40	2.63
	3.32	2.58

表6 限外顕微鏡による粒度の測定

ベンゼン燃焼量 0.15ml
スターラー回転数 10回/分

(a) 落下時間の測定
落下距離 810 μ

実験番号	落下時間 (秒)					
	1	2	3	4	5	平均
1	3.50	3.60	3.80	3.65	3.80	3.67
2	3.50	3.90	4.70	4.60	4.90	4.32
3	4.75	3.95	3.90	4.40	3.90	4.18

平均 4.06

(b) 粒子直径の算出

粒子密度 (g/cm^3)	粒子直径 (μ)
2	1.82
1	2.58
0.5	3.64

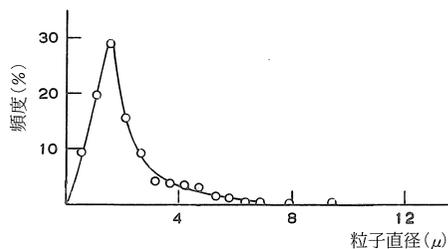


図3 粒度分布 (表2参照)

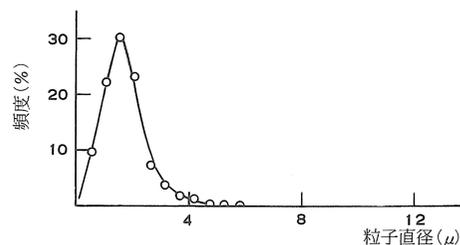


図4 粒度分布 (表3参照)

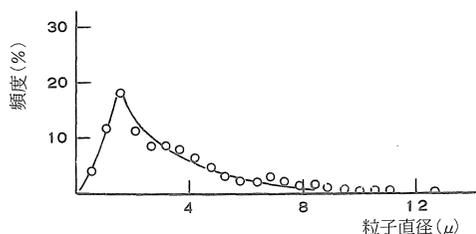
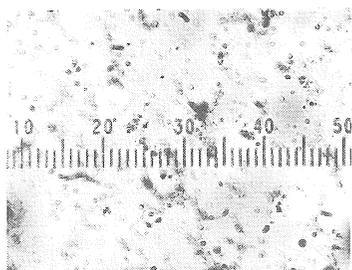


図5 粒度分布 (表4 参照)

子²0.6~0.8, 線香の煙粒子¹⁾0.3~0.4 等である。これに対し, ベンゼン燃焼煙霧体の煙粒子の密度は表6-(b)から0.5~0.6程度と思われる。なお, 添付の写真*は表6の煙を限外顕微鏡下で測定する傍ら, 同じ煙を注射器に採取, 粒子をスライドガラス上に沈降させて撮影したもので, 写真中のスケールの最小目盛は5 μである。



煙粒子の顕微鏡写真

スケールの最小目盛: 5 μ
煙の生成条件については表6を参照のこと。

表7 実験結果——個数濃度(個/ml)

(a) ベンゼン燃焼量 0.15ml

スターラー 回 転 数	個 数 濃 度				個/ml
	個/73.64μ×52.60μ×10.1cm				
10 回 / 分	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	89.464
	29	52	24	35.0	
	個/73.64μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
60 回 / 分	42	19	39	33.3	42.604
	個/105.2μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
	35	31	41	35.7	
120回 / 分	個/89.4μ×89.4μ×10.1cm				31.911
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
	21	23	12	18.6	
	個/105.2μ×105.2μ×10.1cm				
180回 / 分	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	23.131
	8	3	9	6.7	
	個/105.2μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
240回 / 分	45	48	33	42.0	5.965
	個/63.12μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
	49	54	47	50.0	

(b) ベンゼン燃焼量 0.30ml

スターラー 回 転 数	個 数 濃 度				個/ml
	個/63.12μ×105.2μ×10.1cm				
180回 / 分	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	74.553
	49	54	47	50.0	
	個/63.12μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
240回 / 分	45	48	33	42.0	62.630
	個/63.12μ×105.2μ×10.1cm				
	第1個所	第2個所	第3個所	平 均	
	45	48	33	42.0	

個数濃度の測定値は表7の通りで, この場合, スライドガラス上の, 相互に顕微鏡下の視野から外れた3個所を無作為に選び, 各個所それぞれの粒子数を数えた後こ

* 倍率×400

これらの平均値を求め, これから個数濃度を算定した。

実験結果(表5および表7)によると, スターラーの回転数が大きい場合程粒子直径も個数濃度も小さくなっている。これは, 燃焼によって出来た粒子が, 先ず, 相互間の衝突により成長して大, 小の粒子を生じ(多分散系), スターラーによる遠心力が弱い際にはチャンパー内に浮遊し続けるであろうが, 遠心力が強い際には粗大粒子がチャンパー壁に向かって移動し付着することが原因であると考えられる。

付 記

粒子直径——回転数間の関係式 平均粒子直径(\bar{a})の, 回転数(n)の増大による, 減少率を回転数の関数と考えて次式

$$-\frac{d\bar{a}}{dn} = k_1 \bar{a} n^p \quad k_1, p: \text{定数}$$

の如く置くと

$$\log \bar{a} = \log a_0 - k_1 n^{p+1}$$

a_0 : 定数 (回転数0のときの粒子直径)

k_1 : 定数

が得られるが, さらに $p = -\frac{2}{3}$ と置くと

$$\log \bar{a} = \log a_0 - k_1 n^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

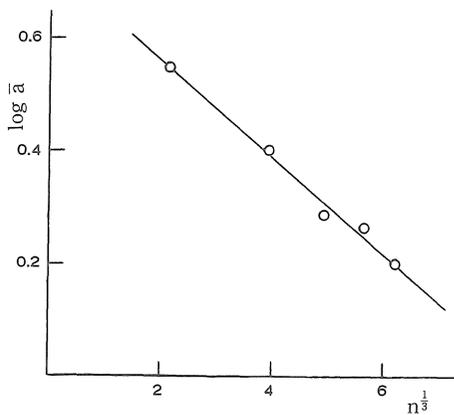


図6 粒子直径 \bar{a} (μ) とスターラー回転数 n (回/分) の間の関係

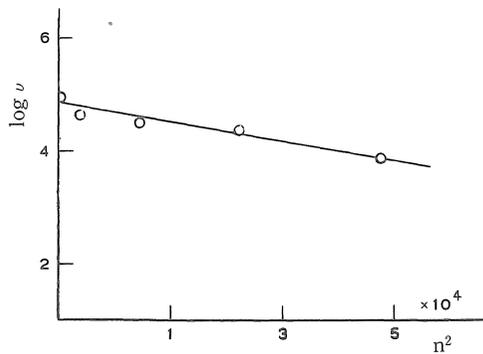


図7 個数濃度 v (個/cm³) とスターラー回転数 n (回/分) の間の関係

式(1)が実験結果(表5)と良く一致することは図6の如くである。なお、回転数が10回/分を下回って小さい場合には粒子が鎖状に連結とか塊状に集合などの状態にあるため粒子直径を読取ることができなかった。

個数濃度一回転数間の関係式 次の通り

$$-\frac{d\nu}{dn} = k_2 \nu n^q$$

ν : 個数濃度 k_2, q : 定数

と表わし、とくに $q = 1$ と置くと

$$\log \nu = \log \nu_0 - k_2 n^2 \quad (2)$$

が得られる (ν_0 : 定数, k_2 : 定数)。式(2)も実験結果(表7-a)と良く一致する(図7)。

重量濃度一回転数間の関係式 重量濃度(w)は次式

$$w = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\bar{a}}{2}\right)^3 \rho \nu \quad (\rho: \text{密度})$$

によって与えられるのでこれに式(1)および(2)を代入すると

$$\log w = \log w_0 - \alpha n - \beta n^2 \quad (3)$$

を導くことができる (w_0, α, β : 定数)。重量濃度の測定には大気中の浮遊粉塵の場合に広く使われているローボリウムエアサンプラー¹⁾を用いることもできるであろうと思われるし、他にも方法が考えられるが、現在猶、濃度の測定を行っていないので式(3)の信憑性については明らかでない。

終りにのぞみ、実験の遂行に際し、応用化学科学生、田中啓之、若林直樹の両君から多大の尽力を得た旨を記し謝意を表する。

引用文献

- 1) 佐野 悺, 太田 洋: 愛知工業大学研究報告, No. 10 (1975), 69~72
- 2) 佐野 悺, 藤谷義保, 阪田貞弘: 日化, 74 (1953), 664~668

(受理 昭和55年1月16日)