

菜種油を用いた拡散炎における煤形成の分析 -伝統的な墨産業の維持・発展を目指して-

奈良県立奈良高等学校

SSP理数

2年9組

廉明德 久米祥子 筒水雅記

指導教諭 仲野純章

要約

奈良の伝統工芸品である固形墨は、膠と煤を主要材料としており、長年、経験則に依存して生産がなされてきた。生産工程の中でも、煤づくりを行う工程「採煙」は、製品の品質を大きく左右する重要な工程である。近年、奈良における固形墨の生産量は減少の一途を辿っており、伝統産業・技術の維持・発展のためには、煤形成プロセスを把握し、煤形成を制御できる状態にすることが望まれる。これまで、炎上部に向かって煤形状が形成され、炎上部で煤の酸化が起こるといった煤形成モデル（既存モデル）が提唱されてきたが、実測に基づく十分な妥当性検証はなされていない。本研究では、既存モデルの検証を目的とし、菜種油を用いた拡散炎から採取した煤を走査電子顕微鏡とX線光電子分光法を用いて分析した。その結果、煤の外観形状は炎外周部下側で既に十分形成され、また、煤の酸化は炎上部に限らず炎外周部下側でも起こるなど、既存モデルでは把握されていない知見が得られた。

ABSTRACT

Solid sumi ink, a traditional craft of Nara, is made mainly of glue and soot. It has been produced for many years by the rule of thumb. The process of making soot, "soot collect", is one of the most important processes that determine the quality of the product. In recent years, the production of solid sumi ink in Nara has been decreasing. For the survival and development of the traditional industry and technology, it is beneficial to understand the soot formation process scientifically and to control it. In the latest review of existing soot formation model, it is reported that soot formation progresses as the soot rises in a flame, and soot oxidation occurs at the top of the flame. However, experimental verification is insufficient. In this study, we analyzed the soot collected from different heights in a diffusion flame using rapeseed oil, by scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy to verify the model. As a result, it was confirmed that the formation of soot shape is already developed sufficiently and that the oxidation of the soot is not limited to the top but also occurs at the bottom of the outside of the flame, which had not been understood in the existing model.

キーワード: 煤形成, 拡散炎, 菜種油

Key words: Soot Formation, Diffusion Flame, Rapeseed Oil

1 緒言

奈良の伝統工芸品である固形墨は、膠と

煤を主材料として生産がなされている¹。

生産工程の中でも、煤づくりを行う工程

「採煙」は、製品の品質を大きく左右する重要な工程である。伝統的な製墨工程は長年、職人の経験則によって支えられてきた。例えば、奈良の古梅園は 440 年余にわたり伝統的な製墨技術を守り続けており、その墨は高く評価されている。しかし、近年、固形墨の需要と生産数は減少の一途を辿っており、製墨産業の存続が危ぶまれている。これらの維持・発展のためには、煤形成プロセスを科学的に理解し、煤形成を制御できる状態にすることが不可欠である。

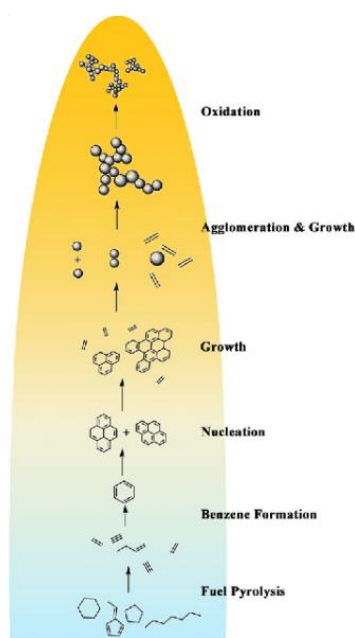


図 1. 提唱されている煤形成モデルの例²

煤形成プロセスに関する研究はこれまで多くなされている。Xi¹らはこれまでの研究を総括し、煤形成について図 1 を含むレビューを報告している²。図 1 によると煤形成のモデルは以下の通りである。1) 燃料が分解される。2) 多環芳香族炭化水素 (PAHs) が形成される。3) それらが衝突と凝集を繰り返し、煤が形成される。4) 煤が炎の上部で酸化される。以上のプロセスが、炎を上昇するに従い進行していくとされている。しかし、このモデルは概略的であり、実測に基づく十分な妥当性検証は未だなされていない。本研究では、菜種油を

用いた拡散炎の異なる高さから煤を採取し、走査電子顕微鏡 (SEM) と X 線光電子分光装置 (XPS) を用いて分析を行うことで、モデルの妥当性検証を行った。

2 目的

実測に基づいて、既存の煤形成モデルの検証を行う。

3 方法

燃料には菜種油を用いた。芯には藁草で作った芯 (太さ 10 mm, 長さ 80 mm) を用いた。煤を採取する基材には銅板 (20 × 20 × 0.5 mm) を用いた。芯を菜種油に 1 日浸した後、点火して煤を発生させた。煤を採取するために、銅板を炎に水平に 3 秒間差し込んだ。差し込む位置は芯の上端から 10, 15, 30, 50, 80 mm とした。それぞれから得られたサンプルを No.1 ~ 5 とした。本研究では、明るさという観点から炎を 2 つのエリアに区分し、内側の暗い部分をエリア A、外側の明るい部分をエリア B と定義した (図 2)。

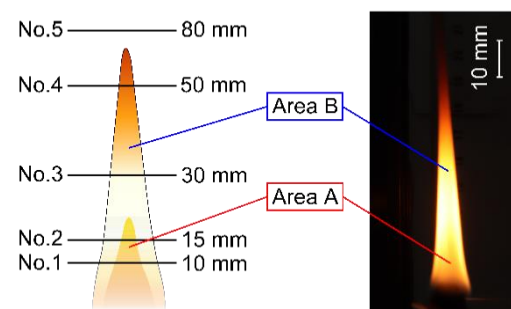


図 2. 明るさによる炎のエリア区分と銅板を挿入する位置

表 1. SEM と XPS の分析条件の詳細

	SEM	XPS
装置 (メーカー)	SU-8000 (Hitachi, Japan)	ESCA-1600R (Ulvac-phi, Japan)
ターゲット サンプル	No.1 ~ 5	No.1
その他条件	加速電圧: 2.0 kV	X 線源: Mg Kα (1253.6 eV, 400 W)

その後、SEM と XPS を用いてサンプル上の煤付着部分を分析した。表 1 に対象サンプルと詳細な分析条件を示す。

4 結果と考察

図 3 に各サンプルの煤付着状態を示す。No.1,2 では、炎のエリア A に当たる銅板の中心部には煤が付着しておらず、炎のエリア B に当たる部分にのみ煤が付着していた。No.3,4,5 では、銅板全域に煤が付着していた。なお、各サンプルの右上の煤が付着していない部分は銅板を炎に挿入する際の把持部である。このことから、煤の外観形状の形成はエリア B で起こることが分かる。

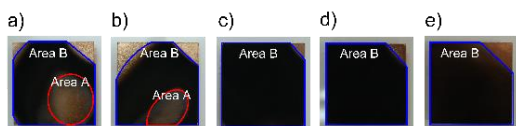


図 3. 銅板上に付着した煤の画像 a) No.1, b) No.2, c) No.3, d) No.4, e) No.5.

全てのサンプルにおいて、煤の形状や凝集形態に違いはなかった (図 4)。具体的には、全てのサンプルに付着した煤は、50 nm 前後の粒子が無秩序に凝集した形状であった。このことから、煤の外観形状の形成はエリア B の根元部分で既に十分進行しており、その後はほとんど進行しないと考えられる。なお、Shahad によれば、軽油を燃料とした時の煤の粒子径は 9.4 から 100 nm まで様々であり、また、煤の凝集体は、球状のものもあれば、ビーズ状や鎖状のものもあり、明確な大きさや形状

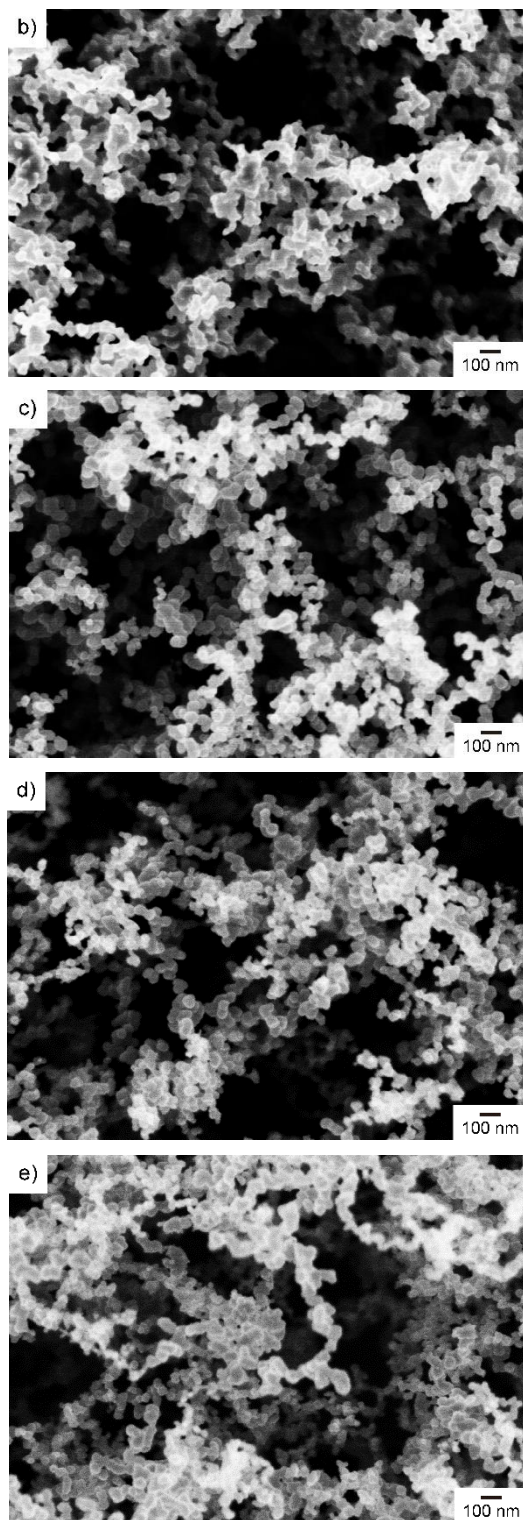
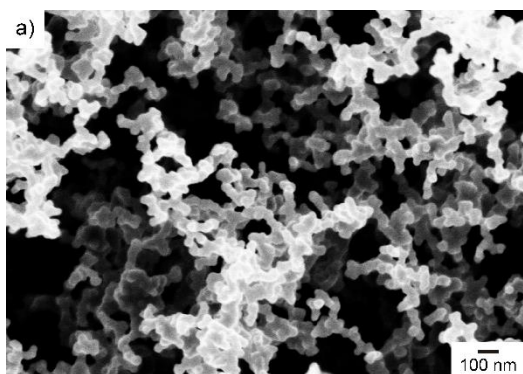


図 4. 煤の SEM 画像 a) No.1, b) No.2, c) No.3, d) No.4, e) No.5.

を持っていないものであると報告されている³。菜種油を用いた我々の研究でも、同様の結果が得られている。

図 5 に XPS の結果を示す。また、表 2 に一般的な化学状態の C1s の結合エネルギー⁴を示す。最も強いピークが C-C のピークである約 284.8eV にあり、弱いピークが C=O ピークである約 288.5eV にある。C=O ピークが確認されたことから、エリア B の根元には酸化した煤が存在していたことが分かる。これは、エリア B の根元で既に煤の酸化が始まっていることを示唆する。先行研究では、煤は炎の上部で酸化されると報告されているが、この結果を踏まえると、煤は、炎外周部であれば上部に限らず酸化されると推測される。

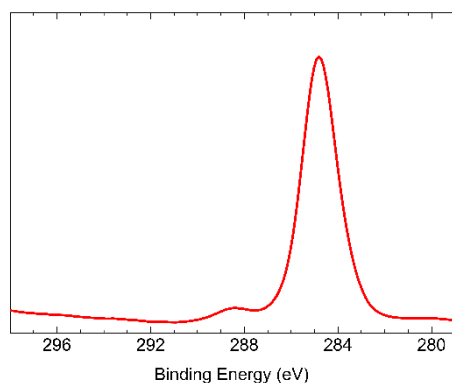


図 5. No.1 の煤の C1s スペクトル

表 2. 一般的な化学状態の C1s の結合エネルギー⁴

Chemical state	Binding energy C1s / eV
C-C	284.8
C-O	~ 286
C=O	~ 289

5 まとめと今後の課題

本研究では、拡散炎中の異なる高さから煤を採取し、SEM と XPS を用いて分析を行った。その結果、炎外周部の下部では、煤の酸化が上部に限らず起こることが確認され、煤の外観形状が既に十分形

成されていることが分かった。今後の課題としては、XPS の結果をピーク分離し詳細な酸素の結合状態を確かめることや、炎上部の煤についても XPS 分析を行い、酸化度の変化や酸素の結合状態の遷移の有無を確かめることなどが挙げられる。また、形成された煤の外観形状の決定要因などは未だ不明であり、煤形成プロセスの理解、ひいては伝統的な墨産業の維持・発展には更なる研究が必要と考える。

謝辞

本研究を進めるにあたり、龍谷大学 藤原教授には、XPS 分析にあたり多大なご協力とご助言を賜りました。株式会社古梅園様には、墨作りに関わる貴重な知見と藁草や煤のサンプルをご提供いただきました。心よりお礼申し上げます。また本研究の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業(京都大学微細加工プラットフォーム)の支援を受けて実施されました。ここに感謝を表します。

参考文献

- 1) 松井元泰. 古梅園墨談略抄. 東京: 風俗絵巻図画刊行会; 1925.
- 2) Xi J, Yang G, Cai J, Gu Z. A Review of Recent Research Results on Soot: The Formation of a Kind of Carbon-Based Material in Flames. *Front Mater* 2021;8:695485.
- 3) Shahad HAK. An experimental investigation of soot particle size inside the combustion chamber of a diesel engine. *Energy Conversion and Management* 1989;29:141-149.
- 4) Thermo Fisher Scientific. XPS Interpretation of Carbon, <https://www.jp.xpssimplified.com/elements/carbon.php>; 2013 [accessed 22 January 2022].