

高速フレイム溶射による光触媒TiO₂溶射皮膜の開発

Development of Photocatalyst TiO₂ Film Produced by High-Velocity Thermal Oxygen Fuel Spraying



技術開発センター主任

樋口 友彦

Tomohiko Higuchi

技術開発センター主任

野村 大志郎

Daishiro Nomura

技術開発センター係長

古田 博昭

Hiroaki Furuta

要 旨

抗菌、消臭、防汚などに利用されている光触媒用TiO₂を固定化(成膜)する方法として、高速フレイム溶射(HVOF)を用いた光触媒の皮膜を開発した。これまでの特性評価試験の結果から、TiO₂の高温における結晶系の転移などを考慮して、フレイム温度を制御した溶射により光触媒活性の高い皮膜の得られることが確認されている。

本報では、より実用的な循環型の水処理装置を用いて、有害物質を分解することにより、開発したTiO₂の溶射皮膜が水の浄化作用へ適用できる可能性を示した。また、この皮膜の超親水性を、熱交換器の伝熱面へ応用し、熱伝達率を向上させる試みを行った結果、極めて高い熱伝達率が得られることを明らかにした。

Synopsis:

Fujico has developed the photocatalyst film of TiO₂ that produced by the high-velocity thermal oxygen fuel (HVOF) spraying apparatus as the immobilization method of TiO₂ and has been using with the aim of antimicrobe, deodorization, and antifouling. From test results on the characteristic evaluation of the film, we have confirmed that the film having high photocatalyst activity could be obtained by the control of the frame temperature in the HVOF spraying considering the transition of TiO₂ crystal system. In this paper, it was confirmed that the developed spraying film has made it possible to be applied on the water purification by decomposition of the harmful substance using the water treatment equipment of practical cycloid type. Also, the super hydrophilicity of this film was applied to the heating surface of heat exchanger, and it was clarified from the test result of application trial that the very high heat transfer coefficient was obtained by using developed the photocatalyst film.

1. 緒言

光触媒には一般的にTiO₂が使用されている。紫外線照射を受けるとTiO₂は電子が励起しe⁻とh⁺ができる。これに大気中のO₂やH₂Oが反応しTiO₂表面に活性酸素種(・OH、O₂⁻など)を発生させる。これら活性酸素種の酸化・還元反応によって有機物を分解する。また、TiO₂表面の疎水性物質の分解と、表面構造の変化による表面水酸基の増加によって超親水性と呼ばれる高い親水性を示す。これらの光触媒の有機物分解能と超親水性は抗菌、抗カビ、環境浄化フィルター、外壁の防汚、曇り止め、気化熱による室温冷却などに利用されている。

TiO₂は粉末の状態が一般的である。すなわち、

TiO₂をさまざまな用途に使用するためにはその粉末を基材に固定しなくてはならない。最も多く、実用化され用いられている固定化方法は湿式法である。スプレーコーティング(噴霧)、スピンコーティング(回転引き延ばし)、プリンティング(塗布)、ディップコーティング(漬け込み)などによって基材にTiO₂を含むゾル溶液をつけ、乾燥・熱処理を行うことによって成膜する。乾燥のみで熱処理を行わないものもあるが強度、密着性に劣る。また、実用化はほとんどされていないが溶液を用いない乾式の固定化法としてスパッタリング法、化学蒸着法、溶射法などがある。当社では乾式の溶射法を用いてTiO₂皮膜の開発を行った。

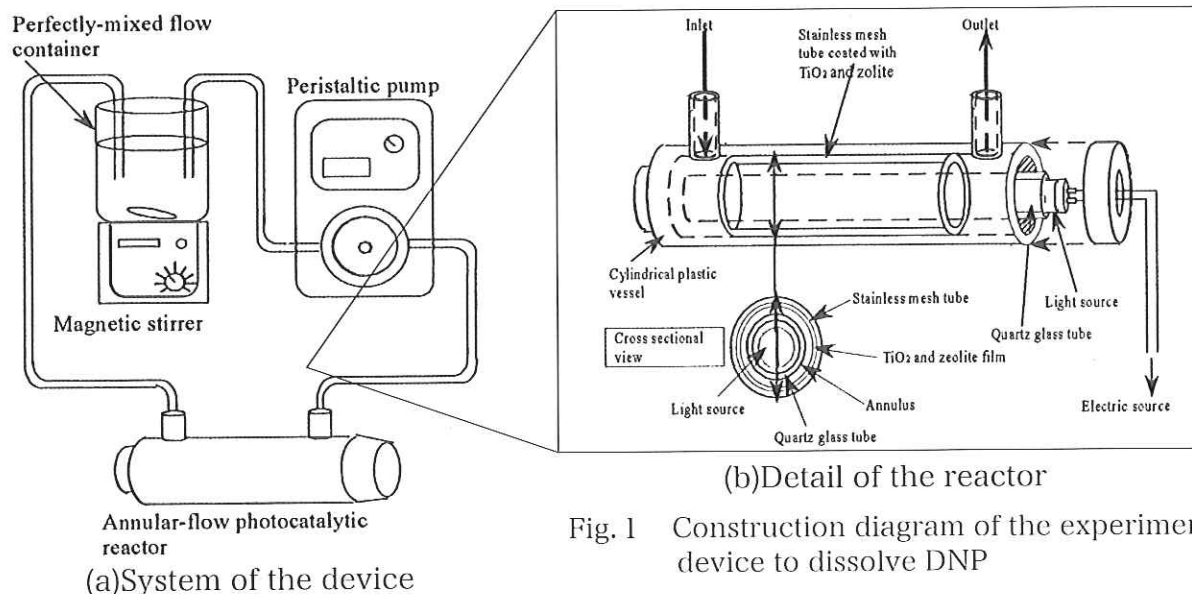


Fig. 1 Construction diagram of the experimental device to dissolve DNP

TiO₂には正方晶系のルチル型、アナターゼ型および斜方晶系のブルッカイト型の3種の結晶系が存在する。この3種の中でもアナターゼ型が有機化合物の分解活性が最も高いといわれている。しかし、低温安定型であるアナターゼ型は800℃以上の加熱により高温安定型のルチル型へ転移を生じることから、溶射法をTiO₂成膜に適用するには溶射フレームの温度を制御し、TiO₂粒子への入熱量を抑制する必要がある。このような問題点を解決して開発されたTiO₂皮膜は前回技報(2005 フジコー技報 No.13 P43)より、高い有機物分解活性と優れた親水性を示すことが確認された。

今回の報告では回分循環式の光触媒反応実験装置によるDNP分解と並列管型光触媒反応容器によるホルムアルデヒドの分解試験によって水浄化や空気清浄への実用化への可能性を探った。また、プール沸騰試験、流下液膜蒸発試験によって光触媒の超親水性が熱流束、熱伝達におよぼす影響について調査した。

2. DNP分解試験

2-1 実験器の構造

反応器の構造は石英ガラス管(内径20、長さ220mm)によって保護された光源が円筒形プラスチック容器の中心に配置され、内面にTiO₂と吸着材の混合溶射によってコーティングされたステンレスメッシュ(190×88mm 線径0.2mmをロール状にしたもの)をプラスチック容器内壁に密着するように挿入した。分解対象の溶液が石英ガラス管とステンレスメッシュの間に形成された2mm幅の環状路を通過することにより光触媒反応による有機物分解反応が起こる。反応器内容積は約 $7 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 。

2-2 実験方法

図1のように回分循環式の構造をとり、10ppmに調整した2,4-ジニトロフェノール(DNP)C₆H₄N₂O₅水溶液500mlを流して光触媒反

応により分解する。DNPは染料廃液として問題となっている物質で皮膚から容易に吸収され、大量発汗、衰弱、最悪の場合死に至り、1ppmで大腸菌も生息できないほど有毒である。DNP濃度の測定は波長550nmにおける吸光度を測定し、その値から求める。吸着材としてアパタイト、活性炭、ゼオライトを用いて様々な流速での分解速度を求めた。

2-3 実験結果

まず、5%ゼオライト担持とゼオライトなしのTiO₂皮膜のステンレスメッシュを用いて様々な流速でDNP溶液を分解した結果を図2に示す。

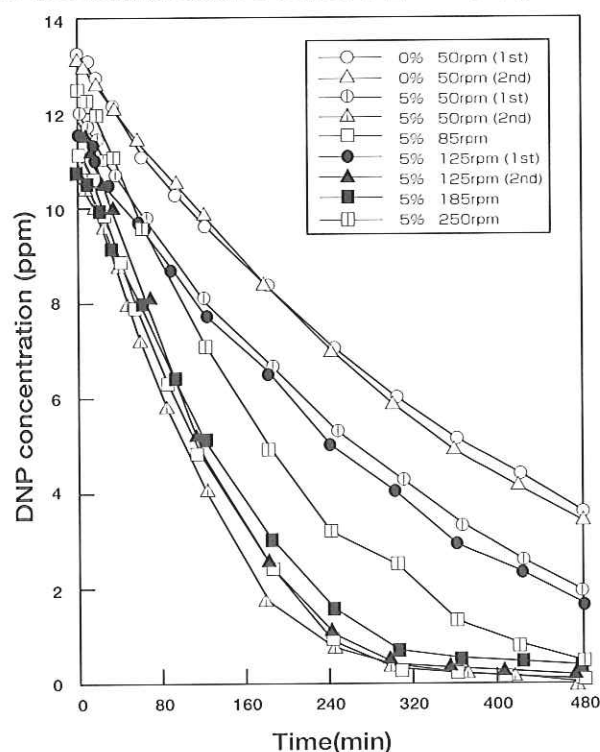


Fig. 2 Test results for the dissolution of DNP the various flow rate

5%ゼオライトTiO₂皮膜、TiO₂皮膜の双方で時間経過と共にDNP濃度が低下した。ゼオライト担持皮膜に注目してみると、流速を50rpmで行った試験結果が最も分解が速いことが分かる。TiO₂単体の皮膜で50rpmの流速の試験を行うと、ゼオライト担持に比べて分解が遅くなっていることが分かった。これにより、ゼオライトの吸着効果が分解性能に影響を及ぼしていることが確認された。また、50rpmにおいて最大の性能を発揮することが分かった。

次に、TiO₂単体、3%ゼオライト担持、5%ゼオライト担持、10%ゼオライト担持、5%活性炭担持の溶射ステンレスメッシュそしてガラス管にTiO₂を焼きつけたもので50rpmにおけるDNP分解試験を行った。その結果を図3に示す。

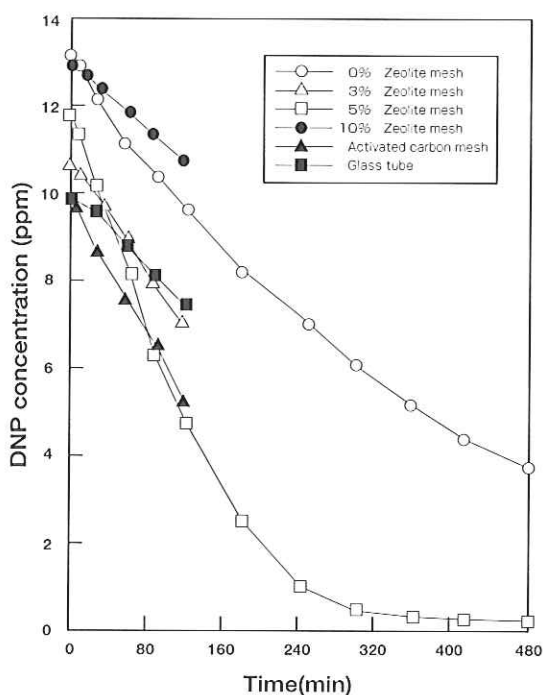


Fig. 3 Test results for the dissolution of DNP in the flow rate of 50 rpm

ゼオライト担持の割合別に結果をみるとゼオライトを5%から10%に増加させると分解速度がTiO₂単体よりも低下していることが分かる。また、3%に減少させてもTiO₂単体と同様の分解能しか示さなかった。これはTiO₂とゼオライトのバランスの問題でこのような結果になったと考えられる。10%では分解能を持つTiO₂の絶対数が減少してしまったために分解能の低下が起こったと考えられる。3%では、ゼオライトの減少で吸着効果が十分に発揮できなかったためと推察できる。以上からゼオライト担持の割合は5%が適当であると考えられる。そして5%活性炭担持は期待したほどの効果を見ることはできなかった。溶射による活性炭の消失が原因ではないかと考えられる。

最後に、120分の分解試験のデータより計算した反応速度と流速の関係を図4に示す。

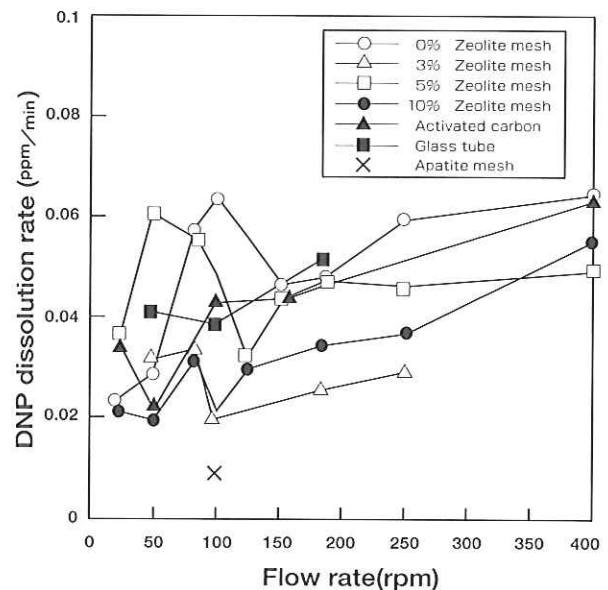


Fig. 4 Relation between the dissolution rate of DNP and the flow rate

ガラス管にTiO₂を焼きつけたものの結果をみれば分かるが、通常の分解試験では流速を上げるほど分解速度は上昇する。しかし、TiO₂溶射皮膜と5%ゼオライト担持TiO₂溶射皮膜の結果を見るとTiO₂皮膜は流速100rpmに、5%ゼオライト担持は50rpmに大きな分解速度のピークがあることが分かる。これは多孔質な溶射皮膜によって吸着能力が高くなっていることに起因していると考えられる。TiO₂単体と5%ゼオライトのピークのずれは吸着能力の変化によるものだと考えられる。

DNP分解試験からTiO₂溶射ステンレスメッシュは低い流速、つまり少ないエネルギーでその分解能を発揮できることが分かった。優れた分解能力も備わっているため、水処理分野への応用も可能であると考えられる。

3. ホルムアルデヒド分解試験

3-1 試験方法

試験装置の全体図を図5に示す。ホルムアルデヒド液を加熱板により気化し、ファンを回して1m³の空間に均一に1ppmで分散させた。そこに5%アパタイト担持TiO₂溶射ステンレスメッシュを並列管型光触媒反応器に図6のようにセットし、分解試験を行った。並列管内にはブラックライトがあり、光触媒効果を生み出せるようになっている。

3-2 試験結果

試験結果を図7に示す。

試験結果は、並列管9本全てに焼き付けによるTiO₂皮膜をつけた通常のものが1ppmのホルムアルデヒドを30分でほぼ全て分解した。並列管の中央一列のみに5%アパタイト担持TiO₂溶射ステンレスメッシュをセットし他6本を封鎖したものが1ppmのホルムアルデヒドを60分で0.55ppmまで分解した。中央一列にアパタイト担持のものをセッ

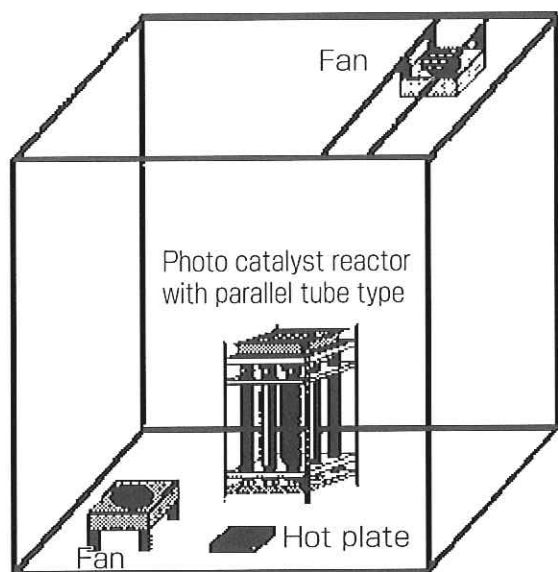


Fig. 5 Construction diagram of the pilot plant to dissolve formaldehyde

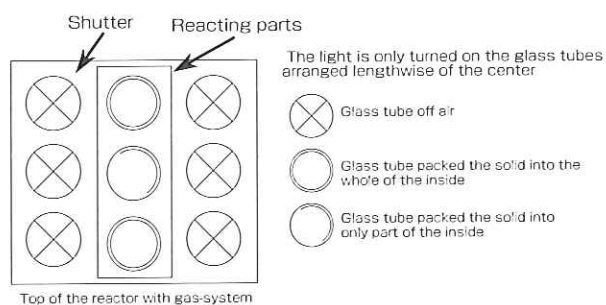


Fig. 6 Schematic diagram on the inside of the photocatalyst reactor with parallel tube type

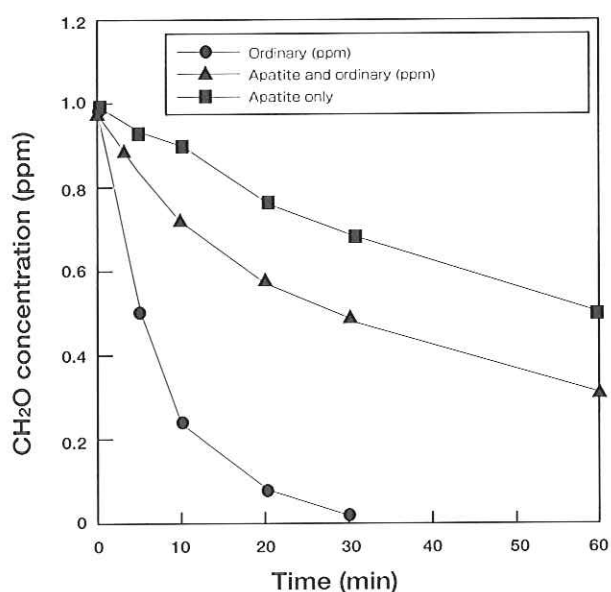


Fig. 7 Test results for the dissolution of formaldehyde

とし他の6本を通常ものにした場合は1ppmから60分で0.35ppmまで分解した。

結果として5%アパタイト担持TiO₂溶射ステンレスメッシュは通常の焼き付けTiO₂皮膜に劣るということになった。その原因として焼き付けTiO₂皮膜は透明であり紫外光を透過することができるため、並列管内にあるライトの紫外光が透過し他の8本の管に相乗効果を生み出したのではないかと考えられる。溶射皮膜メッシュは紫外光を管外に透過することができないため相乗効果を生み出すことができなかったと考えられる。

4. プール沸騰試験

4-1 実験概要

溶射により密着性、耐久性に優れた酸化チタン被覆伝熱面を試作し、その伝熱面によるプール沸騰実験、及び流下液膜式蒸発試験を実施し、伝熱性能がどの程度改善するかを調べた。

図8に実験装置の構造を示す。沸騰容器内の水温はヒータ⑤によって設定温度に保たれ、容器側面からの放熱を防ぐため、温風ヒータ⑧により容器外側を保温した。伝熱面は銅製、直径30mmの端面に溶射被膜をつけたものであり、テフロン板にOリングを介して取り付けた。ヒータ⑦により加熱し、熱伝対③より得られた値により伝熱面温度と熱流束を計算した参考データを得るため、鏡面仕上げを施した伝熱面も用いた。

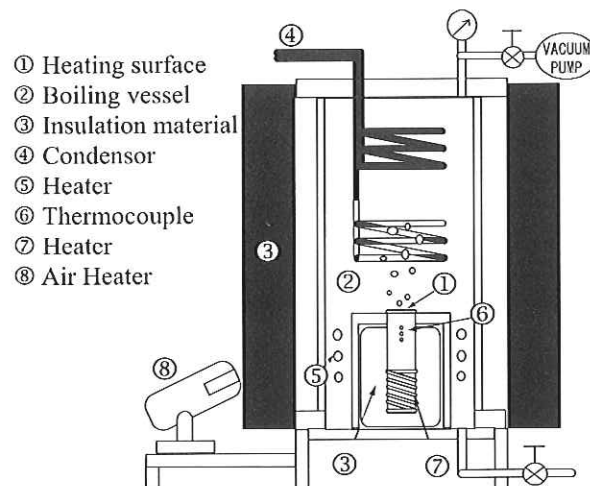


Fig. 8 Construction diagram of the experimental device to boil the pool

4-2 実験結果

図9に沸騰特性曲線を示す。縦軸に熱流束、横軸は過熱度で示した。鏡面仕上げ面は、四角の記号で示しているが核沸騰域から限界熱流束を経て膜沸騰域へ変わる。黒丸の記号で示したTiO₂粉末溶射面No.1は、鏡面仕上げ面の限界熱流速とほぼ同じくらいである。白丸の記号で示したTiO₂スラリー溶射面No.2は、鏡面仕上げ面に比べ約1.5倍ほど限界熱流束が高くなっている。しかし、いずれの場合でも高熱流束域では伝熱面過熱度は鏡面仕上げ面よ

り高くなっている。これは伝熱性能が低下することを意味している。この原因は、溶射被膜の厚さにあると考えられ、溶射皮膜の厚さが伝熱に大きく影響することが分かった。

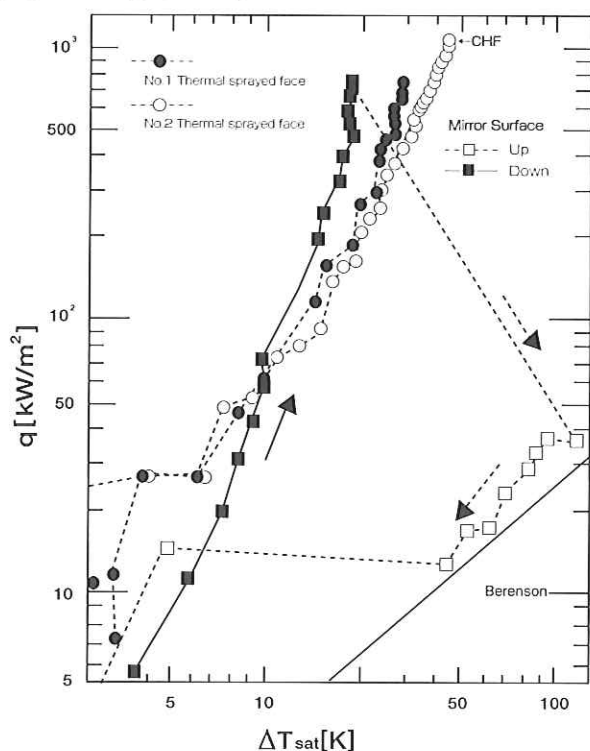


Fig. 9 Characteristic curve of the boiling

5. 流下液膜蒸発実験

5-1 実験概要

図10に実験装置の概略を示す。実験容器内をヒータ⑨により設定温度に調節する。ヘッダー⑧からの水はオーバーフロータンク①、予熱用ヒータ⑦で温度調整される。直径22mm、内径14mm、加熱部長さ160mmの伝熱管にはオイル恒温槽⑩により温度調節されたオイルが内蔵のポンプにより循環する。

高温流体との熱交換量を測定することで伝熱性能を評価するための流体加熱であったが、この方法ではオイルの比熱が小さいため十分な熱量が得られなかった。そのため、もうひとつの伝熱管の加熱方法として電気ヒータによる間接加熱も行った。これはオイル循環系を省き伝熱管内部にカートリッジヒータを挿入したものである。

5-2 実験結果

実験条件を2つに分類した。流体加熱の場合の実験条件は、実験1としてヘッダーからの水供給温度を30℃に設定した。伝熱管入り口温度を50℃、60℃、70℃に設定し、それぞれについて供給流量を0.5、0.4、0.3、0.2l/minと変化させた。縦軸に単位面積あたりの熱量、横軸にヘッダーからの水の質量流量を示した実験結果を図11～図13に示す。緑色の記号が溶射管のデータを示している。いずれの場合も溶射管がもっとも熱伝達が良好である。

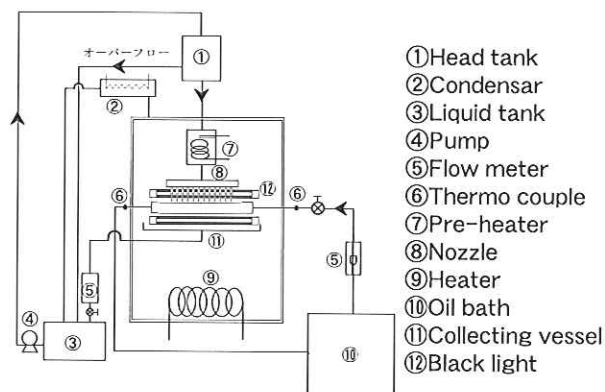


Fig.10 Construction diagram of the experimental device to vaporize the water film under the flow

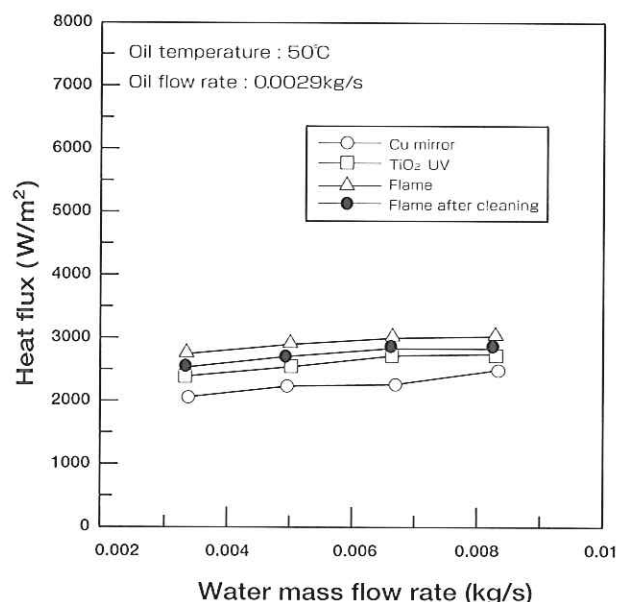


Fig.11 Test results of No. 1 experiment (Oil temperature: 50°C)

実験2として伝熱面の加熱方法を電気ヒータによる間接加熱方式に変更し、供給ノズル⑧からの水供給温度を95℃に設定した。伝熱管熱流束を25kW/m²、30kW/m²、35kW/m²に設定した。

それぞれについて供給流量を0.5、0.4、0.3、0.2l/minと変化させた。縦軸に熱伝達係数、横軸にヘッダーからの水の質量流量で示した実験結果を図14～図16に示す。図14の伝熱管熱流束が25kW/m²の場合は、溶射管の熱伝達係数が最も大きくなっているが、図15、図16と熱流束が大きくなるに従い、その差は小さくなっている。図17に見られるように加熱流体、あるいは電気ヒータからの熱を、ヘッダーより供給した液体に伝える間には、R1～R3の熱抵抗が存在する。超親水化によりR1は鏡面仕上げ面に比べて格段に小さくなる。スパッタ管の膜厚は約200nm、溶射管の膜厚は約40μmであり、その皮膜厚さは、溶射管が200倍厚くなっており、R1'は、無視できないと考えら

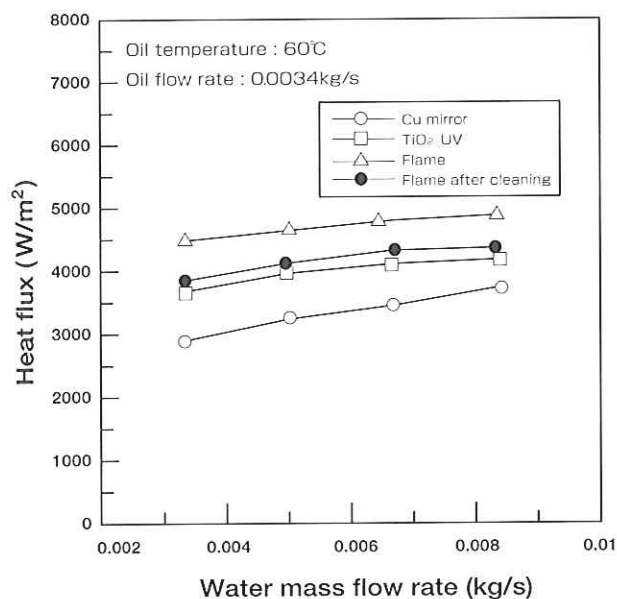


Fig.12 Test results of No. 1 experiment
(Oil temperature: 60°C)

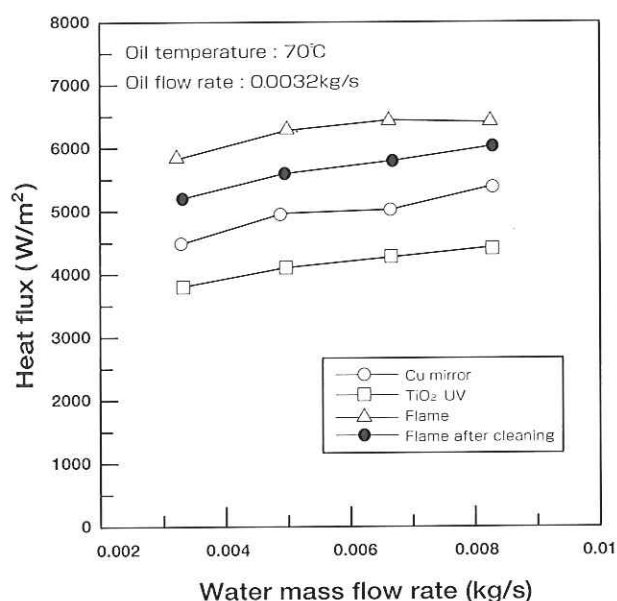


Fig.13 Test results of No. 1 experiment
(Oil temperature: 70°C)

れる。しかし、図14で見られるように溶射管の熱伝達係数が最も大きくなっていることから、その表面の構造が大きく影響していると考えられる。

6. 結言

本稿では光触媒TiO₂の有機物分解能の有害物質浄化への適用可能性の検討と、超親水性による伝熱性能の改善の試みを行った。本研究で得られた成果を要約すると、次の通りである。

(1) 水の浄化ではTiO₂溶射皮膜、及びそれに吸着材のゼオライトを担持したものは吸着能に優れており、低い流速において高い分解活性を持つ。それによって少ないエネルギーでその性能を発揮できる。

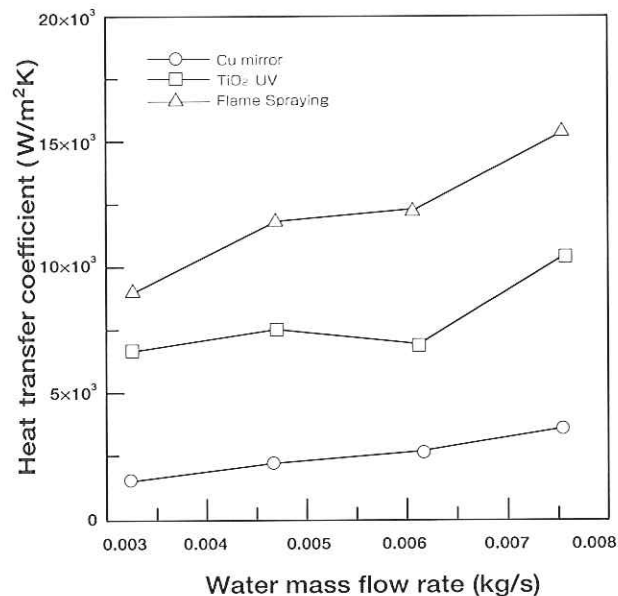


Fig.14 Test results of No. 2 experiment
(Heat flux: 25kW/m²)

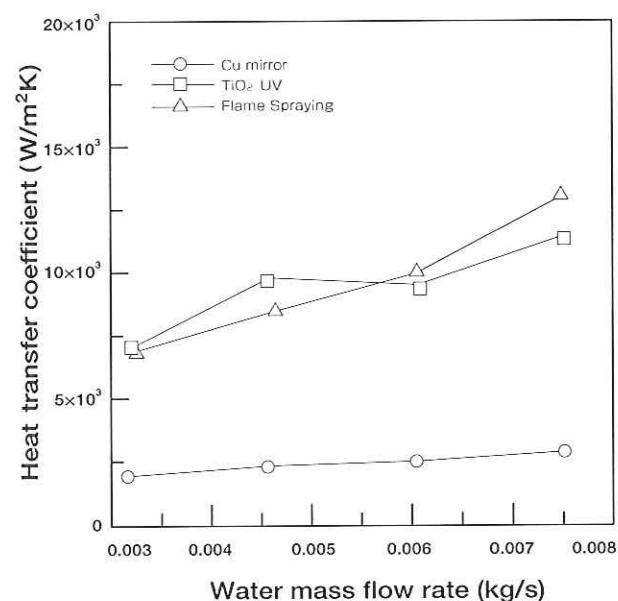


Fig.15 Test results of No. 2 experiment
(Heat flux: 30kW/m²)

- (2) 空気の浄化では透過性をもつ既存のTiO₂皮膜が優れたホルムアルデヒド分解能を示した。空気の浄化では水の浄化のように密着性も必要としないため開発溶射皮膜は水浄化に適合性があると考えられる。
- (3) プール沸騰試験において溶射皮膜の厚みが伝熱性能を低下させていることが分かった。しかし、TiO₂スラリー溶射面は鏡面仕上げ面に比べ約1.5倍ほど限界熱流束が高くなった。
- (4) 流下液膜蒸発試験では低い熱流束においてはTiO₂溶射皮膜伝熱管が優れた熱伝達係数を示すことが分かった。皮膜の厚みを考えるとその表面の構造が大きく影響していると考えられる。

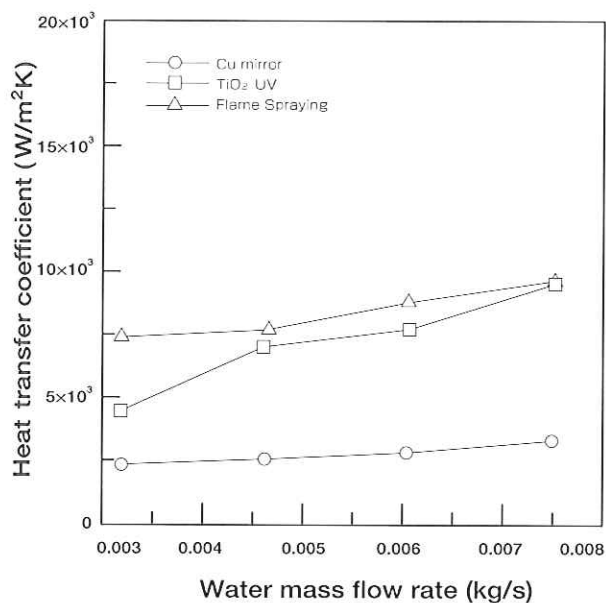
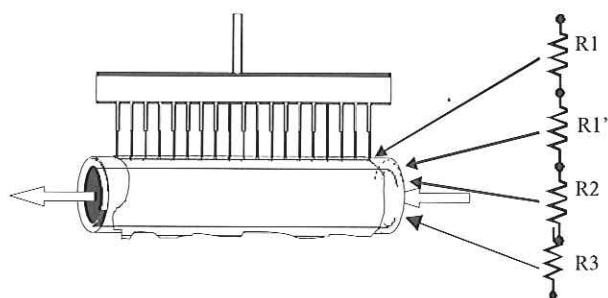


Fig.16 Test results of No.2 experiment
(Heat flux: 3.5 kW/m²)



- R1 : Thermal resistance between 17 water film under flow and surface of conductive tube in the heat exchanger
- R1' : Resistance by conduction of heat in thermal sprayed coating
- R2 : Resistance by heat conduction into the inside of the tube
- R3 : Thermal resistance between hot water or heater and inner face of the tube

Fig.17 Various resistance in the heat exchanger

7. 謝辞

本研究は九州大学バイオアーキテクチャーセンターおよび九州大学大学院工学研究院機械科学部門との連携によってなされたものです。ここで、御助力していただいた関係者の皆様へ改めて厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 大谷文章：「光触媒のしくみがわかる本」株式会社技術評論社 (2003)
- 2) 佐藤しんり：「図解雑学 光触媒」 ナツメ社 (2005)
- 3) 監修 橋本和仁 藤嶋昭：「図解 光触媒のすべて」 株式会社工業調査会 (2003)
- 4) 尾崎龍宏：フジコー技報12 (2004) P48
- 5) 尾崎龍宏 樋口友彦：フジコー技報 13 (2005) P43