

A

過熱水蒸気 の特性

メカニズムと未解明の課題

鈴木寛一 広島大学大学院

■ 1. はじめに

最近、各種産業分野で、過熱水蒸気を用いる熱処理に関心が高まっている。これは、過熱水蒸気中での熱処理によって、加熱空気中での乾燥や他の熱処理とは異なる性状の製品が得られることが期待されるからである。また、過熱水蒸気を用いると、バイオマスや有機化合物などを燃焼させずに分解させることや炭化させることができるなど、空気存在下では不可能な熱処理が可能であることも過熱水蒸気に関心が高まっている一因である。過熱水蒸気を乾燥や殺菌に利用するなど、過熱水蒸気を各種の熱処理に応用することは、必ずしも新しい技術ではないが、製品の高品質化や高付加価値化、環境対策などがより厳しく問われる最近の社会的背景から、加熱媒体としての過熱水蒸気の特性とその利用が改めて注目されるようになった。

本稿では、加熱空気や飽和水蒸気と比較しつつ、加熱媒体としての過熱水蒸気の諸特性と利用上の利点や問題点などを概説する。

■ 2. 過熱水蒸気とは

過熱水蒸気は、操作圧力下で沸騰気化した水（飽和水蒸気）をさらに加熱して沸点以上の温度とした完全に気体状態の水を意味する。たとえば、1気圧下では、水は100℃（厳密には100℃ではないが、慣用的に水の沸点を100℃とする）で沸騰するが、沸騰するための十分な熱量（蒸発潜熱）が供給される場合は、水面上の空気は蒸発した水蒸気によって完全に置換され、容器内の空間は水蒸気だけで覆われる。系が理想的な断熱状態であれば、沸騰蒸発した水は完全に気体状態の水蒸気（乾き蒸気）となるが、熱損失などがある場合には、その程度に応じて気体状の水が部分的に凝縮して微小水滴となり、気体-水滴混合系の水蒸気（湿り蒸気）となる。したがって、水蒸気の温度は100℃でも、湿り具合（または水滴の存在割合）によって水蒸気を持つ熱量は異なることになる。湿り蒸気に存在する微小水滴を全て気化させるだけの熱量を与えると、水蒸気は100℃の乾き蒸気となり、さらに加熱することで100℃以上の気体状態の乾いた水蒸気となる。この状態の水蒸気を、過熱水蒸気（superheated steam）と呼んでいる（図1）。

酸素や窒素などの馴染みのある気体の沸点（または液化点）が -183°C や -195.8°C などであることと比較すると、物質としての水（ H_2O ）の沸点は 100°C と極めて高いのが特徴である

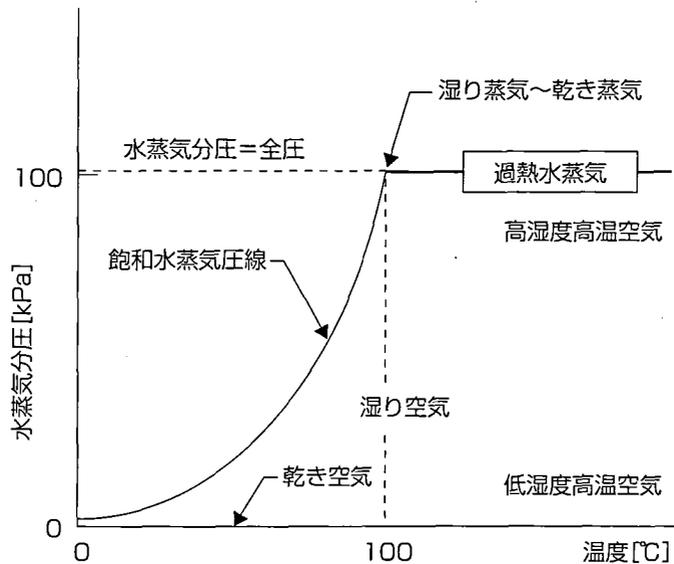


図1 大気圧を全圧とした場合の過熱水蒸気説明線図

が、沸点以上の温度での水の気体、すなわち、過熱水蒸気の挙動は、他の一般的な気体と同様である。したがって、空気が酸素や窒素などの混合気体であるように、過熱水蒸気は、100℃以上の温度の他の気体と任意の割合で混合する。このことは、気化した水の気体も例外ではなく、過熱水蒸気を用いる乾燥が可能な所以である。しかし、常圧での過熱水蒸気の沸点(液化点)が100℃であることは、逆に100℃もの高い温度で過熱水蒸気が凝縮し、容易に液体の水に戻ることを意味している。この点が、空気などの沸点が低い気体とは異なり、過熱水蒸気の極めて特徴的な性質である。

一般的に過熱水蒸気は、常温の水を加熱して生成するが、常温の水に溶存する酸素量は6 ml/kg-水¹⁾程度であるから、水から生成させた過熱水蒸気中には数 ppm の酸素しか存在しないことになる。もたがって、空気が混入していない100%過熱水蒸気だけの場合には、酸素を含んでいないとみなせるため、過熱水蒸気中ではほぼ無酸素状態での熱処理が可能である。

■ 3. 過熱水蒸気の物性と熱的特性

過熱水蒸気は、完全な気体として挙動し、その物性は空気など他の気体と大差はない。過熱水蒸気の物性を、通常の熱的操作に用いられる 100℃以上の加熱空気の物性と比較して説明する(表 1^{2),3)}。

過熱水蒸気の密度は、加熱空気の密度の約 2/3 弱であるが、これはほぼ両者の分子量の比に相当している。過熱水蒸気の定圧比熱は、空気の約 2 倍であるが、同一質量あたりの気体のモル数は過熱水蒸気の方が多いので、気体の体積流速を同じにする場合には、加熱気体の温度変化に要するための顕熱には大差がなくなる。しかしながら、同一温度の高温気体を生成する場合を考えると、過熱水蒸気と加熱空気とでは、必要な熱量に大きな差が生じる。温度 T [℃] の高温の空気を作る場合、通常は常温の空気を加熱するが、この場合の必要熱量 Q_a [kJ/kg-乾き空気] は式 (1) で表わされる値となる。温度の単位は、SI 単位系の [K] で表わすべきであるが、ここでは慣用的なセ氏温度 [℃] で表わし、必要に応じて [K] を用いることとする。

$$Q_a = C_{aw}(T - T_a) \quad (1)$$

表 1 過熱水蒸気と空気の物性(1気圧)^{2),3)}

物質	温度 [℃]	密度 ρ [kg/m ³]	比熱 C_p [kJ/(kg·K)]	粘度 μ [Pa·s]	熱伝導度 k [W/(m·K)]	プラントル数 $Pr = C_p \mu / k$
過熱水蒸気	100	0.578	2.10	1.25×10^{-5}	0.0241	1.08
	140	0.519	2.00	1.40	0.0270	1.04
	180	0.472	1.98	1.55	0.0301	1.02
	200	0.452	1.93	1.66	0.0328	0.978
	300	0.372	2.01	2.01	0.0427	0.948
	400	0.316	2.05	2.43	0.0543	0.917
空気	100	0.916	1.01	2.17×10^{-5}	0.0308	0.708
	140	0.827	1.02	2.33	0.0333	0.711
	180	0.754	1.02	2.49	0.0357	0.711
	200	0.722	1.03	2.57	0.0370	0.715
	300	0.596	1.05	2.95	0.0429	0.722
	400	0.508	1.07	3.29	0.0485	0.726

ここで、 C_{aw} [kJ/(kg-乾き空気・K)] は、空気（湿り空気）の比熱であり、およその値は式 (2) となる。 T_a [°C] は、加熱前の空気の温度である。

$$C_{aw} = C_a + C_s H \quad (2)$$

ここで、 C_a は、乾き空気の平均比熱（約 1.00 kJ/(kg-乾き空気・K)）であり、 C_s は、空气中に存在する気体状の水（水蒸気）の平均比熱（約 1.98 kJ/(kg-水蒸気・K)）、 H [kg-水蒸気/kg-乾き空気] は、その質量である。水分を含む空気を、乾き空気に対して湿り空気と呼んでいるが、常温の湿り空气中に存在する水分 H は、飽和湿度の場合でも乾き空気 1 kg あたりに 0.02 kg 程度である。

一方、同じ温度 T [°C] の過熱水蒸気を生成するための熱量 Q_s [kJ/kg-水蒸気] は、1 気圧での水の沸点を 100°C (373.1 K) とすれば式 (3) の値となる。

$$Q_s = C_w(100 - T_w) + \lambda + C_s(T - 100) \quad (3)$$

ここで、 C_w は液体の水の平均比熱（約 4.18 kJ/(kg-水・K)）、 C_s [kJ/(kg-水蒸気・K)] は、100°C 以上の水蒸気の平均比熱（約 2.00 kJ/(kg-水蒸気・K)）、 T_w [°C] は、加熱前の水の温度である。 λ [kJ/(kg-水蒸気)] は、水の蒸発潜熱であり、温度に依存する値である。常温では約 2,440 kJ/(kg-水蒸気) であるが、100°C で蒸発する場合は、2,257 kJ/(kg-水蒸気) となる⁴⁾。

室温 (20°C) の水または空気から、過熱水蒸気と加熱空気を生成させる場合の熱量を式 (1) ~ (3) から求めると、たとえばガス温度が 200°C ではそれぞれ約 2,780 kJ/kg-水蒸気と約 208 kJ/kg-乾き空気、300°C では約 2,980 kJ/kg-水蒸気と約 312 kJ/kg-乾き空気と計算される。どちらも単位質量あたりの値であるが、過熱水蒸気を作るためには、加熱空気と比べていかに高い熱量が必要であるかがわかる。この点は、過熱水蒸気を熱処理に用いる場合の大きな問題の 1 つである。一方で、式 (3) は、過熱水蒸気中での伝熱特性を考える場合に有用な知見を与えてくれる。この点の詳細については、[4.] で説明する。

ここまでは、1 気圧を前提に過熱水蒸気の熱的特性を説明したが、1 気圧以外でも任意の

圧力下で過熱水蒸気は生成できる。表2に圧力と水の沸点との関係を示すが、常圧以外では、系を操作圧力に保つための機密性または耐圧性が必要となる。1気圧以外の圧力で過熱水蒸気を生成させる場合の熱量は、式(3)の水の沸点や蒸発潜熱などに適正な値を代入すれば求めることができる。

表2 圧力と水の沸点との関係

圧力	[kPa]	49.0	101.3	117.7	196.1	490.3	980.6
	[気圧]	0.484	1.00	1.16	1.94	4.84	9.68
沸点 [°C]		80.9	100	104.2	119.6	151.1	179.0

■ 4. 伝熱特性

加熱空気中の伝熱では、主に対流伝熱速度が問題となるが、過熱水蒸気を用いる場合は、対流伝熱に加えて放射伝熱と凝縮伝熱を考慮することになる。構成成分の大部分が窒素や酸素などの対称分子から成っている空気は、放射伝熱に関与する放射率(吸収係数)がゼロとみなせるのに対し、非対称分子で構成される過熱水蒸気には放射率があるため、放射伝熱が加味される。当然ながら、この放射伝熱の寄与は、過熱水蒸気の温度が高いほど顕著になる。また、過熱水蒸気は、100°C以下の物体に触れると容易に凝縮するため、この凝縮の際の伝熱が処理物の加熱状態に大きく影響する。さらに、加熱空気と過熱水蒸気のいずれを用いる場合でも、閉鎖空間である装置内で熱処理を行う場合は、装置内面材料からの放射伝熱も無視できないことがある。これらの伝熱特性について、以下に概説する。

4.1 高温ガスのエンタルピー

過熱水蒸気を伝熱に用いる場合は、多量の生成熱を必要とすること、凝縮伝熱が材料の初期加熱に大きく寄与することなどから、過熱水蒸気処理の熱収支や操作条件を検討する上で過熱水蒸気を持つ総熱量と利用できる熱量を知ることは大切である。単位質量の物質が持つ熱量は、一般的には0°Cを基準としたエンタルピー(比エンタルピーとも呼ばれる)で比較されることが多い。過熱水蒸気と空気のエンタルピー J_s と J_a (0°C基準)は、式(4)、(5)



$$J_s = 100 C_w + \lambda + C_s(T-100) \tag{4}$$

$$J_a = C_a w T + \lambda H \tag{5}$$

で求められる。

式中の記号の意味は前述の通りであるが、式(4)の蒸発潜熱 λ は、100℃での値であるのに対し、式(5)の λ は0℃の値である。

図2に、水から過熱水蒸気に至るまでのエンタルピーの変化を温度に対して概数で示す。比較のために、加熱空気のエンタルピー変化も図中に示した。実際の伝熱操作では、必要な過熱水蒸気の生成量と温度は、熱処理の目的(乾燥、焙焼、調理、炭化、殺菌など)、材料の性状(サイズ、形状、熱特性など)、処理条件(温度、伝熱速度、処理時間など)などによって変わるので、過熱水蒸気を生成させるために必要な理論的热量は、図2の値に生成量を乗じて求める。過熱水蒸気を持つ熱量(エンタルピー)のどの程度が伝熱に利用できるかが、過熱水蒸気を用いる熱処理の操作条件を考える上で極めて重要である。

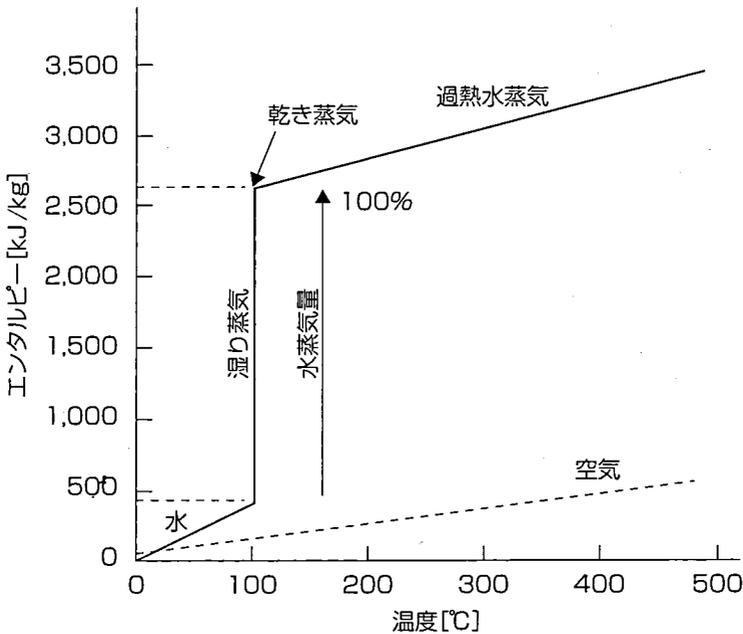


図2 水から過熱水蒸気に至るエンタルピー変化(大気圧下)

4.2 凝縮伝熱

過熱水蒸気を用いる熱処理で特徴的なことは、加熱初期に材料温度が急激に上昇することである。これは、熱処理される材料の表面温度が100℃より低い場合には、材料表面に過熱水蒸気が凝縮し、その際に多量の凝縮熱を与えることによる。凝縮温度は100℃であるので、材料は、あたかも沸騰水の中で加熱されるのと同様の温度上昇を示す。この凝縮量は、材料が低温であるほど多く、材料表面が100℃になるまで凝縮が続く。この期間は、凝縮した水分が材料表面に付着するため、材料重量は初期重量より増加する。しかしながら、過熱水蒸気中では、凝縮と同時に材料表面からの乾燥も進行しているため、材料表面が100℃になるまでの凝縮量は、凝縮と乾燥の動的な関係で決まることになる。したがって、材料表面温度が高くなり、凝縮速度が乾燥速度より低くなると、一旦増加した材料重量は減少し始める。また、過熱水蒸気の温度が高いほど、乾燥速度も高くなるから、凝縮による重量増加の程度は、凝縮と乾燥の動的関係から過熱水蒸気温度が高くなるにつれて少なくなる。したがって、処理初期の材料温度の上昇速度は、過熱水蒸気温度が高い方が速いとは限らない。

過熱水蒸気と加熱空気湿潤材料を処理した場合の、典型的な温度変化を図3に示す。加熱空気処理では、材料水分が高い場合の材料表面温度は湿球温度に近く、表面が乾燥するにつれて温度が上昇を始める。これに対し、過熱水蒸気処理では、材料表面に次いで中心も短期間に100℃となり、表面や中心の水分が少なくなり、減率乾燥速度期間になると材料温度は100℃から上昇を始める。このような温度変化に対応して、過熱水蒸気処理での材料重量の変化曲線を図4に示す。処理初期に材料重量が増加した正味の量を図3に示すように Wc [kg] とすると、凝縮伝熱量 Qc [kJ] は

$$Qc = Wc \{ \lambda + Cs(T-100) \} \quad (6)$$

となる。 $Wc\lambda$ は、凝縮潜熱による寄与、 $WcCs(T-100)$ は、 T ℃の過熱水蒸気が100℃になるまでの顕熱の寄与部分である。

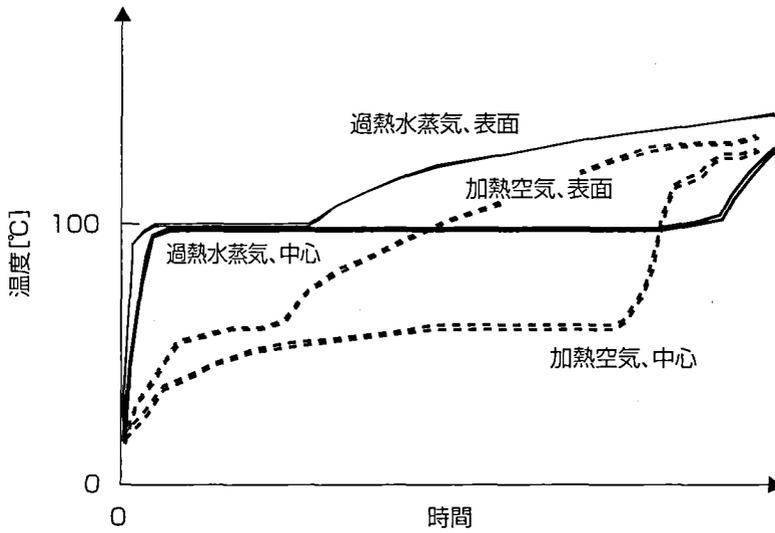


図3 過熱水蒸気処理と加熱空気処理での材料の温度変化の例
(ガス温度が同一の場合)

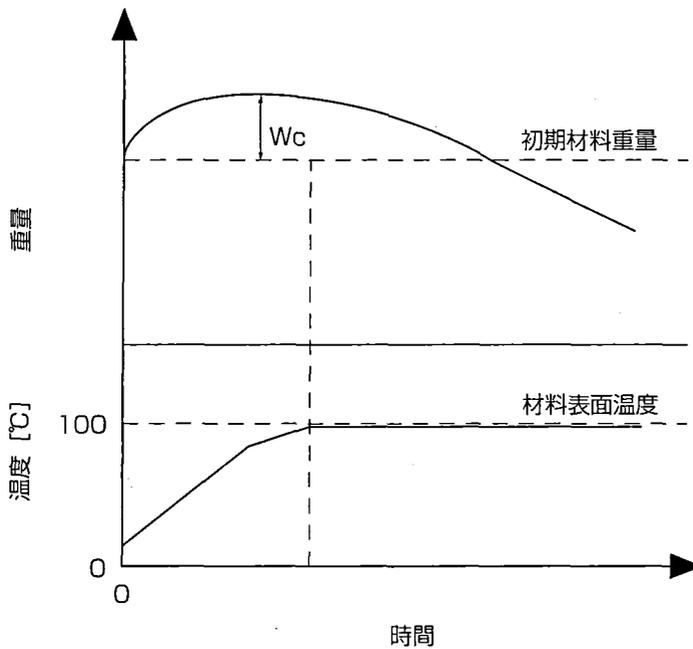


図4 過熱水蒸気処理での材料の重量と表面温度の変化

4.3 対流伝熱

ここでは、過熱水蒸気を用いる場合の対流伝熱について、加熱空気中での対流伝熱と比較しながら、注意点などを解説する。対流伝熱速度は、熱媒体温度と材料表面温度との温度差と境膜伝熱係数との積によって決まる。

過熱水蒸気と加熱空気の対流伝熱速度をそれぞれ q_{cs} [W] と q_{ca} [W] (ただし、熱媒体温度 T_{∞} は同一とする) で表わすと、

$$q_{cs} = hsA(T_{\infty} - T_{ms}) \quad (7)$$

$$q_{ca} = haA(T_{\infty} - T_{ma}) \quad (8)$$

h は境膜伝熱係数 [$W / (m^2 \cdot K)$]、 A は材料表面面積 [m^2]、 T_m [K または $^{\circ}C$] は材料表面温度、添字 s と a はそれぞれ過熱水蒸気と加熱空気を示す。境膜伝熱係数は、材料性状や処理条件などによって実験的に求められるが、材料のサイズや形状が同じなら、熱媒体の物性や流速に依存する値である。過熱水蒸気または加熱空気処理する場合の対流伝熱で特徴的なことは、図3に示すように材料表面温度が異なることである。結果的に熱媒体との温度差 ($T_{\infty} - T_m$) は、熱媒体温度が同じ場合には過熱水蒸気処理の方が小さくなる。したがって、境膜伝熱係数にあまり差がなければ、対流伝熱速度だけでみると過熱水蒸気処理の方が加熱空気処理よりも伝熱速度は低い値となる(図5)。このような対流伝熱速度に直接影響する熱媒体温度と材料との温度差の違いは、熱媒体温度が低いほど顕著であるが、媒体温度が高くなるにつれて違いは小さくなる。

4.4 放射伝熱

過熱水蒸気処理での放射伝熱速度を求める場合、装置内の材料の幾何学的位置関係で決まる角係数と過熱水蒸気の放射率をどの程度の値に見積もるかが問題となる。放射率は、過熱水蒸気雰囲気中存在する水分子の量に依存し、圧力が高くなるにつれて増加し、温度が高くなると低下する。図6⁵⁾などを用いて放射率を簡便に求めることができるが、ここで、 P_s [atm] は操作圧力、 Le [m] は材料上の過熱水蒸気の有効厚さであり、処理室の形状やサイズで決まる値である⁵⁾。放射伝熱速度 q_r [W] は、式(9)で求められる⁶⁾。

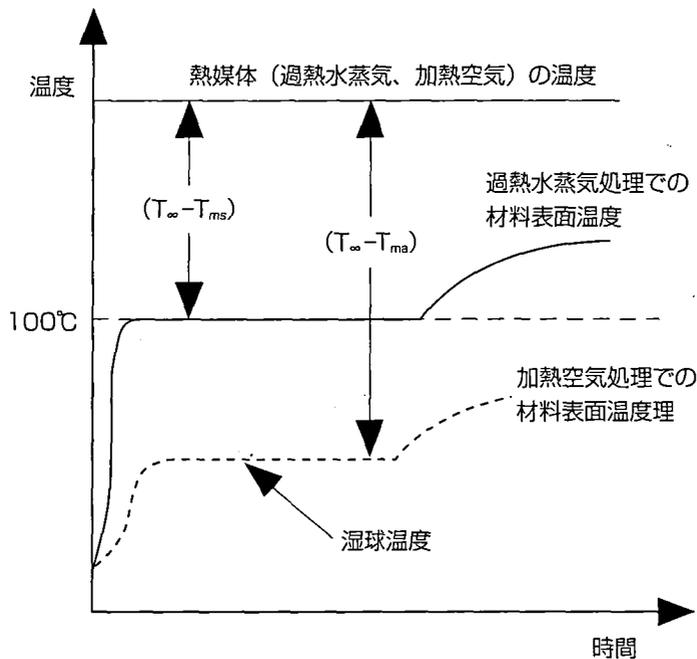


図5 過熱水蒸気と加熱空気での湿潤材料を処理した場合の材料表面温度の変化と熱媒体との温度差

$$qr = \sigma A (T_{\infty}^4 - T_{ms}^4) Fa Fe \quad (9)$$

ここで、 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W} / (\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ は Stefan-Boltzmann 定数、 $Fa [-]$ と $Fe [-]$ は、それぞれ角係数と黒度係数である。材料が過熱水蒸気で完全に囲まれている場合のように、放射体からの放射エネルギーが全て材料表面で遮られるような場合は $Fa=1$ である。 Fe は材料と放射体の放射率（黒度）に関する係数で、材料と放射体の幾何学的な位置関係と両者の放射率によって決まる値であり、 $Fa=1$ とできるような場合は式 (10) で求めることができる⁶⁾。

$$1/Fe = (1/\epsilon_a) + A \{(1/\epsilon_b) - 1\} / A_b \quad (10)$$

ここで、 ϵ_a と ϵ_b は材料と放射体の放射率、 A_b は放射体の面積である。

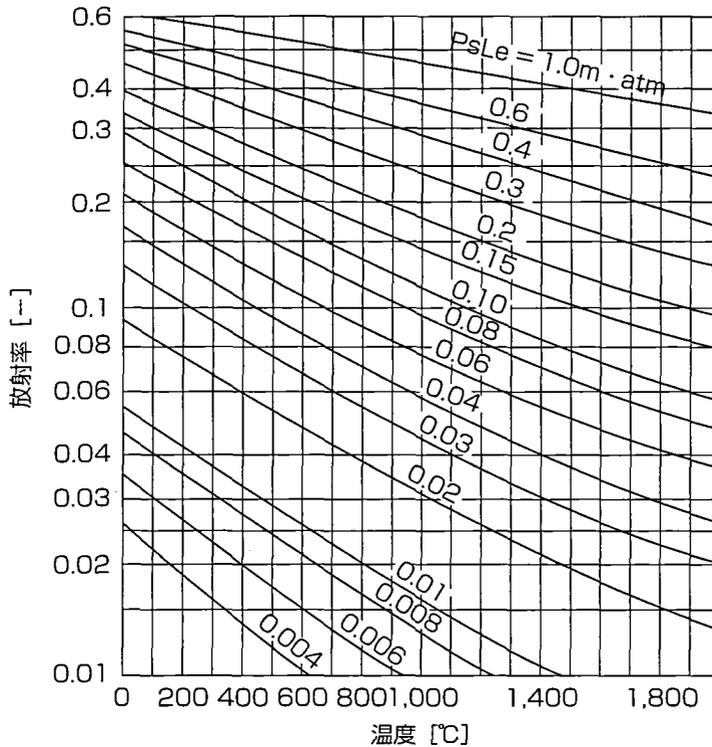


図6 水蒸気の放射率線図 (圧力-ガス層有効厚さ-温度との関係)⁵⁾

以上は、過熱水蒸気から材料に伝わる放射伝熱速度についての説明であるが、熱媒体温度が高く、したがって処理室内壁の温度が高くなっている場合は、処理室内壁からの放射伝熱量が無視できない場合がある。これは、加熱空気での熱処理の場合も同様である。伝熱速度は、式(9)と式(10)に内壁温度と面積、内壁の放射率を代入して求める。全伝熱量に対する寄与は、熱媒体からの対流伝熱や放射伝熱の量との相対的な関係で決まる。

4.5 全伝熱速度

処理室内壁からの放射伝熱の寄与を除けば、加熱空気からの伝熱は、対流伝熱だけとなる。これに対して、過熱水蒸気からの伝熱は、凝縮伝熱、対流伝熱および放射伝熱の速度の和となり、全伝熱速度 qt は、式(11)で表わされる。

$$Q_t = dQ_c / dt + q_c + q_r \quad (11)$$

内壁からの放射伝熱速度が無視できない場合は、式(11)に加算する。

水の自由界面からの水分蒸発を考える場合、凝縮伝熱の終了後は蒸発速度が一定の状態となる。この場合、前述のように加熱空気処理の方が空気と蒸発面との温度差が大きいため、ガス温度が低い場合の乾燥(蒸発)速度(または伝熱速度)は、加熱空気処理の方が過熱水蒸気処理より高くなる。しかし、ガス温度が高くなるにつれ、総合的な伝熱速度は過熱水蒸気処理の方が高くなる。したがって、乾燥速度も過熱水蒸気処理の方が高くなる。この温度は逆転点温度(inverse point temperature)⁷⁾と呼ばれており、水の自由界面からの乾燥では170℃付近とされる。しかし、この温度は材料性状や操作条件などによって影響を受けるため、実際の熱処理では200℃以上となる場合もある。また、過熱水蒸気処理に伝熱速度以外の処理特性を期待する場合には、逆転点温度は特に重要な意味を持たない。

■ 5. 過熱水蒸気処理の特徴とその応用

前述のような過熱水蒸気の特徴から、加熱空気による熱処理と比較して、過熱水蒸気を用いる熱処理には以下のような特徴がある。

(1) 伝熱速度と乾燥速度が高い

特に、加熱初期の凝縮伝熱により材料の昇温速度が高い。過熱水蒸気温度が高くなるに従い、凝縮伝熱量は減少するが、放射伝熱速度は増加する。

(2) 凝縮・乾燥プロセスの同時進行

過熱水蒸気の温度が低い方が乾燥速度も低いので、過熱水蒸気温度が低くなるにつれて材料表面への凝縮量が増加し、濡れた状態が長時間にわたる。温度が高くなると乾燥速度も増加するが、材料の温度分布などの影響で、材料の水分分布や限界含水率などは、加熱空気中での乾燥とは異なる状態が観察される。

(3) 殺菌効果が高い

材料表面への水分凝縮を利用した急速加熱により殺菌効果が高い。凝縮と乾燥の速度を適切に制御すれば、野菜のブランチングなどに利用できる。

(4) 無酸素処理が可能

空気を完全に過熱水蒸気で置換すると、不活性ガスと同様の無酸素雰囲気となる。したがって、過熱水蒸気を用いる熱処理では、油の酸化防止、無酸素熱分解・反応、炭化などが可能である。

(5) 各種の食品調理・加工が可能

肉、野菜などの焼成、焙煎、湿潤加熱などが可能。水蒸気の凝縮に起因する特徴的な調理・加工特性があり、製品のテクスチャーや色調、香り、成分変化などが空気中での調理とは異なることが期待される。また、食品の加熱加工では、水を用いない利点も期待されている。

(6) その他の応用

800℃以上の高温域では、活性炭の賦活やダイオキシンの分解などに用いられる。特に高温域での過熱水蒸気の特種な作用には未知な部分が多いが、検討が進めば、さらに過熱水蒸気の応用が広がる可能性を秘めている。

■ 6. 実用上の問題点

過熱水蒸気を各種の熱処理に用いるためには、装置化が必要であるが、実用を図るためにはいくつかの問題がある。過熱水蒸気を生成させるためには、多量の熱量を必要とすることは説明した。したがって、過熱水蒸気を用いる熱処理では、省エネルギー技術の開発に加えて、エネルギー的コストに見合う製品の付加価値が要求される。過熱水蒸気の生成法としては、ボイラで発生させた蒸気を加熱器（スーパーヒータ）で加熱して所定温度の過熱水蒸気にするのが一般的である。スーパーヒータには、電熱器型、ガス燃焼加熱型、IH型があるが、熱処理の目的、装置規模、製品への影響、操作性、省エネルギー性などを考慮して選択される。装置構造としては、特に連続操作型の装置での過熱水蒸気雰囲気の均一性の確保が問題となる。被処理材料とともに混入する空気を排除して、所定温度の過熱水蒸気条件を実現することは、案外難しい。また、過熱水蒸気の特徴である凝縮が装置内の低温部で発生すると、温度不均一とエネルギー損失の原因となる。

■ 7. おわりに

本稿では、過熱水蒸気の特長とその応用についての理解を主目的に解説した。そのため、

学問的厳密さに欠ける面があることをご容赦頂きたい。

最近、過熱水蒸気を用いた家庭用オーブンが家電メーカー各社から販売され、過熱水蒸気への関心が一気に増加した感がある。また、バイオマス処理への利用やダイオキシンの分解など、環境分野への応用も検討されている。これらについては、別稿で詳しく解説される。過熱水蒸気の存在状態や物理化学的性質に関する基礎的な研究と応用技術の両面の研究が進めば、さらに興味ある利用分野が開けるものと考ええる。

■ 参考文献

- 1) N.A. Lange : Handbook of Chemistry, revised 10th ed., p.1099, McGraw Hill, New York (1967).
- 2) 千輝淳二 : 伝熱計算法, 工学図書 (1981).
- 3) D.R. Heldman, R.P. Singh : Food Process Engineering, 2nd ed, (AVI Pub. Co. 1981).
- 4) 化学工学協会 : 化学工学便覧 (改訂五版), 丸善 (1988).
- 5) 竹内正雄 : 新版熱計算入門Ⅱ, (財省エネルギーセンター (1995).
- 6) 頼実正弘他 : 化学工学, 培風館 (1972).
- 7) T. Yoshida and T. Hyodo : Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9 (2), pp.207 - 214 (1970).