



アラカルト

製鉄業における熱電発電の可能性

The Possibility of Thermoelectric Power Generation in the Steel Industry

北海道大学エネルギー変換
マテリアル研究センター 特任助教

東松 剛

Tsuyoshi Toshio

同左 客員教授

渡邊敏幸

Toshiyuki Watanabe

同上 助教

沖中憲之

Noriyuki Okinaka

同左 教授

秋山友宏

Tomohiro Akiyama

1 はじめに

熱電変換とは、熱電材料に電気を流すと両端に温度差を生じるペルチェ効果を利用した電子冷却、および、両端に温度差を与えると起電力を生じるゼーベック効果を利用して熱を直接電気に変換する熱電発電の総称である。従来、熱電発電は、変換効率の低さとコストの高さから、限られた用途でしか使用されていなかったが、ここ10年における熱電材料の性能向上と、近年のCO₂削減、省エネルギー機運の高まりによりその可能性が見直されている。昨今では、NEDOのプロジェクトとして、熱電の分野としては、かつてない規模の5年間で27億円という予算が付くなど、廃熱など未利用エネルギーからの発電手段として期待されている。

一方、製鉄業は周知のとおり一次エネルギーの10%程度を投入する膨大なエネルギー多消費産業で、そのため省エネルギーを昔から積極的に進めてきているが、未だ、大量の廃熱が排出されているのも事実である。熱を回収し再利用する方法としては、電気に変換するのが優れており、熱を直接電気に変換する熱電発電に期待が寄せられている。

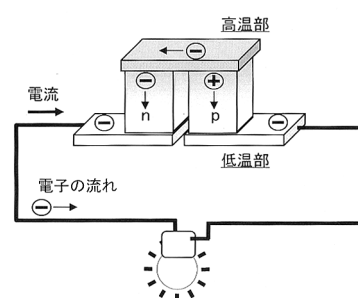
ここでは、熱電発電の現状を概説するとともに、製鉄業への適用の可能性について考えてみたい。

2 熱電変換素子の原理

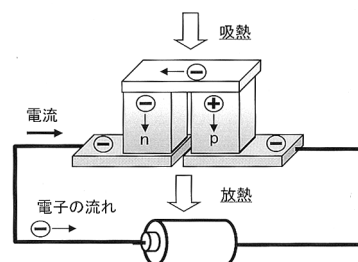
熱電変換には2種類の金属または半導体を接合し、接合部に温度差を与えると起電力を生じるゼーベック効果を利用した熱流から電流への変換（熱電発電）と、2種類の金属または半導体を接合した界面に電気を流すと吸熱または発熱を生じるペルチェ効果を利用した電流から熱流への変換（電子冷却）があり、いずれも固体中の電子（またはホール）を介して電流と熱流を相互に変換している。図1は熱電変換素子の基本構造を示す。図1-(a)が示すようにp形およびn形の半

導体を電極を介してΠ型形状に接続し、上部電極側が高温に下部電極側が低温になるように温度差を付けると、ゼーベック効果によりΠ型素子n形側端子にマイナス、p形側端子にプラスの熱起電力が発生する。両端子間に負荷を接続することにより電力を取り出すことができる。この時、素子内で上部電極側から下部電極側に流れている電子、ホールが電気と熱の両方を運んでいるとみなすことができる。

一方、図1-(b)が示すようにΠ型素子のn形側端子がプラスとなるよう直流電流を流すと、上部電極と各熱電半導体の接合界面でペルチェ効果によって吸収された熱量は、各半導体内でホール、電子の移動とともに下方に運ばれ、この熱量に消費電力を加えた熱量が下部電極との接合界面で放出される。この結果、上部電極は、熱の吸収により冷却される。流す電流の向きを逆にすると、熱の流れも逆向きとなり、下部



(a) ゼーベック効果（発電）



(b) ペルチェ効果（冷却・加熱）

図1 熱電変換モジュールの動作原理

電極では吸熱が、上部電極では放熱がおこる。

pn 一对の II 型素子では、温度差が 100℃でも発生する起電力が 10 mV 程度と小さく使い勝手が悪いので、数百対を直列に接続したモジュールにして使用する。

3 熱電発電における熱電変換効率

熱電変換素子の熱電変換効率は、接続する負荷抵抗の大きさにより変化し、その最大変換効率 $\eta_{\max}$ は

$$\eta_{\max} = \frac{T_{hj} - T_{cj}}{T_{hj}} \frac{\sqrt{1 + ZT_j} - 1}{\sqrt{1 + ZT_j} + \frac{T_{cj}}{T_{hj}}}$$

$$T_j = \frac{T_{hj} + T_{cj}}{2}$$

で表される¹⁾。ここで T_{hj} 、 T_{cj} は、それぞれ高温側、低温側の接合部温度である。また、 Z は性能指数と呼ばれる材料特性から決まるパラメータで、 $Z = \alpha^2 \cdot \sigma / \kappa$ で表される (α : ゼーベック係数、 σ : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率)。なお、この最大変換効率 $\eta_{\max}$ は、負荷抵抗 R_L と素子内部抵抗 R_e の比が、 $R_L / R_e = \sqrt{1 + ZT_j}$ の時に得られる。性能指数 Z の単位は (1/K)、これに温度 T (K) を掛けた値を無次元性能指数 ZT と呼び、熱電材料の性能の指標となる。図2は低温側温度が 300K の時の、種々の ZT の時の温度と最大変換効率の関係を示す。 ZT が高いほど、また、温度差が大きいほど熱電変換効率は高くなる。例えば ZT が 1.0 の場合、高温側温度が 800K (温度差 500K) で、約 15% 程度の変換効率が得られることになる。

4 熱電材料の性能

すでに実用化されている熱電材料として、室温付近では Bi-Te 系、中温域では Pb-Te 系、高温域では Si-Ge 系があり、 ZT はいずれも最大 1.0 程度である。これらの熱電材料は 1960 年前後に開発されたものであり、しばらく、この性能を超える熱電材料が開発できなかったため、 ZT は 1 を超えられないという経験則が存在するのではないかとされた時期もあった。室温付近においては、未だ Bi-Te 系を超える性能を持つ材料は報告されていないが、中温域以上では 1990 年代半ば以降、図3が示すように ZT が 1 を超える熱電材料が次々と報告されている。主なものとしては、フィルドスクリッテルダイト ($R_x\text{CoSb}_3$)^{2,3)}、 β - Zn_4Sb_3 系⁴⁾、ハーフホイスラー系 (Hf-Ni-Sn)⁵⁾、クラスレート化合物 (Ba-Ga-Ge)⁶⁾、LAST (Ag-Sb-Pb-Te)⁷⁾ があり、また、熱電材料としては従来使えないと考えられていた金属酸化物においても、層状の Co 酸化物 (NaCo_2O_4)⁸⁾ や Ti-O 系⁹⁾ で高い性能指数が報告されるなど、現在でも非常に活発に材料開発が行われている。これらの新規材料のいずれが次期熱電材料の本

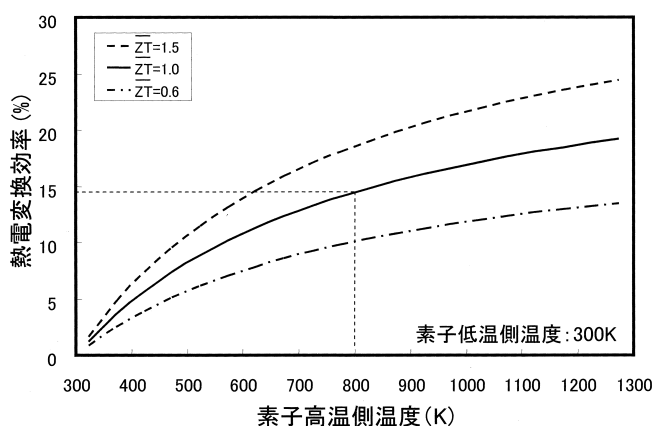
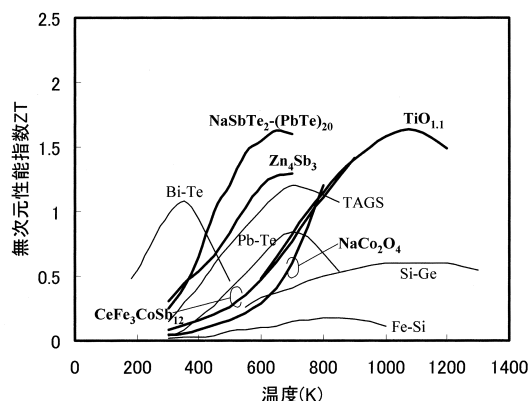


図2 熱電材料性能と変換効率

p型半導体の性能指数



n型半導体の性能指数

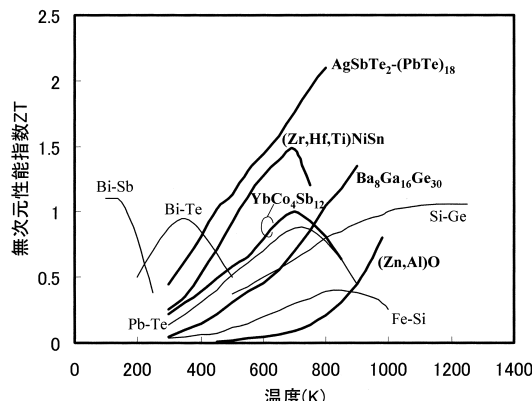


図3 熱電半導体の性能

命になるかはまだわからないが、性能だけではなく、コスト、高温での安定性、環境への優しさも考慮される必要がある。熱電変換素子として高い変換効率を得るためには、幅広い温度領域において高い性能指数であることが望ましいが、この図からわかるとおり、熱電材料の特性は温度依存性を持ち、性能の良い温度領域に限られる。このため、動作させる温度領域により、材料を選択する必要がある。もしくは、低温域用材料と高温域用材料を多段に組み合わせることで、素子各部分の ZT の平均値を増大させ、高効率な熱電変換を達成することも可能である。これを実現する手段としては、図4に示すように低温用モジュールと高温用モジュールを積み重ねた2階建て構造にする方法（カスケードモジュール）と低温用材料と高温用材料を接合して一つの素子にする方法（セグメントタイプ素子）がある。カスケードモジュールは、各段の素子の材料選択に自由度があり、素子断面積を各段で変えるなど設計にも自由度があるが、中間に存在する絶縁基板の熱抵抗が発電ロスを生む。一方、セグメントタイプには低温用材料と高温用材料の接合部に熱抵抗は存在しないが、異種材料の接合というプロセス上の難しさがあり、接触抵抗低減、拡散防止、膨張係数差の緩和が課題となる。

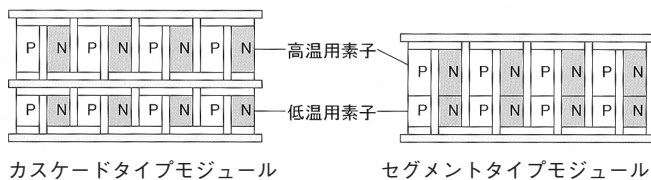
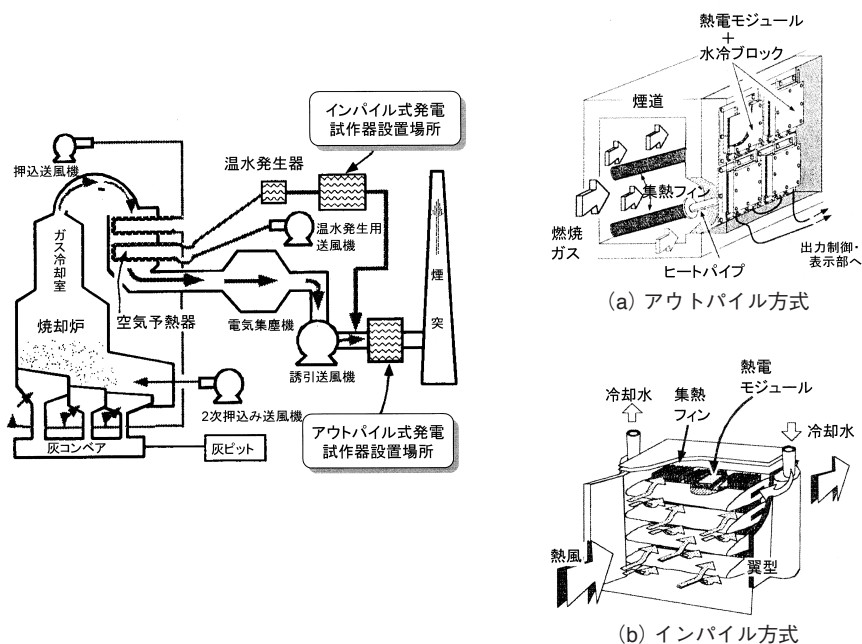


図4 多段式モジュール

5 熱電発電の実用例と検討例

熱電発電は熱電素子を多数組み合わせるため、発電規模の大小を問わず、また、熱源の種類に関係なく適用できる。例えば、化石燃料の燃焼熱、ラジオアイソトープ崩壊熱、海洋温度差、太陽熱、地熱、工場等の産業プロセスにおける排熱、自動車からの排熱などを利用することができる¹⁰⁾。また、駆動部がなく構造が単純なためメンテナンスフリーなシステムを作りやすいという特徴を持っている。現在は、惑星探査機用電源や、無線基地局用、パイプライン電触防止用電源といった僻地用の電源など、熱電発電の特徴が生かせる分野で数十～数百W規模の電源が実用化されている。また、まだ普及には至っていないものの、エネルギー問題の高まりなどから、ゴミ焼却炉や自動車からの排熱回収を目的とした熱電発電の実用化検討が色々と試みられている。ここでは、ゴミ焼却炉における焼却熱を利用した熱電発電システムの検討例¹¹⁾を紹介する。1996年から1998年にかけて文科省（当時の科技庁）が取り上げたもので、仙台西田中のごみ焼却場において実証試験が行われた。図5は焼却炉発電システムの概念図を、図5-(a)、-(b)は熱電発電システム部分の外観を示す。熱電変換モジュールを煙道内に設置する方式と、ヒートパイプにより集熱した熱を煙道外に設置したモジュールで発電する2方式が検討された。発電規模はともに500W級で、Bi-Te系の熱電素子を使用して250～270℃の排ガスからの熱電発電を試みている。熱を熱源から熱電変換素子まで運ぶ方法として、熱媒油を用いる方法も提案されているが¹²⁾、この場合は、ポンプを動かす電力が必要になるため、

図5 焼却炉発電システム概念図¹¹⁾

ヒートパイプ方式の方が、電力を使わずに効率良く外部に熱を運ぶという点で優れている。また、この研究開発からは、この温度領域であれば、現行のモジュールでも長期間の信頼性が確保できる見通しが得られている。

6 製鉄業への適用の可能性

製鉄所では、従来、省エネルギー対策を実施しており、各種排熱回収や工程の連続化等が進められてきた。しかし、一貫製鉄所における廃熱は図6に示した廃熱マップ¹³⁾の通り大量に存在する。わが国の粗鋼生産量が約1億tであるから年間の廃熱量は 1×10^{18} Jにも達し、これは、一次エネルギー供給量 2.2×10^{19} J/yearの約4%に相当する。また、他産業に比べて、エクセルギーが大きく利用価値の高い高温廃熱が多量に存在するのも特徴である。圧延工程等の下流プロセスも含めると、さらに多くの廃熱が未だに存在し、その形態も

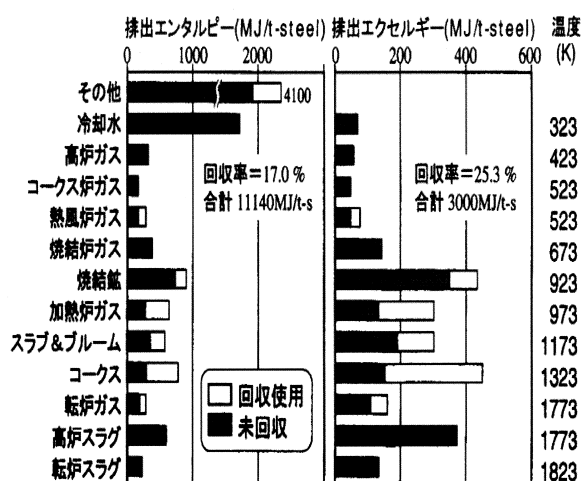


図6 製鉄所の廃熱マップ¹³⁾

ガスや固体、液体など多様である。これらの高温廃熱は、バッチ操作であるために変動が大きい、スラグや高温固体の熱交換が困難である等の要因により未回収のままになっている。ここでは、製鉄所における廃熱への熱電発電の適用性について考える。

(1) 排ガスからの熱電発電

ガス顕熱として存在する廃熱は、前記ゴミ焼却炉における熱電発電と類似のシステムで回収することが可能であると言える。製鉄業における熱電発電適用について実証試験を行った例はないが、その可能性についてNEDOの先導研究¹⁴⁾において検討された例を紹介する。ここでは、現存のシステムの大幅な変更が不要で、かつ、小規模、変動大等により既存の熱回収方法を適用するのが困難なものとして、製鋼用アーク炉の排ガスからの熱電発電をモデルケースとして取り上げ、概念設計、および、経済性について検討している。この検討例では、図7が示すように、アーク炉燃焼塔後部の水冷ダクト（ガス温度600～100℃）内に熱電発電装置を取り付けている。図8が示すように、ヒートパイプを水冷ダクトに挿入し、ヒートパイプの低温側に、熱電変換素子を取り付けて400℃の排ガスから約40kWの発電量を得る設計としている。このシステムでは、排ガスからの熱回収率は約7%、熱電変換効率は8%である。同報告書では、この他に化学プラントの加熱炉排ガスからの熱電発電も検討しており、485℃の排ガスから約70%の熱を回収した場合、熱電変換効率は5.5%になるとしている。熱回収率を上げると温度が低くなった排ガスからも熱を回収することになるため、システムの熱電変換効率は低下してしまう。このため、経済性を考えると、熱回収率を上げることは必ずしも得策ではないと言える。

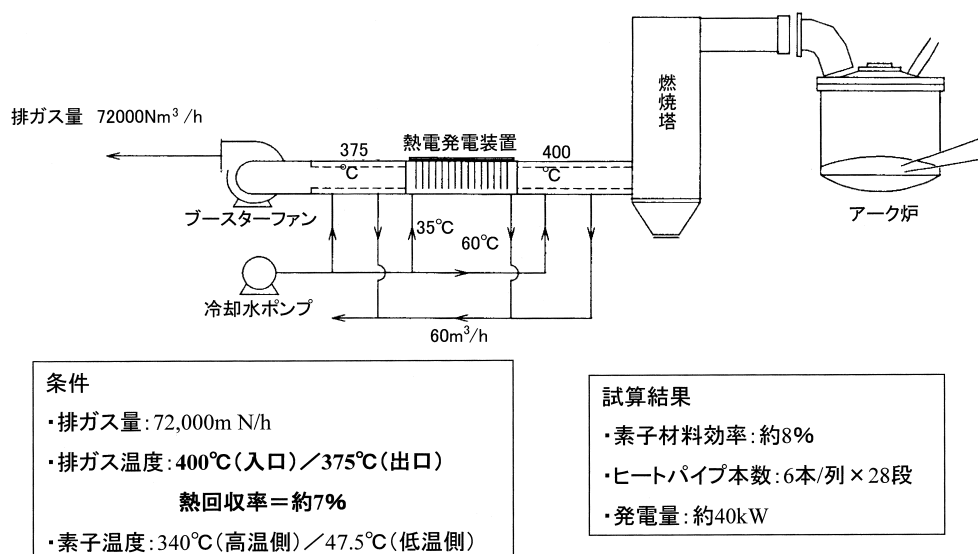


図7 製鋼用アーク炉直引ガスダクト 概念設計図¹⁴⁾

(2) 固体廃熱源からの熱電発電

製鉄所においては、排ガスのほかに、スラグや鋼片、成品等の固体顕熱が多く存在しているが、これらを廃熱源とした熱電発電は検討されていない。連続鋳造後の赤熱鋼片の放散熱などは、温度も高く発電を行うには良質な熱エネルギーであるが、移動している固体から集熱するのが難しいことが理由の一つであると思われる。高温熱源に非接触で熱電発電を行うのに、熱エネルギーを輻射熱として受け取る方法が提案されている¹⁵⁾。輻射エネルギーは温度の4乗に比例するため、低温ではほとんどエネルギーを受け取ることができないが、高温熱源からは相当のエネルギーを受け取ることが可能である、熱源とは非接触であるため、移動中の固体顕熱を回収することも容易である。輻射熱を利用した熱電発電の試算例を

図9に示した。この例では、熱電変換モジュールは、低温側Bi-Te系、高温側Co-Sb系のカスケードモジュールとし、高温廃熱源温度を1173K、低温側温度を300Kとした。試算の結果、Co-Sb素子の高温側温度は836K、Bi-Te素子の低温側温度は316Kで520Kの温度差をつけることができ、約11%の熱電変換効率を得られることがわかった。輻射伝熱であるため、熱源温度と熱電変換モジュールの間に340K程度の温度差がついてしまうが、高温の固体廃熱源から非接触で集熱する方法の一つとして有効であろう。

(3) 変動廃熱の恒温化による耐久性向上

熱電変換モジュールは通常数mmの厚みであり、発電を行う時には、その両面に数百℃の温度差が生じる。この温度差

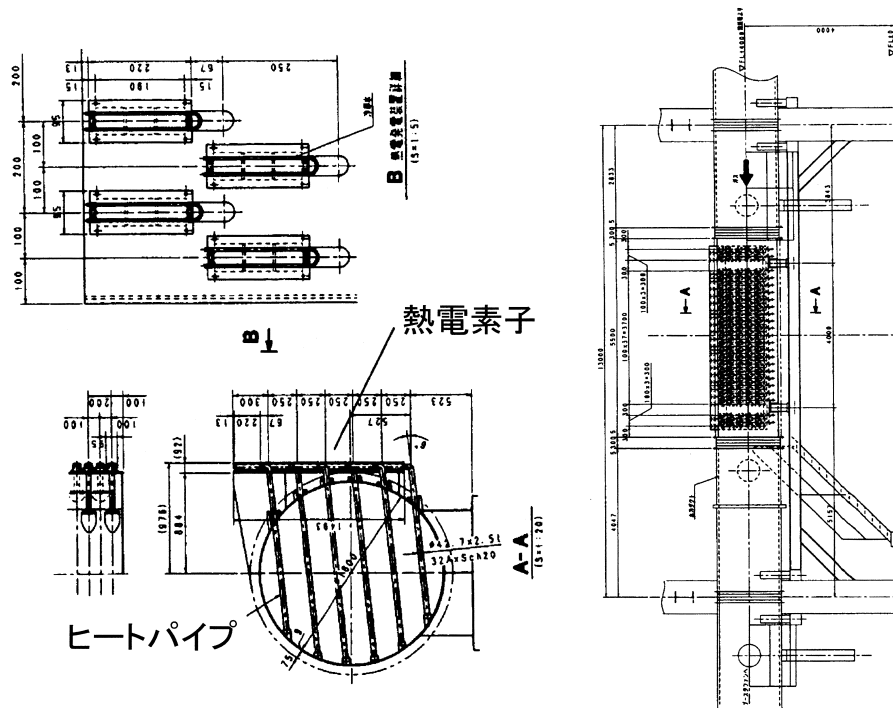


図8 電気炉直引ガス水冷ダクト熱電発電装置配置図¹⁴⁾

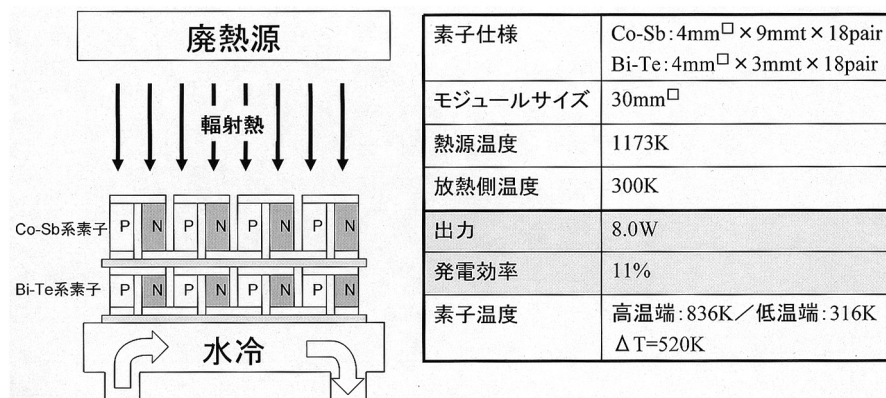


図9 輻射熱を利用した発電（試算例）

により、素子には大きな熱応力が生じるため、熱電変換モジュールでは、熱応力を緩和する対策が採られている。宇宙用の熱電発電電源が20年以上もメンテナンスフリーで稼働しているように、温度変動が少なければ相当の耐久性を持たせることが可能であるが、温度変動が大きい場合は、熱応力疲労により耐久性が低下する。製鉄所における未回収の廃熱の中には、バッチ稼働等により、温度が高く、かつ温度変動が大きいものがあり、ここに熱電発電を適用する場合は、温度変動を抑制することが熱電発電システムの信頼性上有効である。廃熱源と熱電変換モジュールの間に熱容量の大きな物質を挿入することで温度変動を抑えることが可能であり、その材料に適したものとして相変化物質 (PCM) がある^{16, 17)}。PCMは固液変態等の相変化時の潜熱を利用した蓄熱材料であるが、コンパクトで大きな熱を蓄えられるため、温度変動を抑える手法として大きな可能性を秘めている。

(4) 熱電発電の経済性

熱電発電は、従来、コストが高いことが欠点の一つとして挙げられている。しかし、これは普及が進んでいないが故にモジュールコストが下がらないという側面も持つ。図10は、大量生産によるコスト低減を米Hi-Z社が試算した結果¹⁸⁾であるが、年産200万モジュールの量産により、100円/W以下になるとされている。この試算結果を用いて、前述の製鋼用アーク炉排ガスからの熱電発電システムでは、ペイバックイヤー（資本回収年）は5.8年と試算されている¹⁴⁾。従来、熱電発電のコスト高は熱電モジュールのコスト高に拠るところが大きいと言われていたが、この試算では、全システムコストに占めるモジュールコストは4割程度である。熱電材料の性能向上もさることながら、熱交換器等の周辺設備の簡素化によるコスト低減も課題と言える。

7 おわりに

熱電発電の現状と製鉄業における廃熱回収にこれを適用する場合の可能性について説明してきたが、発電効率、コストという点においては、まだインパクトがある数字を世の中に示すことができないのが実情である。大規模発電には、まだ向かないが、小規模・分散的対応ができる特徴を生かして、温度、形態、規模ともに種々多様に存在する個々の廃熱に対して補完的な熱回収に寄与できる可能性がある。また、現在、第3の熱電ブームとも言われ新規材料開発も活発に行われている。材料性能の向上に伴い、よりその可能性が高まっていくことが期待できる。

参考文献

- 1) 上村欣一，西田勲夫：熱電半導体とその応用，日刊工業新聞社，(1988)，31.
- 2) B.C. Sales, D. Mandrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens and J.R. Tompson : Phys. Rev. B, 56(1997), 15081.
- 3) H. Anno, Y. Nagamoto, K. Ashida, E. Taniguchi, T. Koyanagi and K. Matsubara : Proc. 19th Int. Conf. on Thermoelectrics, (2000), 90.
- 4) T. Caillat, J.-P. Fleurial and A. Borshchevsky : Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1996), 151.
- 5) N. S. hutoh and S. Sakrada : Appl. Phys. Lett, 86 (2005), 082105.
- 6) A. Saramat, G. Svensson and A.E.C. Palmqvist : J. Appl. Phys, 99 (2006), 023708.
- 7) K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis and M.G. Kanatzidis : Science303 (2004), 818.

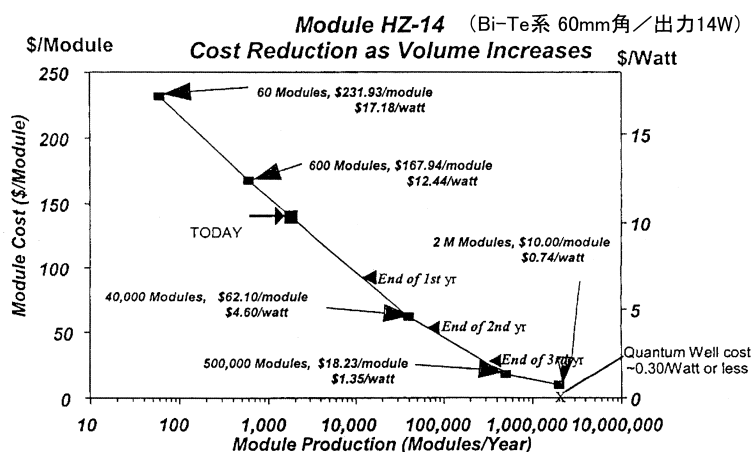


図10 熱電モジュールのコスト低減予測¹⁸⁾

- 8) I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura : Phys. Rev., B56 (1997), R12685.
- 9) N. Okinaka and T. Akiyama : Jpn. J. Appl. Phys., 45 (2006), 7009.
- 10) 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社, (1995)
- 11) 廃棄物焼却熱等の未利用エネルギーの有効活用に関する研究, 成果報告書, 科学技術庁科学技術政策局, (1998)
- 12) S. Kagawa, M. Sakamoto and N. Hirayama : Proc. 18th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1996), 321.
- 13) 秋山友宏, 八木順一郎: 鉄と鋼, 82 (1996), 177.
- 14) 高効率熱電変換素子開発先導研究, 平成12年度NEDO 委託業務成果報告書, 省エネルギーセンター, (2000)
- 15) T. Ota, C. Tokunaga and K. Fijita : Proc. 24th Int. Conf. on Thermoelectrics, (2005), 320.
- 16) N. Maruoka, K. Sato, J. Yagi and T. Akiyama : ISIJ Int., 42 (2002) 2, 215.
- 17) N. Maruoka and T. Akiyama : Energy31 (2006) , 1632.
- 18) J.C. Bass, R.J. Campana and N.B. Elsner : Proc. 10th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1991), 127.

(2007年2月5日受付)

ブックレビュー

九州大学COE大学改革 真のユーザーに向けて

丸山正明 著

2006年10月 日経BP社発行(Tel. 03-3238-7200)

A5判 256頁 定価2,000円(消費税込)

日本の大学は組織改革を確実に進めている——こう強く感じさせるのが、単行本「九州大学COE大学改革」だ。本書は、日本の有力大学・大学院が進める大学改革が日本の研究開発力を大幅に高める構造改革であることを具体的に伝える。

その代表例が日本を代表する研究大学である九州大学であるという。九大・大学院は、まず教育組織と研究組織を全学にわたって分離する組織改革を実施した。広くユーザーに目を向けた大学・大学院に変身するためである。

これまで一体組織だった教育・研究組織を、継続性を重視する教育組織と臨機応変を重視する研究組織に分離し、従来の大学院の「〇〇研究科」という名称を「〇〇研究院」に改めた。選択と集中によって大型研究開発に目標を定めたプロジェクト型を目指すためである。

例えば、九大・大学院はロボットプロジェクトを立ち上げる。ロボット分野の優れた研究人材を学内・学外から集め、プロジェクト型研究開発に取り組む。従来の九大はロボット分野では決して突出した存在ではなかった。しかし、これからはロボットの研究開発が重要との分析と判断によって、ロボットをコアとしたCOE(センター・オブ・エクセレンス)を組織する。梶山千里総長をはじめとする経営陣のトップダウンの決断による。こうした例は、従来の国立大学ではあり得なかった。日本の大学・大学院が国際的な競争力を持つための戦略である。

機械・材料分野では、日本の水素研究開発の中核拠点となる水素材料先端科学研究センターを設立する。同センターは、経済産業省傘下の独立行政法人産業技術総合研究所の1センターとして九大伊都キャンパス内に設立されたものであるが、九大・大学院の水素に関する研究開発力を見込んでのことである。水素研究開発のCOE拠点であることが、予算や研究人材、関連組織をさらに呼び込み、一層優れたCOE拠点に成長する典型例である。

日本の大学・大学院の実力が問われている現在、大学の基盤研究の優れた成果を産業界(企業)に是非的確に示してほしい。これによって日本の技術開発力が一層強化されることを期待する。

(JFEスチール(株)専務執行役員 スチール研究所長 影近 博)