



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                           |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | 鉄鋼排熱利用型熱電発電システムの可能性調査 [論文内容及び審査の要旨]                                                                                       |
| Author(s)           | 大矢, 麻美                                                                                                                    |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                     |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                    |
| Dissertation Number | 甲第11563号                                                                                                                  |
| Issue Date          | 2014-09-25                                                                                                                |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/57493">https://hdl.handle.net/2115/57493</a>                                         |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/">https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/</a> |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                           |
| File Information    | Oya_Asami_review.pdf, 審査の要旨                                                                                               |



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称    博士 (工学)                      氏名    大矢 麻美

審査担当者    主   査   教   授    秋山 友宏  
                  副   査   教   授    鈴木 亮輔  
                  副   査   教   授    松浦 清隆  
                  副   査   教   授    松藤 敏彦

## 学位論文題名

### 鉄鋼排熱利用型熱電発電システムの可能性調査

(Feasibility Study of Thermoelectric Generation System Using Exhaust Heat from Steel Industry)

現在工業プロセスでは投入エネルギーの 50% 以上が排熱となり、その回収は水蒸気を発生させてタービンを回し電気を得る水蒸気発生法が主流である。しかしながらこの方法では回収しきれない放射による排熱が多く存在する。熱電素子は熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換可能で、物質に温度差を与えることで電圧差を生じさせるゼーベック効果を利用して発電するエネルギー変換材料である。熱電素子を利用した発電、すなわち熱電発電は、その場では温室効果ガスを一切排出せずに発電が可能であり、作動部がないので騒音の問題もなく、メンテナンス・フリーなどの利点がある。しかし現行の熱電発電システムは、1) 素子製造時の粉末合成法や焼結プロセスがエクセルギー多消費であること、2) 高温排熱回収用酸化物熱電素子の性能指数が依然低いことが問題である。3) 性能向上のために熱電素子には希少金属が多使用されており、熱電発電ユニットを製造する過程で投入されるエネルギーや資源、排出される環境負荷が不明であり実用化を妨げている。

そこで本研究では 1) 燃焼合成 (CS) 法による  $SrTiO_3$  系熱電素子の省エクセルギー的製造法の開発 (第二章)、2)  $Fe_2VAl$  系熱電素子のテルミット合成法の熱力学的解析 (第三章)、および 3) LCA による熱電発電システムの環境影響 (第四章) を調査した。

第一章では、本研究の背景および目的を述べた。

第二章では、 $SrTiO_3$  系熱電素子の省エクセルギー的製造法の開発について述べた。 $SrTiO_3$  は実用化が期待される有望な熱電素子であるが、その製造時に時間とエクセルギーを多消費する問題がある。そこで本研究では、CS 法による製造法を提案した。CS 法では原料混合粉末の一端を加熱することにより発熱的化学反应を生起し、目的の生成物を得る材料合成法である。CS と放電プラズマ焼結 (SPS) を組み合わせた CS-SPS 法を提案し、SPS 焼結条件が La をドーピングした  $SrTiO_3$  の熱電特性に及ぼす影響調査を目的として、焼結温度、および焼結時間を最適化した。実験では  $SrCO_3$ 、 $Ti$ 、 $TiO_2$  および  $La_2O_3$  を原料とし、酸化剤として  $NaClO_4$  を混合し、不活性雰囲気中で着火し  $Sr_{0.92}La_{0.08}TiO_3$  を合成した。その後粉碎した  $Sr_{0.92}La_{0.08}TiO_3$  粉末を用いて、焼結温度と焼結時間を変えて SPS を実施し、熱電特性を評価した。結果として、焼結温度が高く、焼結時間が長いほど組織中に酸素欠損が生じキャリア電子密度が増大し、導電率が増大し、ゼーベック係数の絶対値が減少した。また、焼結温度が高いほど、また、焼結時間が長いほど結晶粒が粗大化するため粒界でのフォノン散乱の影響が低減し、その結果熱伝導率が増大した。導電率増大が性能向上に有効だった一方で、ゼーベック係数の絶対値減少と熱伝導率増大が性能低減に働いた結果、焼結

温度 1573K、焼結時間 5 分の時に性能指数 ZT 値が最大化し、温度 1045K では 0.37 となった。

第三章では、 $Fe_2VAl$  系熱電素子のテルミット合成法の熱力学的解析について述べた。 $BiTe$  系熱電素子は低温域の排熱回収に有効であるが、Bi は希少かつ高価であり、Te は人体に有毒という問題がある。そこで、同じ温度域で高い出力を示す  $Fe_2VAl$  に着目した。Fe、Al は共にクラーク数が 10 以下であり、資源が豊富でそのため安価である。また、製造法として V 製錬で用いられている Al の還元熱を利用した CS 法の一つであるテルミット反応を活用することで、酸化物原料が使用可能で、原料コストの削減が期待できる。そこで、テルミット反応を用いた  $Fe_2VAl$  熱電素子の新規製造法の確立を目的として、テルミット反応による  $Fe_2VAl$  熱電素子製造法を熱力学的に解析した。そこでは評価法としてプロセスのエンタルピー変化量  $\Delta H$  とエクセルギー変化量  $\Delta \epsilon$  に着目する熱力学コンパスを採用した。この方法では  $(\Delta H, \Delta \epsilon)$  を 2 次元座標軸上にプロットすることにより、図解的にベクトル表記できる利点がある。アーク溶解法を従来法とし、目的の  $Fe_2VAl$  を 1mol 得る際の理論最小エクセルギー損失量を算出した。結果として、提案法を用いることにより、化学物質が本来持っている化学エネルギーと反応熱を有効活用することで、本プロセスシステムにおけるエクセルギー損失量を約 30% 削減できること明らかにした。

第四章では、LCA による熱電発電システムの環境影響評価について体系的に述べた。商用化されている熱電素子には鉛製錬や銅製錬から副産する Bi や Te が多用され、素材製造段階で多量の投入エネルギーや  $CO_2$  排出が予測されるが、これまでにライフサイクル全体を通して環境負荷を定量的に整理、評価した事例はない。そこで、製鉄所内連続鑄造設備の水平部からの輻射熱回収を目的とした熱電発電システムの環境影響を評価した。すなわち、1) 資源の採掘段階、2) 熱電発電モジュールを構成する部品および周辺機器 ( 受熱板、水冷板、配管、ポンプ、パワーコンディショナー、架台 ) を構成する素材の製造段階、3) 加工段階、4) システムの使用 ( 発電 ) 段階、5) 主原料、中間生成物の輸送段階、6) メンテナンスおよび 7) リサイクルまでをシステム境界とし解析対象とした。 $BiTe$  系素子、 $SrTiO_3$  系素子および  $Fe_2VAl$  系素子について解析した結果、 $BiTe$  系素子の素子製造段階の地球温暖化と資源消費への負荷が最も大きいと判明した。解析では主として、エネルギー投入量および温室効果ガス排出量のペイバックイヤーに関して定量的に評価した。

第五章では、本論文の研究成果を総括した。

本研究は鉄鋼排熱回収法として熱電素子に着目し、1) 燃焼合成と放電プラズマ焼結を組み合わせた CS-SPS 法による省エクセルギー的  $SrTiO_3$  系素子製造法の開発、2) 既存の V 製錬法を応用した  $Fe_2VAl$  系素子のテルミット合成法の提案、および 3) LCA を用いた熱電発電システムの環境影響を体系的に調査し、鉄鋼排熱利用型熱電発電システムの実用化の可能性を材料工学、反応工学およびプロセスシステム工学の観点から明らかにした。よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。