

北海道工業開発試験所報告

REPORTS OF THE GOVERNMENT INDUSTRIAL
DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

第54号

平成4年3月

目次

The Effect of Minor Elements on Exothermic Fusion Reaction
to Form a Ti-Ni Intermetallic Compound (1)
Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa and Yoshinobu Ueda

循環流動層技術の実用化と循環流動層石炭燃焼技術の現状 (9)
平間 利昌

$Tb^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ 励起エネルギー伝達の非線形解析 (25)
外岡 和彦

工業技術院

北海道工業開発試験所

The Effect of Minor Elements on Exothermic Fusion Reaction to Form a Ti-Ni Intermetallic Compound

Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa and Yoshinobu Ueda

A Ni-Ti intermetallic compound has been obtained easily by exothermic fusion reaction under the adequate condition of rapid heating under low pressure, although the heating temperature does not reach the eutectic point for a Ti-Ni alloy. The exothermic fusion reaction of a Ni-Ti powder compact happened accompanying the reaction of minor elements with each other, which Ti powder contains : Na, Mg, Cl, O, H. B and Si added to a Ni-Ti powder compact trigger a more active exothermic reaction than the minor elements which are included in raw Ti particles. The ignition of the reaction by the contained or added elements affected the temperature and the reaction time when the self-exothermic reaction of a Ni-Ti compact started rapidly.

1. Introduction

In the previous reports^(1 ~ 4), the Ni-Ti intermetallic compound was formed by exothermic fusion reaction accompanied by a great amount of heat, in a very short period, when the Ni-Ti compact was heated rapidly in vacuum. In this case, just when the compact melted to form an alloy, gases released from the compact and then impurities in the alloy dissipated.

The adequate reaction conditions were a heating rate faster than 35°C/min, pressure lower than 10^{-3} Pa, and blended powder with a mixing ratio of Ti and Ni powder between 52 : 48 and 44 : 56. Moreover, it was found that minor elements of Na, Cl, O and H were contained in the commercial Ti powder.

In this report, exothermic fusion reaction caused effectively by some minor elements is investigated, and it is shown that the addition of other elements to the Ni-Ti compact such as B and Si can control the conditions necessary to ignite the reaction.

2. Experimental Method

2-1. Sample

The sample powders used in the experiment were commercial nickel, three kinds of titanium, boron, and silicon powder, having the chemical compositions and average sizes shown in Table 1.

Table 1 Chemical composition of metal powders.

Powder	Composition (wt%)										Diameter (μm)	
	Al	Cr	Fe	Si	Ca	Mn	Ti	Ni	B	C		
Ti	1	0.007	0.005	0.01	0.003	0.01	—	99.9	—	—	—	150>
	2	—	—	—	—	—	—	99.9	—	—	—	55>
	3	0.02	0.005	0.01	0.003	—	0.001	99.9	—	—	—	44>
Ni	—	—	0.01	—	—	—	—	Bal,	—	0.03 ~0.08	—	2.2
Si	—	—	—	99.99	—	—	—	—	—	—	—	44>
B	—	—	—	—	—	—	—	—	99	—	—	40>

2-2. Analysis of the minor elements in the Ti powder

The minor elements in the Ti powder were analyzed by atomic absorption analysis of Na and Mg, the silver nitrate titration method for Cl, and the rapid automatic gas analysis⁽⁵⁾ method for O and H shown in Table 2.

2-3. Preparation of the compacts

Powder mixtures were prepared by mixing Ti powder 50 atomic % Ni powder and 14 atomic % B powder or 9.5 atomic percent Si powder. These compacts were prepared by a pressing at 3 t/cm².

2-4. Heating

While the powder compact was heated at a rate of 40°C/min under low pressure, the temperature change of the compact and the pressure change in the furnace were measured simultaneously.

3. Experimental Results

3-1. Effect of minor elements in Ti powder on exothermic fusion reaction

Figure 1 (a, b, c) shows the changes in temperature and pressure for the compacts which were blended using different Ti powders. Both the highest peaks of temperature and pressure in (b : sample (2)) and (c : sample (3)) show a faster starting time and a lower temperature than those in (a : sample (1)). As reported previously⁽⁴⁾, exothermic fusion reaction happened at the highest peak of temperature or pressure. From these results, it was recognized that each of the compacts, containing different kinds and contents of the minor elements in the three kinds of Ti powder shown in Table 2. is affected by these minor elements in its starting time and temperature for the reaction.

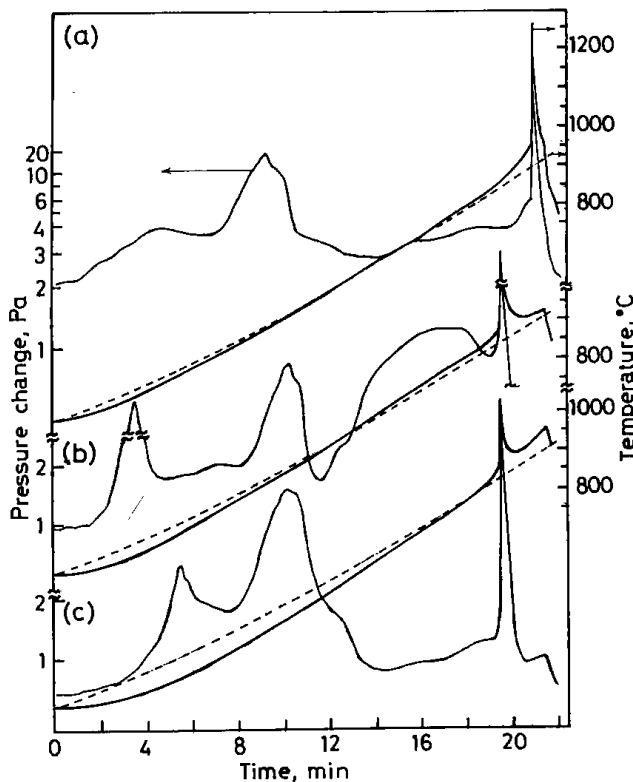


Fig.1 Change of temperature and pressure of compacts blended with different Ti powders ; (a) sample 1 : Maker A (150 μm), (b) sample 2 : Maker B (55 μm), (c) sample 3 : Maker A (44 μm).

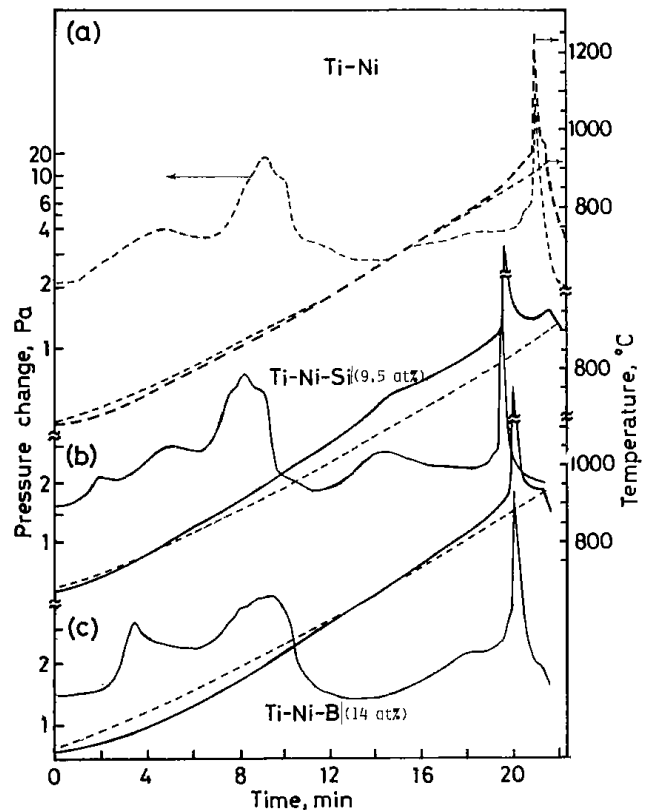


Fig. 2 Change of temperature and pressure of Ni-Ti compacts added other elements ; (a) Ti-Ni (1 : 1), (b) Ti-Ni-Si (9.5 at %), (c) Ti-Ni-B (14 at %)

3-2. Effect of the elements added to Ni-Ti compacts on exothermic fusion reaction

The temperature and pressure changes for the Ni-Ti compacts with Si or B added are shown in Fig. 2 (b) and (c), respectively. Both the highest peaks of temperature and pressure shifted to a lower temperature and a shorter time than these same peaks for a Ni-Ti blended powder without additives, as shown in Fig. 2(a). The effect of additives in the Ni-Ti compacts on the reaction are recognized in these results.

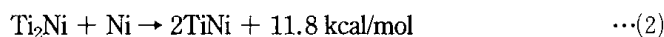
Photo. 1 (a, b, c) shows cross sections of non-additive, Si-added, and B-added samples, respectively. Although there was found to be a homogeneous matrix of Ti-Ni phase in Photo. 1(a), the Si-added sample showed eutectic structure around grain boundary in Photo. 1(b), and the B-added sample showed many dispersed fine particles in Photo. 1(c); black particles are Ti-B, white matrices Ti-Ni.

4. Discussion

4-1. Exothermic fusion reaction of Ni-Ti compacts

Fig. 3 shows a model of the reaction process, assuming that the exothermic fusion reaction between Ti and Ni particles happens in the three stages of the liquid formation process explained in the previous report⁽⁴⁾.

It is assumed that all steps of liquid solutions of the exothermic reaction propagated rapidly because Ti and Ni diffused homogenously in liquid solutions for short time. Based on the phase diagram of the Ni-Ti system in Fig. 4(b), the exothermic reaction process could be divided into the three stages shown in equations (1), (2) and (3).



The heat released from each reaction was calculated based on equations (1), (2) and (3). Curve "A" in Fig. 4 shows the temperature for the exothermic reactions with rapid heating to 820°C (curve "D") outside the compact. Curve "B" indicates sample temperatures when the latent heat of fusion was absorbed at a temperature of curve "A". Curve "C" shows temperatures which were measured by direct contact of a thermocouple with the sample. The numbers in Fig. 4 indicate each of the reactions based on every stage of the exothermic reactions. Exothermic temperature (ΔT) was calculated by using the amount of heat (ΔH) in the reaction and the specific heat (C_p) of each element, according to the following equation: $C_p \Delta T = \Delta H \dots(4)$

Table 2 Chemical composition of minor elements in Ti powders.

Sample No.	Minor elements in Ti (ppm)				
	Na	Mg	Cl	O ₂	H ₂
1. Maker A (150 μm >)	17	80	149	1280	109
2. Maker B (55 μm >)	596	13	255	1610	684
3. Maker A (44 μm >)	19	30	227	1400	83

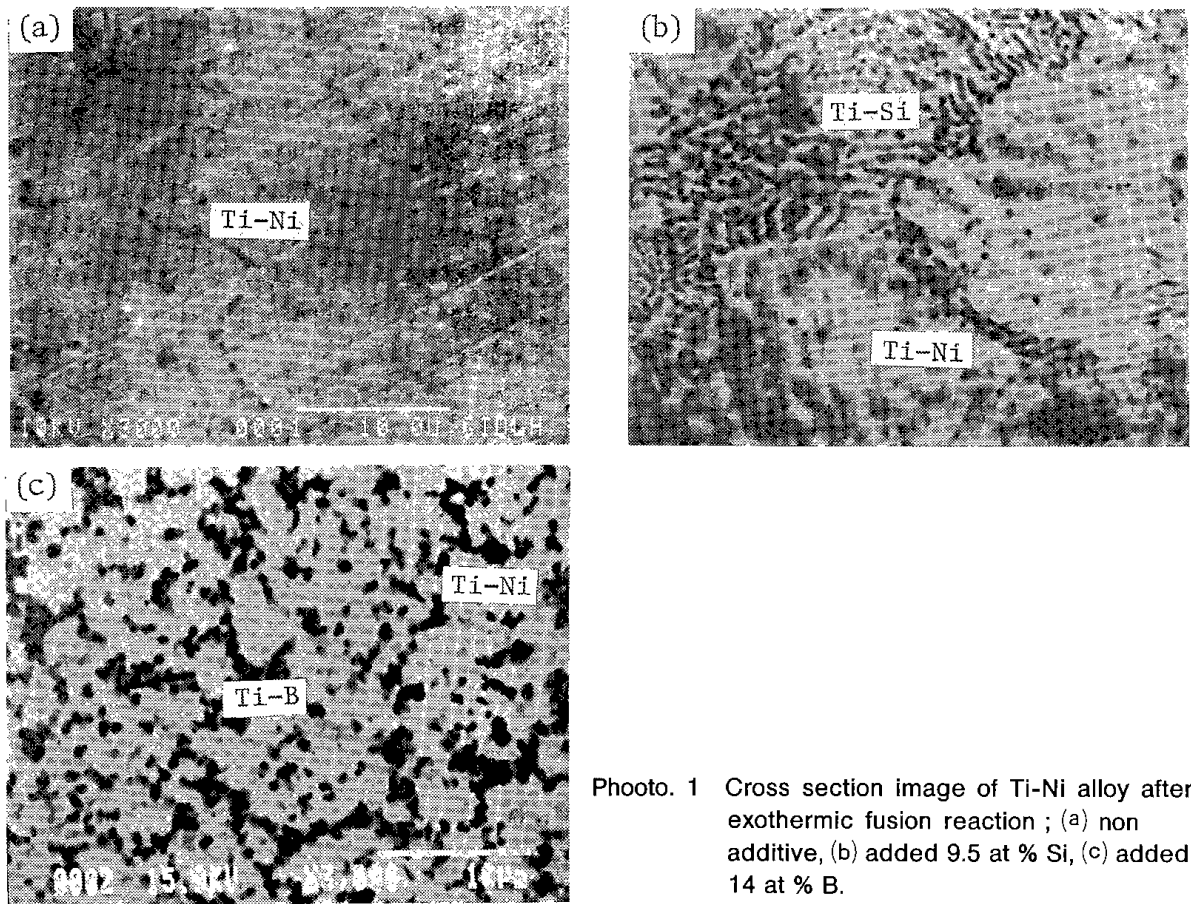


Photo. 1 Cross section image of Ti-Ni alloy after exothermic fusion reaction ; (a) non additive, (b) added 9.5 at % Si, (c) added 14 at % B.

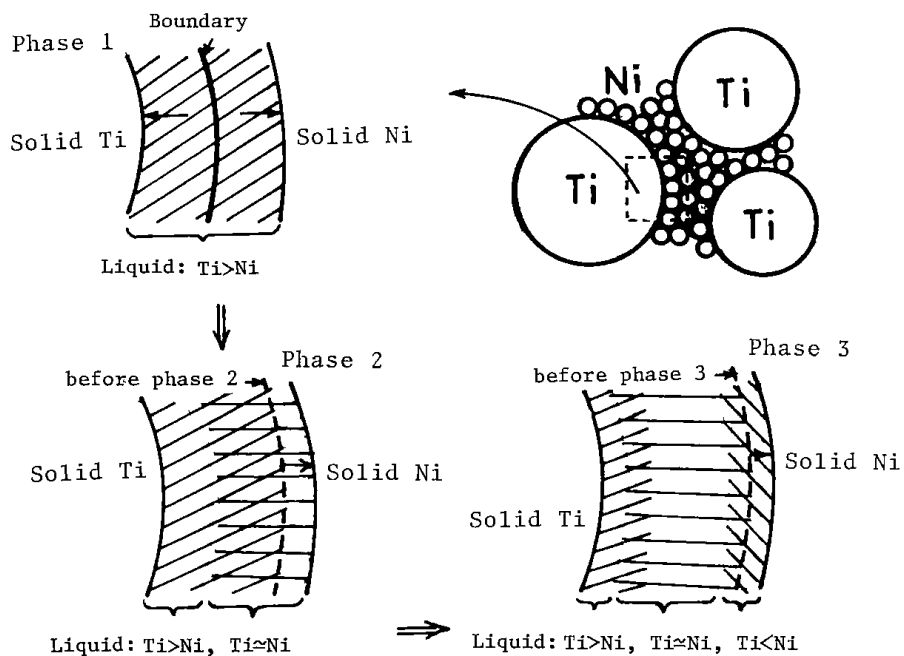


Fig. 3 Three phase steps of liquid appeared in contact zone of Ti and Ni particles.

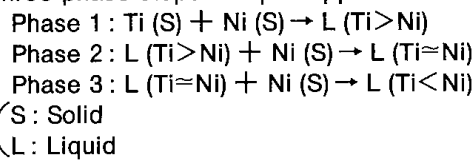


Table 3 shows the specific heat and the latent heat of fusion for each element used in the experiment. Temperature curve "A", calculated by using equation (1), is higher than curve "B". This means that it was necessary to consume a greater of latent heat in the range where the liquid solution of Ti and Ni increased, as shown in the phase diagram of Fig. 4 (b). The sample temperature became lower because the fusion reaction heat was compensated by the latent heat. This figure also makes obvious that the Ni-Ti compact could be fused by the reaction when the mixing ratio was in the range of atomic ratios between 48 : 52 and 56 : 44.

4-2. Effect of minor elements in Ti powder on exothermic heat

The phenomenon of the reaction actually happening at about 820°C with rapid heating in a vacuum, though equation (1) showed the exothermic reaction happening at above 950°C, was investigated as follows.

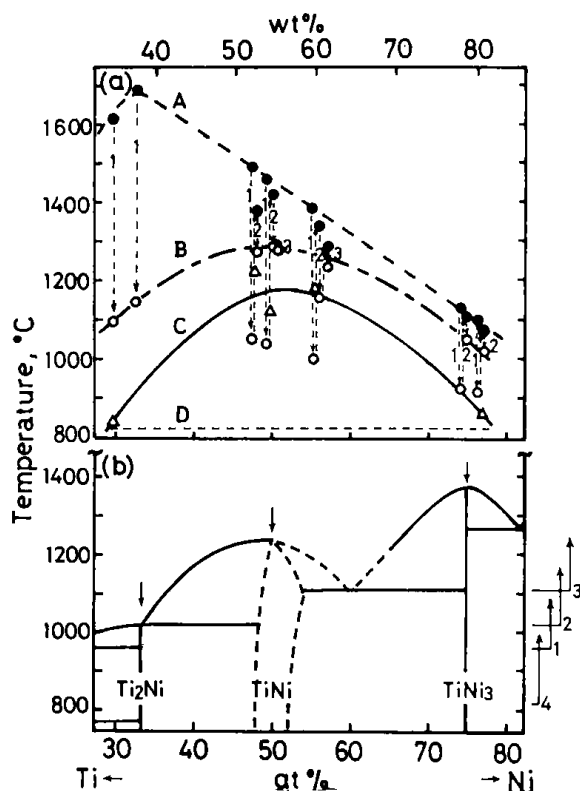


Fig. 4 Relation between composition diagram (b) and calculation (A, B) or measured (C, D) temperatures (a). (A-solid circle : calculated from exothermic reaction, B-empty circle : reduced A by fusing with latent heat, C-delta : measured specimens, D : heated quickly in vacuum furnace, 1~4 : steps of exothermic reaction)

Table 3 Specific heat and latent heat of fusion

Element	Ti	Ni	NaCl	Na ₂ O	MgCl ₂	MgO
Specific heat (cal/g.deg)	0.148	0.142	0.255	0.482	0.211	0.321
Latent heat of fusion (cal.g)	93.9	69.8	-	-	-	-

It was found that all the elements ; Cl, Na, Mg, H and O were present in Ti powder and that they were on the order of 100 ppm, as shown in table 2. Some elements were residual in Ti powder during the manufacturing process, as reported in the previous paper⁽¹⁾. It was considered that these minor elements triggered effectively the exothermic fusion reaction. For example, when either Na or Mg in Ti powder begin to react with the Cl of the Ti-Cl compound located on the surface of the Ti particle, the heat released is as shown in equations (5) or (7) ; also, either Na or Mg could release heat by an oxidizing reaction with oxygen in the compact as shown in equation (6) or (8).

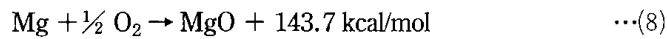
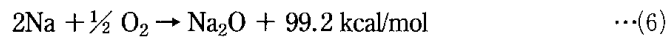
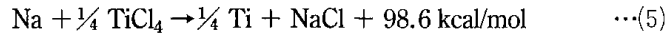


Fig. 5 shows the three steps in the reaction between Na and Cl or O on the surface, with contact of Ti and Ni particles. When Na and Cl or O in a Ni-Ti compact were heated rapidly at low pressure, they reacted on the surface, contacting Ti and Ni particles (first step). The surfaces of both the Ni and Ti particles began to get hot with the release of heat and activation of the contact zone (second step). The released heat accelerated the exothermic reaction as shown in equation (1) ; a liquid solution (Ti₂Ni) was formed in the contact zone of Ti and Ni particles (third step).

The depth from the surface of both Ti and Ni particles fusion to begin the exothermic reaction from which the Ni-Ti compact wholly propagates, as shown in equation (1), in a model Ni-Ti compact (50%Ni and 50%Ti ; 2.5g) containing minor elements was estimated. If it is assumed that the depth from the surface of a Ti particle (55 μm diameter) in contact with Ni particles was X, then the depth from the surface of a Ni half-particle (2.2 μm diameter) would be 0.37X. This is explained by the fact that both depths from the surface of Ti and Ni particles were calculated by a volume ratio of Ti : Ni = 3 : 1, when the liquid solution of 2Ti + Ni firstly formed in the contact region of both particles as shown at phase 1 in Fig. 3 and at (1) step in Fig. 4.

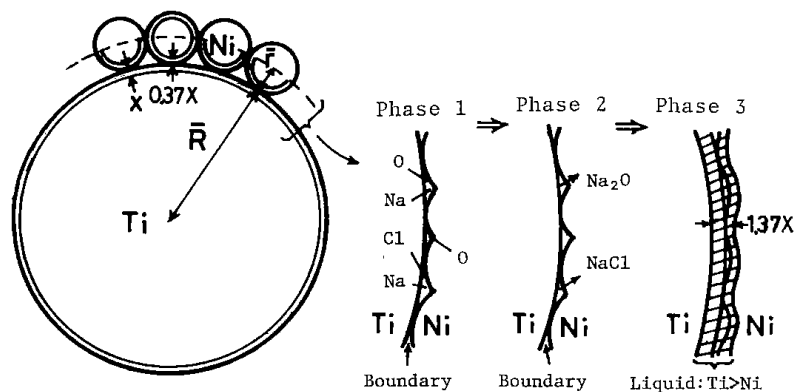


Fig. 5 Surface layer size for self-exothermic fusion reaction happen with interacting Na and Cl or O.

Phase 1 : Concentration of Na, Cl and O on surface of Ti and Ni particles.

Phase 2 : Forming with exothermic reaction into Na₂O and NaCl.

Phase 3 : Liquid (Ti>Ni) appeared firstly in contact zone of Ti and Ni particles by phase 2 process before starting exothermic fused reaction between Ti and Ni.

(\bar{R} , \bar{r} : radius of Ti and Ni, x : effective thickness for beginning self-exothermic fusion reaction)

Table 4 shows the values of the elevating temperatures which were calculated by using equations (5) and (6), and the values of the contents of Na, Cl and O as shown in Table 2. When X is 0.3 μ m, the temperature on the surface of the Ti and Ni particles reaches a temperature 221°C higher than the heating temperature of 820°C by releasing the heat from the exothermic reaction of the minor elements.

Table 5 presents every values which compared with elevating temperatures were calculated by use of exothermic reaction equations of minor element ; Na, Mg, Cl, O, when the X is 0.1 μ m. It was found that sample (2) of Ti powder contained the amount of Na required for the most effective exothermic reaction, more than samples (1) and (3), which contained Mg by analysis. This finding agreed with the experimental results shown in Fig. 1.

5. Conclusion

The effect of the minor elements contained in or added to Ti powder, which reacted with one another when heat was applied rapidly under low pressure, thereby causing a release of heat on the exothermic fusion reaction of a Ni-Ti powder compact was investigated.

Table 4 Calculated thickness and quantity of surface layer of Ti and Ni particles for exothermic reaction and elevating temperature.

Surface layer thickness		Ti layer, Ni layer		Elevating temp. (°C)		Reached temp. (°C)
Ti (μ m), Ni (μ m)		(g)	(g)	NaCl,	Na ₂ O	
0.1	0.037	0.0108	0.0068	305	371	1496
0.2	0.074	0.0270	0.0122	136	172	1128
0.3	0.111	0.0377	0.0176	97	124	1041

Table 5 Calculated temperature at surface layer of Ti and Ni particles by exothermic reaction of minor elements.

Sample No.	Elevating temp(°C)				Total temp.(°C), Reached temp.(°C)	
	(1) NaCl,	(2) Na ₂ O,	(3) MgCl ₂ ,	(4) MgO		
1	33	—	119	96	248	1064
2	305	371	—	—	676	1496
3	39	—	84	or (84)	123	943

{ Ti layer : 0.1 μ m
 { Ni layer : 0.037 μ m

The results obtained are summarized as follows.

- (1) It was shown by the calculation of the heat released from the reaction that the exothermic fusion reaction of a Ni-Ti powder compact quickly formed a liquid solution in three steps, and that a Ti-Ni alloy (50%Ti and 50%Ni) became solid-state, homogeneous Ti-Ni when adequate heat was applied.
- (2) It was confirmed quantitatively that the exothermic fusion reaction of a Ni-Ti powder compact happened in effect in the minor elements ; Na, Mg, Cl, H and O which were residual in Ti powder during the manufacturing process.
- (3) It was shown that this exothermic fusion reaction of a Ni-Ti powder compact was accelerated in effect by the added elements which released the heat during the reaction, and that other phase of the compound divided in fine particles which were dispersed in Ti-Ni matrices of the product.

References

- 1) Y. Suzuki : "Exothermic Fusion Reaction of an Intermetallic Compound and Development of New Materials", Symposium of the GIDLH, (October 5, 1990), p. 1-9.
- 2) Y. Suzuki, E. Hiroki, H. Kubota, K. Shimokawa and H. Unuma : "On Melting of Ni-Ti Powder Compact by Exothermic Formation Reaction of Intermetallic Compound", J. Japan Soc. Powder Met., 1988, vol. 35, p. 731.
- 3) Y. Suzuki, K. Shimokawa and H. Unoma ; "Condition of Exothermic Fusion Reaction into Ti-Ni alloy and Its Mechanical Properties", J. Japan Soc. Powder Met., 1989, vol. 36, p. 707.
- 4) Y. Suzuki, K. Shimokawa, H. Unuma and Y. Ueda : "Mechanism of Fusing of Ni-Ti Powder Compact by Self-Exothermic Reaction", J. Japan Soc. Powder Met., 1990, vol. 37, p. 433.
- 5) Y. Suzuki, K. Shimokawa, H. Unuma and Y. Ueda : "Formation of Ti-Ni Intermetallic Compound by Exothermic Fusion Reaction", Report of The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 1991. No. 51, P. 55.

循環流動層技術の実用化と循環流動層石炭燃焼技術の現状*

平間 利昌

1. はじめに

広い意味での循環流動層には、K-Kプロセス¹⁾のように複数の気泡型流動層間をたすき掛けの移送管で結び、その移送管を通して粒子が循環するタイプ²⁾ (2塔循環型)、および気泡流動層の内部あるいはスプラッシング・ゾーンに粒子の動きを規制する案内板などを設け、さらにガス空塔速度を意識的に不均一化することによって粒子の内部循環を行うタイプ^{3,4)} (内部循環型)と、粒子の終末速度以上のガス速度での高速操作を前提にした外部循環型のものがある。ここでは前2者を除いた高速操作の循環流動層を対象にする。

粒子の外部循環を前提にした高ガス速度での流動操作の概念は、1930年代にスタンダード・オイル社が取得した特許に始まる。そして、同社が1942年に稼動したアップ・フロー型のFCC (流動接触分解) プロセス1号機がこの概念を応用した最初の実用プラントといわれる⁵⁻⁸⁾。その後、南アフリカのサソール (Sasol) 社がフィッシャー・トロプシュ合成に用いたSynthol反応器 (1955年、ケログ社の開発) を経て、近年のライザー型FCCプロセス (残油の流動接触分解プロセスを含む) へと、循環流動層 (以下、CFBと呼ぶ) の歴史はまず石油化学工業を中心に築かれて来た。一方、1960年末から1970年代の初頭にかけてドイツのルルギ (Lurgi) 社とVAW社が共同開発したAl(OH)₃の焼成プロセス⁹⁾がその後の石油化学工業以外の分野へのCFB実用化のさきがけとなった。少し遅れて1979年にフィンランドのアールストローム (Ahlstrom) 社がCFB

方式による泥炭の燃焼装置 (CFBC)、引き続きルルギ社が石炭のCFBCを実用化した。これを契機にして、世界的にCFBC実用化の機運が高まり、現在、CFBCは新設石炭ボイラーの主流を占めるようになっている。また、最近のCFBへの関心や研究もこのCFBCの発展に触発されて進められているといえる。

本総説では、CFBが現在どのような分野で実用化され、またどのような新しい分野への開発研究が行われているかをまず概観する。さらに、石炭ボイラー用のCFBCの特徴や機能などについて詳しく解説する。

2. 循環流動層の実用例と開発研究

最初にCFBの一般的な特徴について考えてみる。特長点としては次のような事項があげられる。

- (1) 気泡流動層の数倍～10倍程度のガス速度で操作するので、反応器断面積当たりのガスの処理能力が大きくなる。
- (2) 気泡が消失し、ガス相と粒子相の境界が入り乱れた流れの状態になるので、気・固の接触状態が極めて良くなる。反応器内の粒子濃度はガス速度と粒子循環速度を変えることによって広い範囲で制御できる。粒子の一部は群 (クラスター) として輸送され、壁面に下降流が形成されるので粒子とガス間の平均スリップ速度が、最大では粒子の終端速度の数十倍にも達する。
- (3) 流れの乱れと粒子の動きが激しく、底部では水平方向の拡散も速いので、大型装置でも粒子供給口数を少なくできる。また、不規則形状の粒子や多成分系粒子、付着性粒子などにも対応できる。
- (4) サイクロンの分離限界径以上であれば、微粉

*本総説は第5回流動層技術コース (1991年8月22～23日、於北開試) テキストに掲載されたものの再録である。

粒子を繰り返し還流することによって反応器内での滞留時間を長くする効果が期待できる。

一方、短所としては、

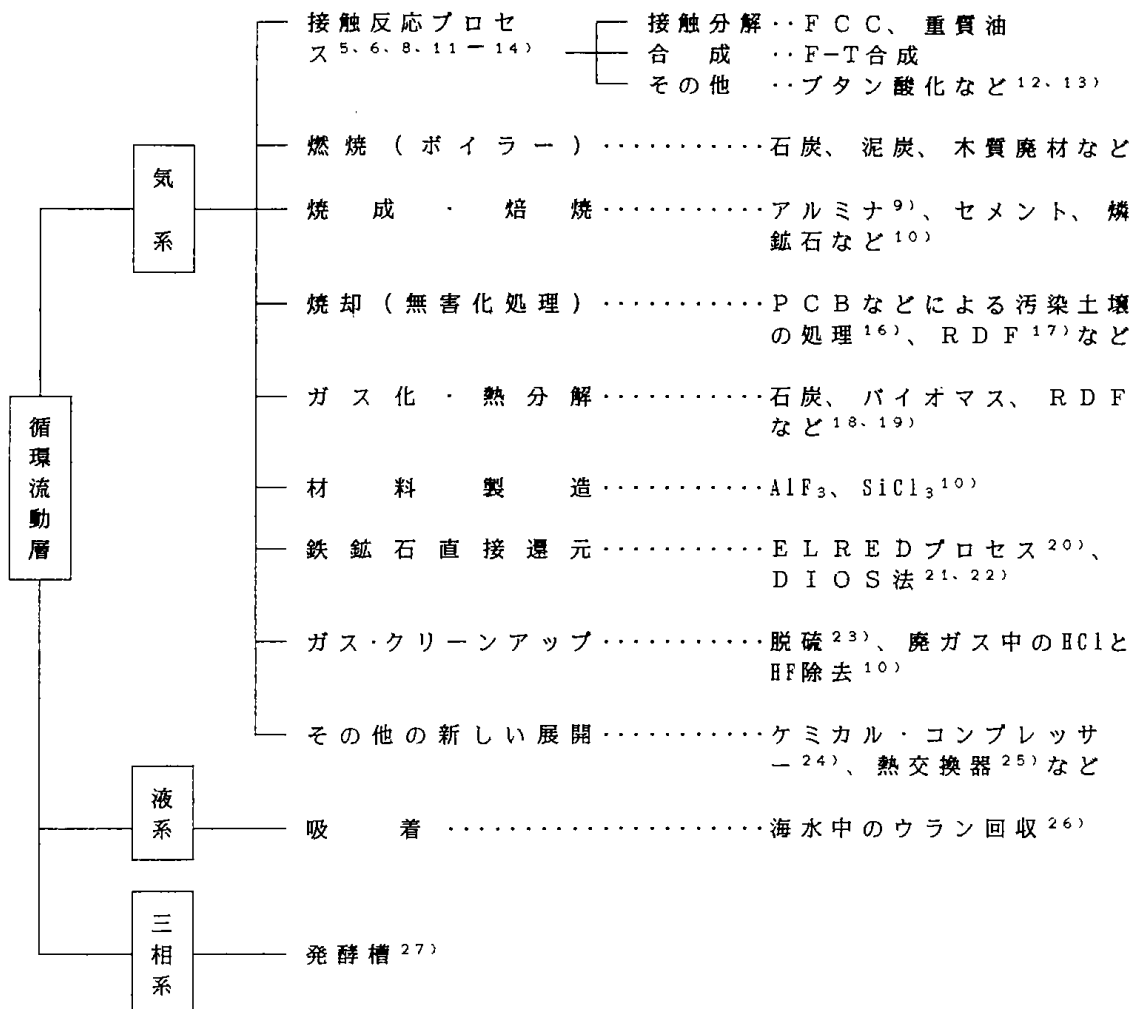
- (1) ガス速度が大きいためガスの滞留時間を維持する必要性から、反応器の高さを高くしなければならない。
- (2) 一定の流動状態を維持できる操作条件の範囲も必ずしも広くはない。
- (3) 集塵負荷が大きく、粒子の粉化や摩耗が激しい。ただし、この点は高濃度用サイクロンを採用して粒子を還流しているため、特別な場合を除いては大きな欠点にならない。

このような特徴を持つCFBがどのような分野に利用され、あるいはされようとしているかをまとめて表1に示す¹⁰⁾。これらの中で特徴的なプロセスについて解説する。ただし燃焼関連のプロセスについては次章で述べる。

2.1 接触反応プロセス

1942年に実用化されたアップ・フロー型FCC 1号機(SOD Model I)のパイロット・プラント構成を図1に示す²⁸⁾。このような石油の改質プロセスでは、分解に伴って触媒上に生成するコークが触媒活性を低下させるので、触媒再生が必須である。この1号機では、反応器から上昇流(アップ・フロー)で触媒が輸送され、かなり複雑な経路を経て再生・還流されるシステムになっている。SOD Model II以降は触媒が反応器から下向きに排出される(ダウン・フロー)形に改められ、操作性の改善と触媒消費量の低減がはかられた^{8,27)}。フィッシャー・トロプシュ合成に用いたSasol 1号機も原理的にはSOD Model Iと同様にアップ・フロー型であり、反応器内のガス空塔速度は5~10m/s、平均層密度は100~200kg/m³である⁸⁾。

表1 循環流動層の利用分野



FCC 技術の発展とともに、最適な原料油と触媒の混合比、最適接触時間、触媒粒子とガスの逆混合の最少化などの厳密なコントロールが要求されるようになった。これらの条件を最も満たし得る反応器として近年、ライザー型 FCC が盛んに利用されている。重質油分解用のライザー型 FCC の一例（トータル・プロセス）を図 2 に示す⁸⁾。原料油中に含まれている重金属による油の過分解を防ぐために、従来型に比べて接触時間が約 1/2 に縮小されている。このようなライザー型の接触分解装置で一般に使用されている触媒の平均粒径は 50~70 μm 、ライザー内のガス空塔速度は 10~20 m/s 程度、平均層密度は 30~80 kg/m³

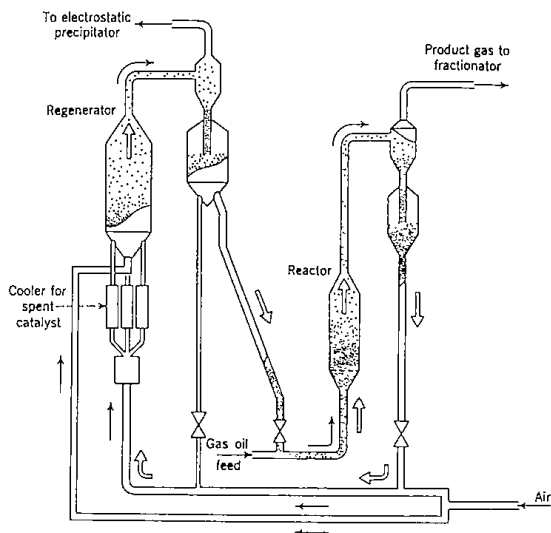


図 1 アップフロー型 FCC 1 号機 (SOD Model I)

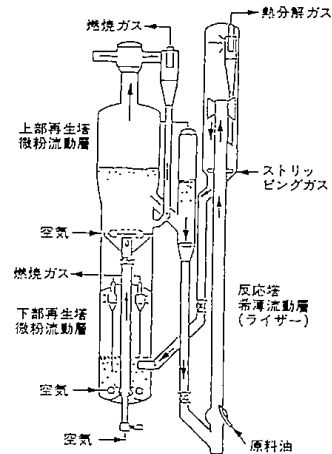


図 2 残油分解用 FCC (トータル・プロセス)

程度である⁸⁾。触媒の反応器断面積当たりの循環速度は 1000 kg/m²・s のオーダーに達しているものと考えられる。

その他の接触反応への CFB の適用動向に関しては Contractor et al. による最近のレビュー¹²⁾で詳しく解説されている。CFB では接触時間や温度を厳密に制御でき、触媒の再生・循環システムを容易に構成できるので、特に酸化反応などの迅速な接触反応器に対する潜在的なポテンシャルは高いと考えられ、いくつかのプロセス開発が進行中であるが、現在までに実用化された例はない。デュポン社は n-ブタン酸化による無水マレイン酸製造プロセスを開発中であり、コマーシャル・プラント建設を計画している。

2. 2 焼成・焙焼プロセス

1971年にルルギ社と VAW 社が共同開発した Al(OH)₃ の力焼プロセスのフローシートを図 3 に、炉の概要を図 4 に示す。560 t/day の 1 号機がまず稼動した⁹⁾。このプロセスは 1976 年に三井アルミニウム工業(株)によって日本にも導入され¹⁵⁾、技術的には成功を取めたが、アルミ業界の状況変化に伴って、現在は停止している。このプラントは、力焼炉の直径が 3.6 m、高さが 15 m であり、最大処理能力が 650 t/day であった。力焼用の燃料として重油を炉内に噴射し、NO_x 発生量低減のために 2 段燃焼を行う。1 次燃焼ゾーンのガス空塔速度は約 1.6 m/s、2 次燃焼ゾーンで 4 m/s に設計されている。したがって、1 次燃焼ゾー

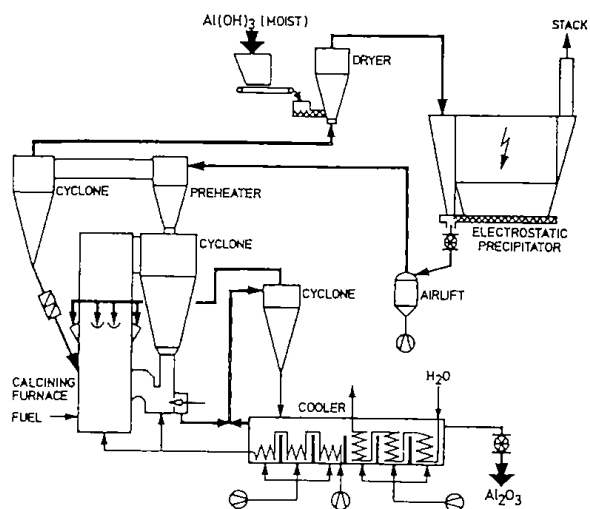


図 3 ルルギ・VAW 社の Al(OH)₃ 力焼プロセス・フロー

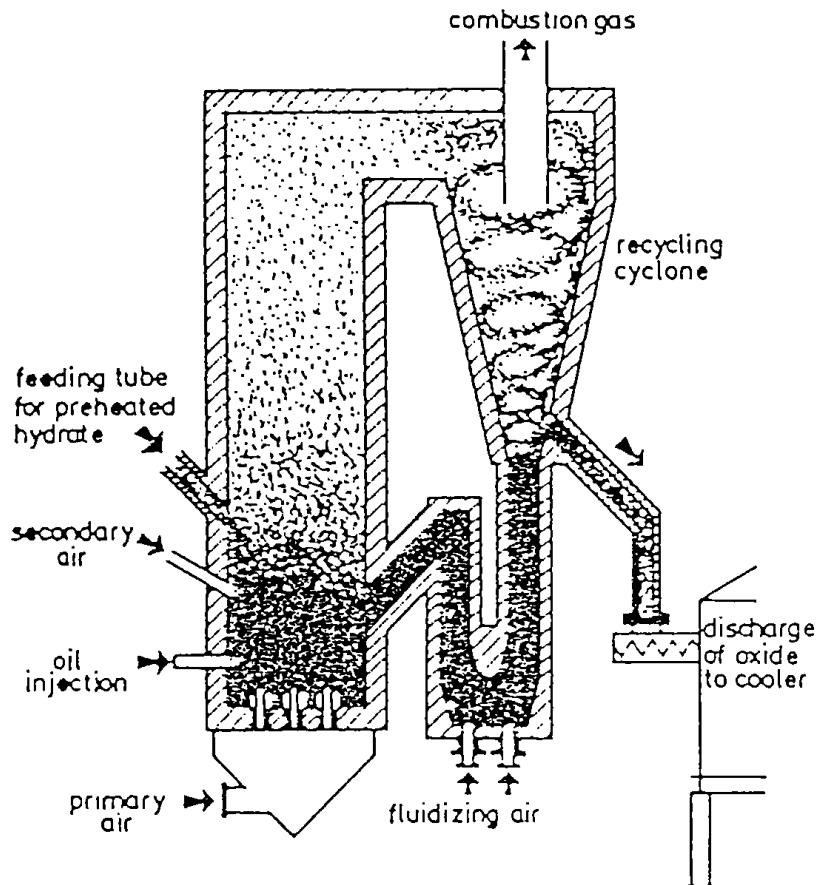


図4 力焼炉の詳細

ンではかなり濃厚な層が形成され、2次空気吹き込み口の上部では希薄輸送に近い流れになっていると考えられる。炉内温度むらは力焼温度(1100℃程度)に対してわずかに20℃程度であった。このような精密な温度制御により、アルミナ品質の精密な管理を可能にしている。また、製品アルミナの顕熱回収を流動層で行っていることなどにより、燃料消費料が従来のロータリー・キルン法の70%まで低減されている。

2.3 焼却(無害化処理)プロセス

米国 OES 社では PCB 汚染土壌の無害化プロセス¹⁴⁾を開発している。このプロセスは米国の環境庁が認定した最初の PCB 処理装置として、現在、可搬型の装置が数基稼働している。原理的には、PCB 含有土壌を900℃程度の燃焼炉内に投入し熱分解するものであり、炉の構成は図4の装置と同様である。助燃剤には油燃料を使用し、また、PCB 分解後の塩素除去のために石灰石 (CaCO_3) を投入して炉内を循環し、 CaCl_2 として回収する。直径36インチ(0.9m)のCFB型焼却処理プラントを使って PCB 汚染土壌を処理した同社の資

料¹⁶⁾によれば、約600 ppm の PCE を含んだ土壌を約 4 ton / h 処理し、PCB の除去率は 99.99993%以上で、ダイオキシンは検出されなかった。この場合の操作温度は920℃、ガスの滞留時間は1.5秒である。フロン処理などにもこの手法は有効であると考えられている。

2.4 ガス化・熱分解プロセス

ルルギ社では木材チップやバーク、石炭などのCFBによるガス化試験が行われている¹⁹⁾。同社ではCFBガス化の特長および利点として、負荷のフレキシビリティが高いこと、原料のサイズやその分布に対する制約が小さいことに加えて、急速昇温の効果でタールなどの副産物が少ないことなどをあげている。

スウェーデンのスタズヴィク (Studsvik) 社では、バイオマスや RDF (Refuse Derived Fuel) をCFBによってガス化するコージェネレーション・システムの開発を行っており、実用プラントが稼働しつつある¹⁸⁾。このシステムのパイロット・プラントのフロー・シートを図5に示す。乾燥された燃料が750~900℃のCFBガス化炉でガ

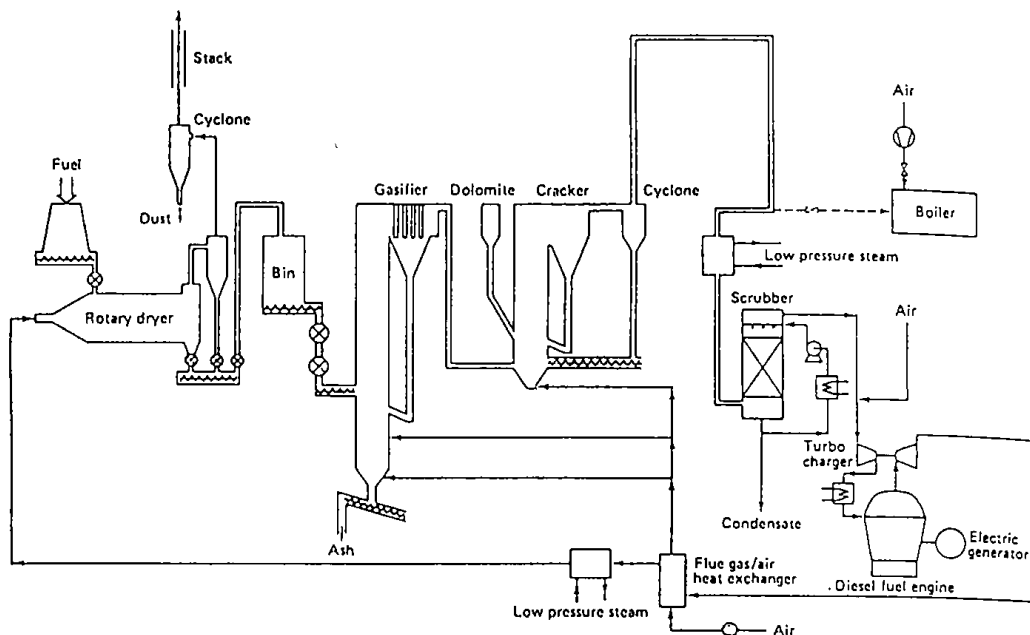


図5 スタズヴィク社のCFBガス化/ガス・クリーン・アップ・ディーゼル・エンジン・システム

ス化され、熱分解とガス・クリーン・アップを兼ねたCFB炉、熱交換器等を経て生成ガスがディーゼル・エンジンに供給される。生成ガスとの熱交換によってスチームを生成し、ディーゼル・エンジンで発電が行われる。木質系燃料を使った場合の実験例では、生成ガス発熱量は4～6 MJ/Nm³ (950～1400 kcal/Nm³)である。熱分解炉ではドロマイトで生成ガス中の硫黄を除去するとともに、850～1000℃でタールとアンモニアを接触分解する。この熱分解とガス・クリーン・アップを兼ねたCFBを設置するのが本プロセスの特徴である。これによりディーゼル・エンジン廃ガス中のNO_xを低減でき、炭素転化率は95%以上である。この方式でRDFをガス化する15 MWのCFBプラント2基が、今年(1991)中にイタリアで稼働の予定である。

2.5 鉄鉱石直接還元プロセス

高炉方式に替わる新しい製鉄プロセスの研究が盛んに行われており、その中で最も有望視されている方式に熔融還元法がある。この熔融還元の予備還元炉としてCFBの適用が検討されている。スウェーデンではCFBによるELREDプロセスの0.5t/hテストプラントが稼働している²⁰⁾。わが国でも日本鉄鋼連盟を中心に鉄鋼8社の共同でDIOS法(Direct Iron Ore Smelting Process)の

研究が進められており、その中で予備還元炉の有力な方法の1つにCFB方式がある^{21,22)}。

一方、微粉鉄鉱石をCFBだけで還元する可能性も追求されている²⁹⁾。この場合、CFB内では還元ガス製造のための石炭ガス化と鉄鉱石還元とを同時に行う。石炭チャーは還元鉄粉の焼結防止に寄与し、鉄粉は石炭ガス化の触媒としての作用が期待できる。

2.6 その他のCFBプロセス

ルルギ社により乾式あるいは半乾式(スラリー吹き込み)のCFB脱硫装置が開発され、火力発電所の排煙脱硫用の大型プラントが1985年以降稼働している²³⁾。このプロセスの概念を図6に示す。脱硫剤には石灰またはCa(OH)₂の微粉が使用される。CFBは2～8 m/sのガス速度で操作されるが、粒子循環により粗粒径粒子の滞留時間は20分間にもおよぶ。石灰使用量がCa/Sモル比で1.7の条件で90%以上の脱硫率が得られている。

基礎研究の段階ではあるが、CFBを化学コンプレッサーに応用しようとする試みもなされている²⁴⁾。例えば水素吸蔵合金粉末を水素気流のCFB(低温・低圧)で流動化させ、気固分離した後、ロック・ホッパーを加熱して水素を加圧下で放出する。この方式で70気圧までの加圧が可能

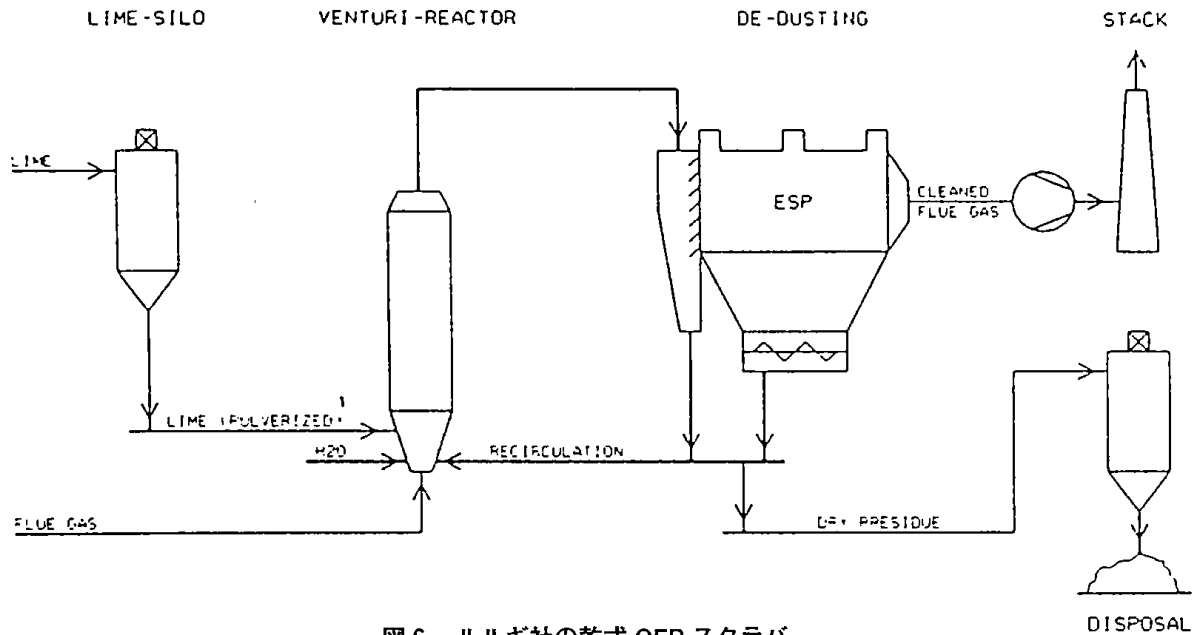


図6 ルルギ社の乾式CFBスクラバー

になり、大型装置になれば従来の機械式や充填層方式よりコスト・ダウンになると試算されている。寒冷地用ヒート・ポンプの空気採熱装置としての適用も試みられている²⁵⁾。液系CFBの応用では海水中のウラン回収²⁶⁾、3相系CFBでは発酵槽への適用²⁷⁾を目的としていずれも基礎研究がなされている。

2.7 まとめ

ライザー型FCCプロセスと燃焼装置を除いたCFBの実用プロセスはまだ少なく、開発途上の技術が多い。その中でルルギ社が、材料製造などの特色あるプロセスを含めて、CFB技術の広い分野への積極的な実用化を進めている。この基礎には、同社の30年間に近いCFB技術の研究開発の歴史があることは疑いない。同時に、同社の自社技術に対する執着と一徹さが感じられる。

最近10年間ほどでCFB技術への関心と研究者層が急速に広まっている。したがって、今後CFB技術の実用化も急テンポで進むであろうが、ルルギ社の技術開発に対する姿勢には学ぶべきものがあると思われる。

3. 循環流動層石炭燃焼装置 (CFBC)

CFBC方式による石炭ボイラー (CFBC) が初めて稼動したのは1979年である。以後、急速にCFBCの開発が進み1990年の段階では建造中のものを含めると223基に達しており、工業用ボイラー

としてだけでなく、コージェネレーション・システムや発電プラントとしての開発が進みつつある³⁰⁾。燃料も石炭だけでなく、オイルコークス、泥炭、RDFあるいはこれらの混焼など多彩である。現在わが国で稼動中の流動層型ボイラーは40基で、このうちCFBCは1/4を占めており、ここ数年の建造数ではCFBCがパブリック型を上回っている。

3.1 CFBCの概念と特徴

CFBCを含めた流動層型のボイラーは、公害対策の重要性とオイル危機後の燃料多様化の要求にともなう石炭見直しの機運とが重なって1970年代以降、急速に需要が高まっている。CFBCボイラーの概念を図7に示す。主要な構成は供給装置、燃焼炉、集塵装置、熱交換 (蒸気発生) 器、粒子還流部および循環速度制御系である。燃焼温度は、主に脱硫反応の最適温度 ($\approx 850^{\circ}\text{C}$) との関連で、通常、 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定される。ガスと粒子の質量流束が大きいので炉内の温度分布がほとんどなく、精密な温度制御も可能になる。この温度でのサーマルNOx ($\text{NO} + \text{NO}_2$) 発生量は10ppm程度あるいはそれ以下である³²⁾。Fuel NOx発生量低減のため燃焼用空気は分割供給されるが、2次空気吹き込み後のガス速度は $4\sim 9\text{ m/s}$ と高いので、未燃チャーと未反応のCaOを含んだ粒子群は排ガスに同伴して燃焼炉から排出され、サイクロンなどで排ガスと分離されて燃焼炉

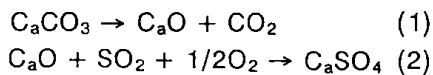
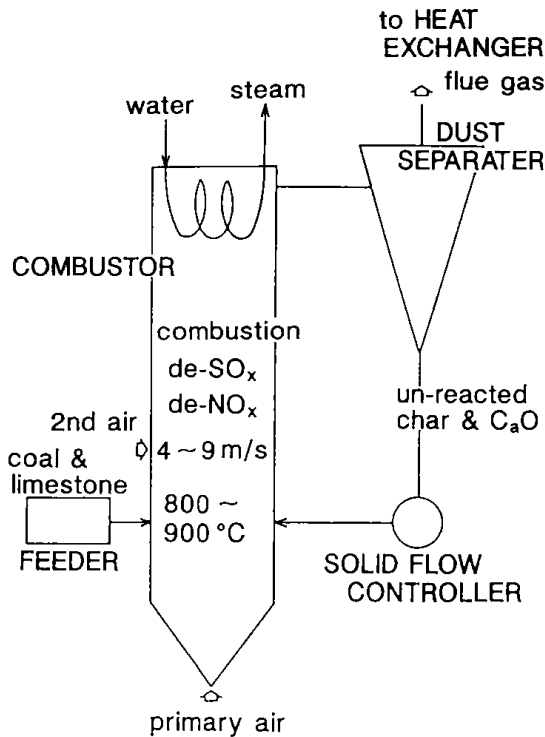


図7 CFBC ボイラー概念図

に戻る。この粒子循環を繰り返すことによって燃焼効率と石灰利用率を高めることができる。熱回収は廃ガス顕熱に加えて、燃焼炉壁および粒子群の還流部で行われる。また燃焼炉の温度は還流する粒子の温度と質量流束を適切に組み合わせることによって制御する。最近、多彩なCFBCが実用化されているが、各プラント・メーカーの特徴が最も強く反映されているのが熱回収部と粒子循環速度の制御系の設計である。

CFBCの設計・操作上の主な特徴を気泡（バブリング）型のFBC（BFBC）と比較して表2に示す。CFBCがバブリング型と異なる最も大きな要素は、高ガス速度で操作されることである。このことにより炉断面積の縮減と燃料供給系の簡素化がはかれる。飛び出しの増加への対応策としての粒子循環が、結果として燃焼効率と石灰石利用率の向上につながっている。反面、ガスは還流されないで、脱硫効率やCO低減のための滞留時間を確保する必要性があり、燃焼炉の高さが相対的に高くなる。さらに、摩耗の増加により層内伝熱管の埋設が不可能になるなどの短所をも導いている。

3.2 CFBCの要素設計における特徴点

図8にCFBCの典型的な設計例を示す。以下ではCFBCボイラーの各要素設計について概説する。より詳細については古澤らの論文³²⁾が参考になる。

3.2.1 炉の設計と流動化状態

ほとんどのCFBCでは2段燃焼が行われ、1次と2次の空気流量比は通常、1次が全体の70%以下である。空気を分割供給する大きな理由は2段燃焼による低NO_x化であるが、炉底部のガス速度を低くして粒子の濃厚な層を形成し、粒子の滞留時間を長くする役割をも果たしている。さらに、径の大きな粒子を、反応が進行してサイズが一定の値より小さくなるまで濃厚層内に安定に保持することも可能になる。ただしこの場合、操作可能な粗粒粒子のサイズと濃厚層内での許容濃度範囲には炉内分級にともなう制約がある。図8のAおよびB型では、炉底部にテーパーをつけることによりこれに対応している。

この制約を底部のガス速度増加と媒体粒子による粗粒炭の炉内粉碎によって解消しようとしているのがC型（マルチ・ソリッド型）の装置である³³⁾。底部の断面積を縮小して、この部分のガス速度を10m/s程度に高め、直径10mm程度のアルミナ球（媒体）を流動化している。このアルミナ球が石炭を解砕するので最大径が50mmの石炭を投入できる³³⁾。この場合、マルチ・ソリッド層の流動化速度を負荷の度合によらず維持しなければならないので、1次燃焼ゾーンの操作条件範囲は限られる。

流動状態を規定する主な因子は粒子物性、ガス速度、粒子循環速度、などの操作因子と炉の形状と大きさなどの設計因子である。燃焼炉内の流動状態を直接計測したデータは、現在までのところ極めて少ないが、AおよびB型の場合について限られた情報の範囲で推定してみる。

熱出力12 MW（1.7×1.7×13.5m³）のCFBCボイラーによる各部の粒径分布測定結果を図9に示す³⁴⁾。この場合には、層内粒子として平均径が250μm程度の砂が充填され、2mm以下の石灰石を連続供給している。サイクロンを通して外部循環している粒子はほとんどが1mm以下であり平均径は200μm程度である。これに対して、相対的に粒子の濃厚な層底部では粒径分布と粗粒の割

表2 循環型 (CFBC) と気泡型 (BFBC) の比較

		CFBC	BFBC
運 転 条 件	温 度	800 to 900℃	800 to 900℃
	ガス速度	4 to 9m/s	1 to 2.5m/s
	1次空気比	< 0.7	> 0.7
	Ca/S	≈ 2	≈ 3
	石灰石サイズ	< 0.5 to 2mm	< 2 to 3mm
石 炭 供 給	供給方式	外壁面から押し込み	<ul style="list-style-type: none"> ・ 層底部へ空気同伴方式 → 供給口数の増加、均一供給が困難 ・ オーバーヘッド方式 → 飛び出しとNOx・SOxの増加
	供給口数	数十m ² 当たり1ヶ所	約2m ² 当たり1ヶ所
	石炭サイズ	< 10mm, 一部< 50mm	< 25mm
層内熱回収		層内はなし、炉壁だけ	層内熱交換器
粒子リサイクル		有	通常なし
温度制御因子		還流粒子の質量速度と温度	層内熱交換量
ターンダウン方式		ガス速度の低減→流動状態の変化 (限界≈ 1/3)	ガス速度低減および分割セルの停止
使用燃料の多様性		油、スラリー、石炭、パーク、チップなど対応性良好	同左、しかし高燃料比炭や微粉では効率低下→CBC
その他の特徴		<ul style="list-style-type: none"> ・ 負荷変動への応答速度大 (> 5%/分) ・ 供給空気の分散が容易 ・ 高温粒子の循環速度制御技術 ・ 外部熱交換器を要する場合もある 	<ul style="list-style-type: none"> ・ 炉の高さをより低くできる ・ 集塵負荷が小さい ・ 層内熱交換器の摩耗対策

合が大きくなって、最大粒径は約10mmにも達しており、炉内で分級が起きていることが明らかである。

CFBC ボイラーの粒子 (外部) 循環速度は、相対的に低い1次燃焼域のガス速度 (3~4 m/s) に制約されるので比較的に小さい。Kobro³⁵⁾によれば10~15kg/m²・sであり、低負荷運転ではさらに小さくなる。この値は後述する粒子循環系の設計にも依存するが、最大でも50kg/m²・s以下であると推定される。それ故、2次空気吹き込み

位置より上部の粒子の流れは希薄になっており、粒子の下降流は主に壁面付近だけである。空間あたりの平均粒子密度も全負荷時で25kg/m³程度である³⁴⁾。一方、底部は平均粒子濃度がほぼ一定な領域 (濃厚層) と、この層と希薄層の間の遷移域に分けられ、濃厚層の平均粒子密度はおおよそ500kg/m³程度 (空間率70~80%) である^{34,35)}。この層の高さは、通常1m程度であり、気相と粒子相の境界が不規則に入り混じった、いわゆる乱流流動化の状態になっているものと推定される。

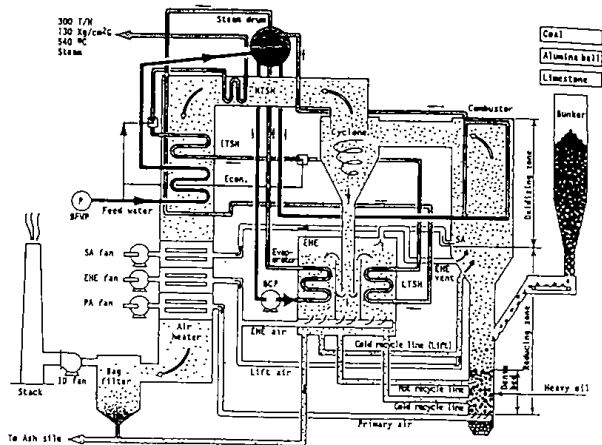
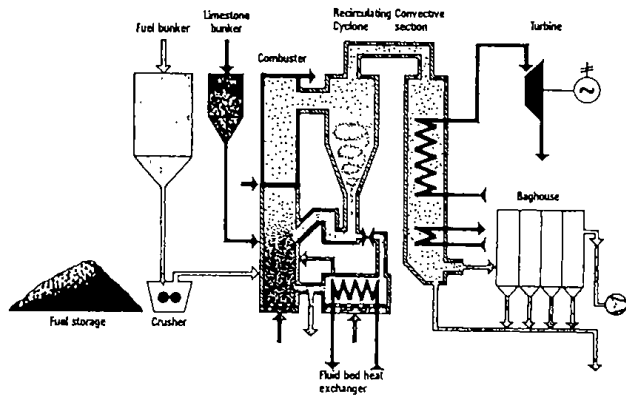
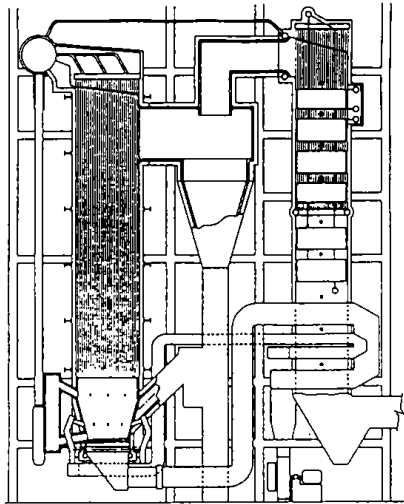


図8 CFBC ボイラーの設計例
 A. (左上) アールストローム型
 B. (右上) ルルギ (三菱重工) 型
 C. (右下) バッセル (三井造船) 型

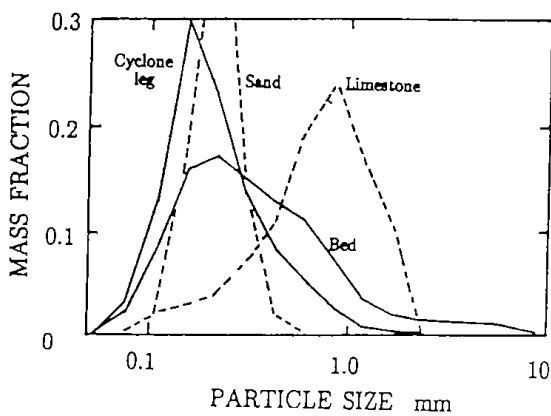


図9 CFBC ボイラーにおける粒径分布

しかし、現在のところデータが少なく、流動化状態のより詳細な把握が今後必要である。

3. 2. 2 熱回収と温度制御 (ターン・ダウン)

粒子による摩擦が激しいために炉内に伝熱管を設置できないので、メンブレン・ウォール方式による炉壁での熱回収と気泡流動層型の外部熱交換器 (FBHE) による熱回収が行われる。廃ガスからの熱回収方式はBFBCと同様である。A型

の装置では炉壁全体にメンブレン・ウォールを配しており、FBHEを使用していない³⁶⁾。したがって炉の温度を制御する因子は壁面からの伝熱量だけであり、ターン・ダウン時には炉内の粒子濃度を変えて境膜伝熱係数を適切な値に制御している。粒子濃度が高いほど境膜伝熱係数の値は高くなるが、通常負荷時で $200 \sim 250 \text{ W/m}^2 \cdot \text{k}$ である³¹⁾。

これに対してBとCの方式ではメンブレン・ウォールとFBHEを併用している^{33,37)}。メンブレン・ウォールの表面積が小さいので、負荷の増加にしたがってFBHEによる熱回収の比率が高まり、メンブレン・ウォールからのそれよりも大きくなることもある。粒子循環はFBHEを経由するパスと直接還流の両方で行われるので、温度制御とターン・ダウンはFBHEを通る粒子循環速度だけを変えることによって行われる。これにより燃焼炉の温度を一定に保持したままのターン・ダウンが可能になるといわれる。この方式はシステムが複雑になるが、この点が大きなメリットの1つである。一方、A型ではターン・ダウンによって炉上部の温度が 200°C も低下すること

がある^{35,38)}。

3. 2. 3 粒子循環に関連するシステム

図8に示した3つの例は、いずれも燃焼炉から搬送される粒子をそのまま気流と分離して外部から還流する方式である。これに対して、衝突板や粒子分離装置を炉内部に設置して粒子の内部循環を促進し、外部循環量を低減しようとするいくつかの試みがある。一例としてシュタインミュラー（Steinmüller）社（NKK）の邪摩板（ラビンス）方式のものを図10に示す³⁹⁾。炉上部に字状のラビンスを配して、上昇する粒子を炉壁へ案内し、壁面に沿って炉下部へ戻す構造である。

また、スタズヴィク社ではU字型のラビンスと慣性沈降式の粒子捕集器を炉外に設置して、それぞれで捕集した粒子を外部循環系を通して炉内に還流している³⁵⁾（図11）。バブコック・ウィルコックス社も同様の工夫を行っている⁴⁰⁾。炉内部での粒子の1次捕集は通常、高濃度サイクロンによって行われている。高濃度サイクロンでは捕集効率が99%以上に達しているが、大型ボイラーでは必然的にサイクロン径も大きくなるので分離径が大きくなる。このため、粒子の2次捕集は必須になる。

粒子（外部）循環速度の制御系はCFBC設計において最も重要で経験を要する部分の1つである。代表的な制御方式を図12に示す。ノン・メカニカルなLバルブは簡便であり、ダウンカマー底部へのごく少量の供給ガス量だけで粒子循環量を制御できる。スタズヴィク社などで使用されているが、微粉粒子では制御性が悪くなる。粒子の流路面積を機械的に変化するスライド・バルブも多用されているが、高温での摩耗に特に注意を要する。アールストローム社やルルギ社ではループ・シール（loop seal）方式の制御を行っている。この方式では、図に示すように空気供給を2ヶ所で行う。ダウンカマー下部への空気供給によってダウンカマー底部の静圧を炉内圧より高めてドライビング・フォースを作り、さらに、燃焼炉側への空気導入によって抵抗を小さくして粒子循環を可能にする。ループ・シールは負荷変動に伴う炉内粒子滞留量の変化のバッファの役割をも果たし、また、この部分に外部熱交換器を設置することもある。

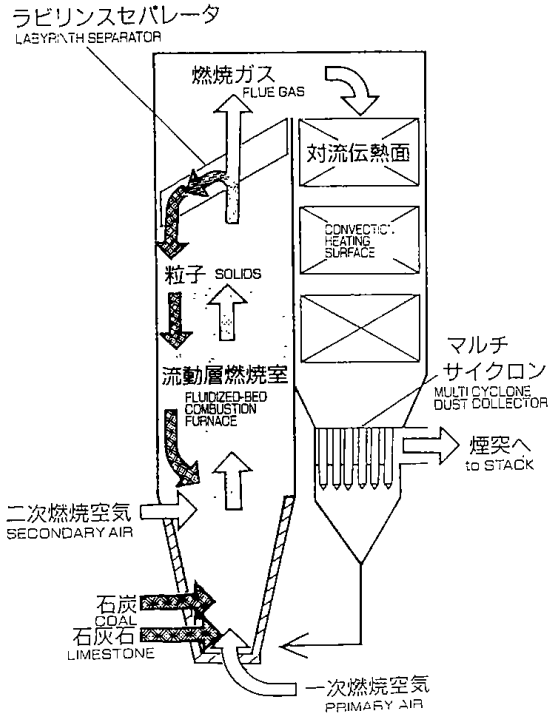


図10 シュタインミュラー（NKK）型CFBC

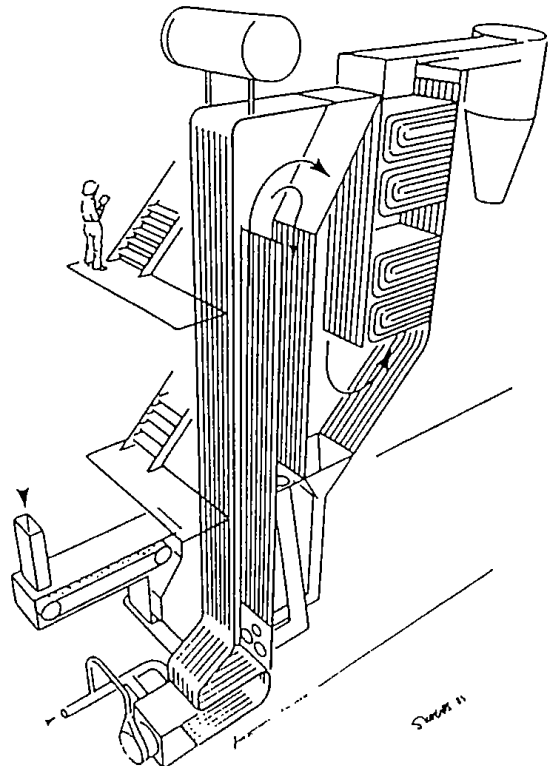


図11 スタズヴィク型CFBC

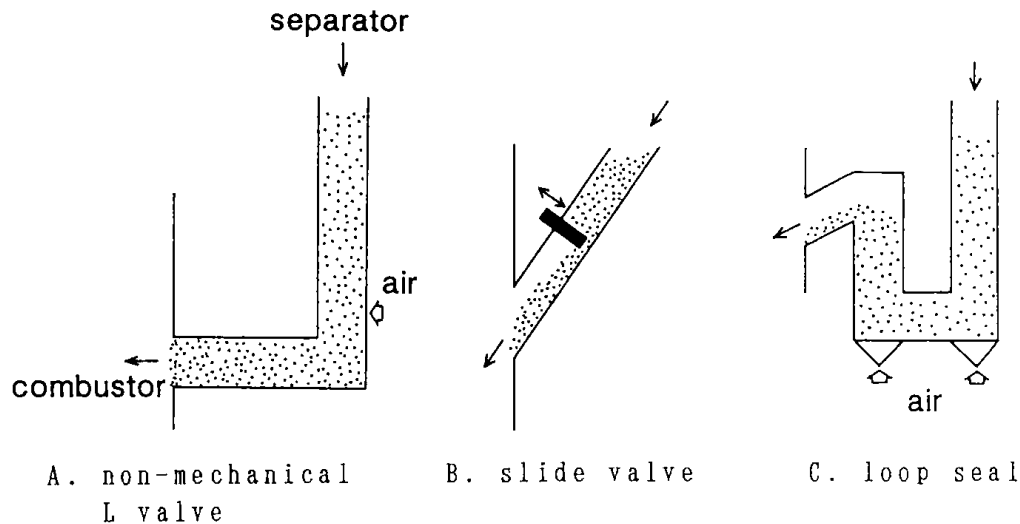


図12 粒子循環量の制御方式

3. 3 CFBC の性能

燃焼効率および低 NO_x 化能と脱硫性能について、実用プラントで得られたデータに基づいて以下に述べる。

3. 3. 1 燃焼効率

燃料比（固定炭素/揮発分）が高い無煙炭などの場合でも、空気比が1.2程度で98%あるいはそれ以上の値が得られている。泥炭や木材チップなどでは99%以上になる。灰のリサイクルを行わないバブリング型の FBC と比較すると燃料比が大きいほど効率の違いが大きくなる⁴¹⁾。

CFBC では炉内と高温サイクロン内でのガス混合が速いので、CO の排出濃度は極めて低い。したがって、不燃分のほとんどはフライ・アッシュに含まれる未燃のカーボンである。実用プラントからのフライ・アッシュ粒径とカーボン含有率の測定例を図13に示す³⁰⁾。この値はサイクロンの分離径に依存しており、この場合の分離径は約30

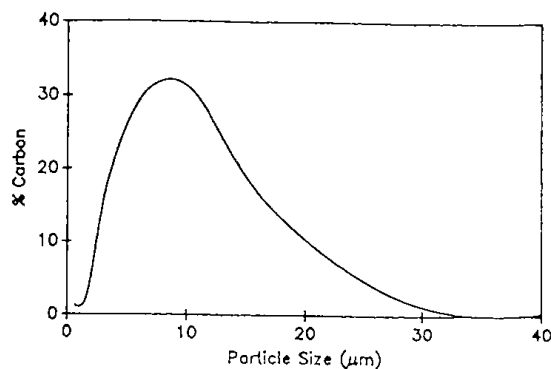


図13 フライアッシュ粒径と炭素含有率

μm と推定される。カーボン・ロスの大部分を占める15 μm 以下の粒子には、原料炭中の微粉だけではなく、石炭や灰および石灰石などが粉化したものも含まれているが、10 μm 程度の粒子の捕集（還流）効率の向上が燃焼効率の向上につながることはこの図から明らかである。

3. 3. 2 低 NO_x 化能

NO_x 発生量は燃料の性状、温度、総空気比と空気分割法などに依存するが、実用プラントでは30~200 ppm の範囲である。燃料中の N 分は石炭の場合0.5~2% の範囲であり、高 N 炭ほど NO_x 発生量の絶対値は高くなる。しかし、NO_x への転換率（通常10%以下）が下がるので N 含有率による差はあまり大きくはない。一方、石炭中の揮発分含有率は2段燃焼の効果に影響をおよぼし、低揮発分炭ほど石炭中の N から NO_x への転換率が低くなる³¹⁾。ここではそのメカニズムの詳細についてはふれないが、これは揮発分に含まれる NH₃ の酸化による NO_x 生成に対して循環粒子が触媒作用を持つことによる^{31, 41, 42)}。特に CaO は NH₃ の NO_x への転換を促進する^{41, 42)}ので、Ca/S が低いほど低 NO_x 効果が大きくなる。

燃焼温度の影響を図14に示す⁴⁴⁾。温度は低いほど低 NO_x 化にとって有利であるが、通常、CFBC での温度の操作範囲は燃焼・伝熱と脱硫因子から決定され、800℃以上である。大型プラントからの NO_x 発生量におよぼす残余酸素濃度（総空気比）と2段燃焼の効果の試験例を図15に示

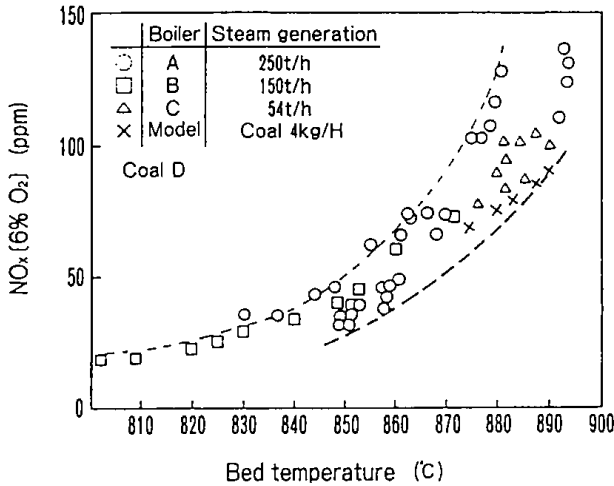


図14 NOx 生成量に対する温度の影響

す⁴³⁾。この例では総空気比の影響が著しいが、一般的には総空気比の影響はもっと小さい例が多い。2 段燃焼による NOx 低減の効果は明らかに認められており、この例では 1 次空気比が低いほど効果が大きくなっている。しかし、実際には低 NOx 化にとって 1 次空気比の最適操作範囲があり、その値はおおよそ 0.5~0.7 程度である。廃ガス再循環法も NOx 低減に効果的であり、リサイクル比が 30% で NOx 低減率が 50% に達した例も報告されている⁴³⁾。ただし、このような 2 段燃焼と廃ガス再循環の効果は、炭種や装置構造などによって異なり、2 段燃焼が低 NOx 化に効果をもたらさなかった例もある^{41, 42)} ので注意を要する。

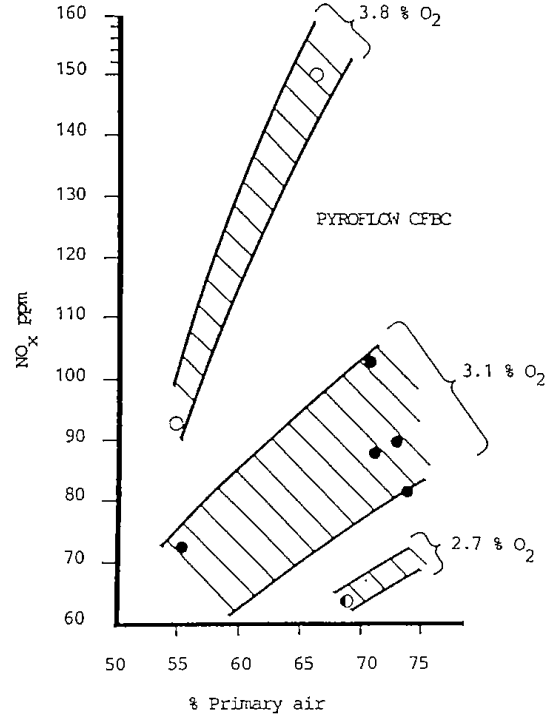


図15 総空気比と 1 次空気比の影響

CFBC がバブリング型の FBC を含めた他の石炭燃焼法よりも優れた低 NOx 化能を持つことは既に実証されている。この要因として、CFBC ではチャー粒子を含んだ粒子群の循環によって炉内での CO とチャーによる NOx の還元が促進されていること (図16⁴⁴⁾)、および低 Ca/S 操作によって NH₃ などの揮発性 N から NOx への転換率が抑制されることなどがあげられている^{31, 41)}。

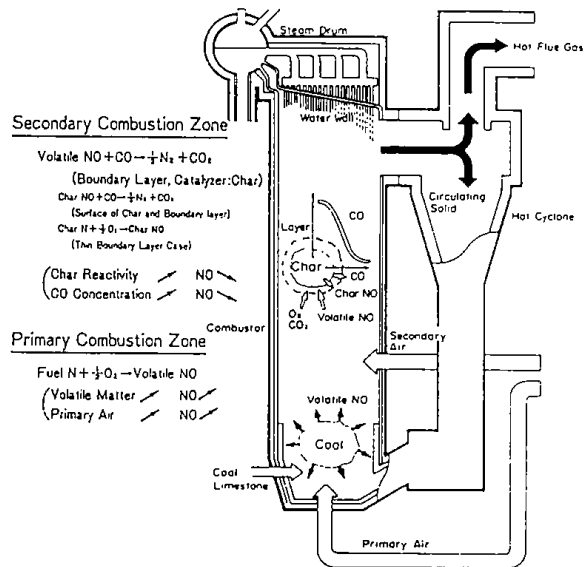
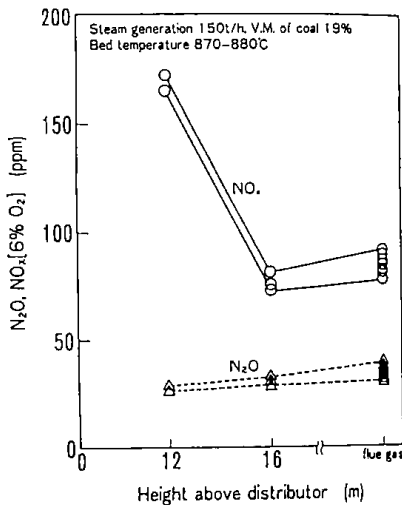


図16 NOx の炉内還元と NOx 生成・還元モデルの例

3. 3. 3 脱硫性能

石灰石による脱硫率の温度依存性ならびに石灰石供給量 (Ca / S モル比) の影響に関する試験例を図17に示す⁴⁵⁾。図中 N は CFBC , C は BFBC によるデータを示し, この実験には粒径範囲を0.2~1.5mmにふるい分けた同じ石灰石を使っている。脱硫の最適温度は CFBC の方が僅かに高く850℃である。Ca / S が零でも脱硫されているのは灰中の Ca の作用による。Ca / S と脱硫率の関係を BFBC と CFBC で比較すると, 50%脱硫に要する Ca / S の値は BFBC の1に対して CFBC では0.5, 同じく80%脱硫では BFBC の4に対して CFBC では1.25と著しい違いが認められる。他の多くのデータを見ても90%以上の脱硫に要する Ca / S の値は BFBC では3~4, CFBC では1.5~3の範囲⁴⁴⁾であり, CFBC の方が石灰石使用効率が高い。

この違いは, (1) CFBC では未反応の CaO をリサイクルしていること, (2) BFBC に比べるとより小粒径の石灰石を使用し, CFBC の方が粉化が激しいために石灰石単位質量あたりの比表面積が大きいこと, による。しかし, 脱硫によって生成する CaSO₄ の分子容量が CaCO₃ より大きいため, 表面で生成した CaSO₄ が SO₂ の細孔内への拡散を阻害するので, CFBC の場合でも高脱硫率条件下での Ca 利用率は低くならざるを得ない。この欠点を補う1つの手段として, より微粉の石灰石を使うことが考えられるが, 熱分解された CaO はもともと粉化し易いためリサイクルせずに系外へ排出される割合が増加するので, こ

の手段にも限界がある。実際に0.5mm以下と0.2~1.5mmの石灰石を比較した例でも, 0.5mm以下の脱硫率の方が低くなっている⁴⁶⁾。

脱硫性能と低 NO_x 化は CFBC の操作において相反する特性を持っている。脱硫反応は図7に示した反応(2)のように酸素を必要とするのに対して, O₂ 濃度の増加は NO_x の増加をもたらすからである。したがって, 低 NO_x ・ SO_x の同時達成には限界があるが, 両者を100 ppm 以下に抑制する高機能な CFBC 操作は現状でも可能になっており, 無公害化対策の上での優秀性は実証されている。

3. 4 まとめ

CFBC は約10年間の比較的短い歴史の中で優れた機能が実証され, 最も先端的な石炭ボイラーとしての地位を確立してきた。しかし, 他の多くの例と同様に, 実用化が基礎研究に先行している。それ故, 炉内でのガスや粒子の流れの挙動や NO_x 発生と脱硫の機構などの説明は不十分であり, その研究は緒についたばかりの段階といえる。したがって, CFBC 機能の向上と合理的な設計指針の確立, さらには CO₂ 低減のブレーク・スルーとして注目されつつある加圧 CFBC 技術の確立などをめざして, 今後ますます研究と技術開発が進むものと考えられる。最近になって, 地球温暖化とオゾン層破壊をもたらしている可能性のある亜酸化窒素 (N₂O) 発生量の低減が CFBC にとって重要な課題になっており⁴⁸⁾, このための新たな技術開発も求められている。

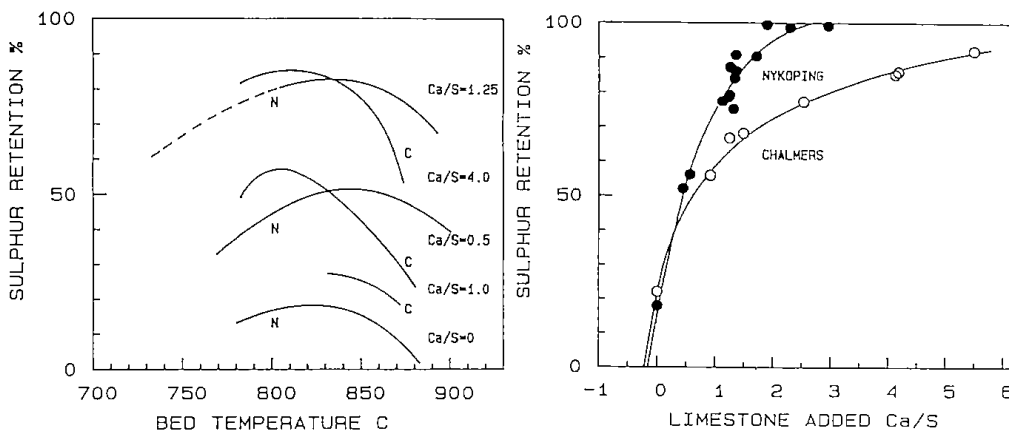


図17 炉内脱硫におよぼす温度と Ca / S モル比の影響 (BFBC との比較)

4. おわりに

先に述べたように、CFBの特徴は“高ガス速度での操作と粒子の還流”に要約される。このうち、粒子の還流はバブリング型の流動層においても実現され得る。したがって、高ガス速度での操作が反応器内での流れや反応および物理操作に対してどのような影響をもたらすかを解明することがCFB技術の評価にとって最も重要である。そこで本レビューでは、実用装置内での流動状態の整理と解明を試みたが、データ数があまりにも少ないため詳細な解析は不可能であった。高ガス流速での流動状態の解明は基礎研究においても遅れているのが現状である。

わが国では、CFBを燃焼装置以外のプロセスに適用しようとする試みが少ないが、この理由の1つに、上記のような基本的な特性の把握があまり進んでいないことがあげられる。既存のプロセスの改善や新しいCFBプロセスの開発のためにも現状では、反応装置としてのCFBの特性を解明し、優れた特性を発現させるための設計指針をより明確にする基礎研究の必要性が極めて大きいといえる。2.7で述べた技術に対する執着心も、このような研究の成果とそれを基礎にした洞察に裏打ちされたものであるべきである。

引用文献

- 1) 国井大蔵, 功刀泰碩, 湯沢 恩, 国井宣明; 化学工学, 37, 949 (1973)
- 2) 杉岡良吉, 菊地晶一, 梶 吉郎, 高尾政己; 化学工学論文集, 11, 93 (1985)
- 3) 蔵本 誠, 永井正彦, 古澤健彦, 国井大蔵; 同上, 12, 241 (1988)
- 4) 大下孝裕; 化学装置, 33 (2), 33 (1991)
- 5) 化学工学協会編; “流動層反応装置—工業化の実際と新技術—”, 化学工業社, 1987, p. 251
- 6) Squires, A. M.; *Circulating Fluidized Bed Technology*, ed. P. Basu, Pergamon Press, 1986, p. 1
- 7) 堀尾正靱; 粉体工学会誌, 23, 80 (1986)
- 8) 池田米一; 化学工学, 54, 213 (1990) and “第3回流動層技術コーステキスト”, 1989, p. 1
- 9) Reh, L.; *Chem. Eng. Progress.*, 67 (2), 58 (1971)
- 10) Reh, L.; *Circu. Fluid. Bed Tech.*, ed. P. Basu, 1986, p. 105 and *Chem. Eng. Process.*, 20 117 (1986)
- 11) Avidan, A. A. and R. Shinnar; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 931 (1990)
- 12) Contractor, R. M. and J. Chaouki; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 39
- 13) Contractor, R. M.; *Circu. Fluid. Bed Tech. II*, ed. P. Basu and J. F. Large, Pergamon Press, 1988, p. 467
- 14) 文献5), p. 1 and 筒井俊雄, 野崎泰彦; 化学工学, 49, 344 (1985)
- 15) 向野哲也, 島野征志; 化学工学, 49, 352 (1985)
- 16) Anderson, B. M. and R. G. Wilbourn; *Technical Brochures of Ogden Environmental Services Inc.*, San Diego. 1989
- 17) Hallström, C. and B. Karisson; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio, and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 417
- 18) Blackadder, W., M. Morris, E. Rensfelt and L. Waldheim; *ibid*, p. 511
- 19) Hirsch, M., K. Janssen and H. Serbent; *Circu. Fluid. Bed Tech.*, ed. P. Basu, Pergamon Press, 1986, p. 329
- 20) Bengtsson, E. and B. Widell; *Iron and Steelmaker*, Oct., 30 (1981)
- 21) Hamada, T.; *Proc. of the 3rd SCEJ Symp. on CFBs*, Tokyo, 1989, p. 3
- 22) 有山達郎; 化学装置, 33 (2), 27 (1991)
- 23) Graf, R.; *Circu. Fluid. Bed Tech.*, ed. P. Basu, Pergamon Press, 1986, p. 317
- 24) Dutta, S.; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 465
- 25) 武内 洋 他5名; 化学工学論文集, 16, 859 (1990)
- 26) Nakamura, S., S. Yoshimuta, M. Shirakaishi, M. Kano and Y. Ito; *AIChE J*, 36, 1003 (1990) and *Preprints for 3rd Intn. Conf. on CFB*, Nagoya, 1990, No. 2-2-1
- 27) Pirozzi, D., L. Gianfreda, G. Greco Jr. and L. Massimila; *AIChE Symp. Ser.*, Vol. 85, No. 270, 101 (1989)
- 28) Kunii, D. and O. Levenspiel; “*Fluidization En-*

- gineering”, John Wiley and Sons Inc., 1962, p. 16
- 29) 榎本和光, 吉田邦夫; ケミカル・エンジニアリング, 1990年1月号, p. 57
- 30) Engstrom, F. and Y. Y. Lee ; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 15
- 31) Furusawa, T., T. Honda, J. Takano and D. Kunii ; *J. Chem. Eng., Japan*, 11, 377 (1978)
- 32) 古澤健彦, 清水忠明, 楊貴林; 燃料協会誌, 66, 322 (1987)
- 33) Kojima, K. et al. ; *Circu. Fluid. Bed Tech. II*, ed. P. Basu and J. F. Large, Pergamon Press, 1988, p. 369 and *CFB Tech. III*, 1991, p. 313
- 34) Lechner, B ; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991. p. 27 and *Proc. of the 11th Intn. Conf. on FBC, Montreal, May 1991*, p. 771
- 35) Kobro, H. and C. Brereton ; *Circu. Fluid. Bed Tech.*, ed. P. Basu, Pergamon Press, 1986, p. 263
- 36) Taylor, E. S. ; *ibid.* P. 363
- 37) Darling, S. L., H. Beisswenger and A. Wechsler ; *ibid.*, p. 297
- 38) Engstrom, F. and J. Sahagian ; *ibid.*, p. 309
- 39) Gierse, M ; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 347
- 40) Belin, F., James, D. E., Walker, D. J. and Warrick, B. J. ; *Circu. Fluid. Bed Tech. II*, ed. P. Basu and J. F. Large, 1988, p. 351
- 41) Hirama, T., H. Takeuchi and M. Horio ; *Proc. of the 9th Intn. Conf. on FBC, Boston, 1987*, p. 898
- 42) Amand, L-E. and B. Leckner ; *Circu. Fluid. Bed Tech. II*, ed. P. Basu and J. F. Large, Pergamon Press, 1988, p. 457
- 43) Tang, J. T. ; *ibid.*, p. 429
- 44) Suzuki, T. et al. ; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. P. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 387
- 45) Leckner, B. and Amand L-E ; *Proc. of the Intn. Conf. on FBC, Boston, 1987*, p. 891
- 46) Boyd, T. J. and M. A. Friedman ; *Circu. Fluid. Bed Tech. III*, ed. Basu, M. Horio and M. Hasatani, Pergamon Press, 1991, p. 297
- 47) Kullendorff, A. and S. Andersson ; *Circu. Fluid. Bed Tech.*, ed. P. Basu, Pergamon Press, 1986, p. 83
- 48) たとえば鈴木善三, 守富 寛; 燃料協会誌, 69, 1146 (1990)

ABSTRACT

Current Status of Industrial Applications of the Circulating Fluidized-Bed Technology and Circulating Fluidized-Bed Coal Combustors

The principle of the circulating fluidized-bed technology has been established in the thirties, and the first commercial plant by use of the technology was successfully operated in 1942 as a Fluid Catalytic Cracking process (so-called FCC process) to produce high octane gasoline from light oil. Currently the technology has commonly been used all over the world for coal combustors which have high capability for simultaneous control of nitric oxides and sulfur oxides emissions.

This paper firstly reviews not only the current status of industrial applications of the circulating fluidized-bed technology but also under developing technologies briefly. Then the performances and details of structural design of the circulating fluidized-bed coal combustors are described on the basis of the data obtained from the commercial boiler plants.

Tb³⁺ → Nd³⁺ 励起エネルギー伝達の非線形解析

外岡 和彦

1. はじめに

希土類イオンを活性物質として含む蛍光材料は高輝度の発光が得られ、また希土類イオンの種類を変えることにより発光色や発光寿命等を制御することができるので、ブラウン管、蛍光ランプ、レーザ等に広く利用されている。蛍光とはイオンなどの物質が光、電子線、電界、化学反応などにより励起エネルギーを得てその一部を光として放出する現象であり、希土類イオンの他に Tl⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺, Cr³⁺などがよく知られている。希土類元素は周期律表 a 属の La をはじめとする15種の元素である。安定な3価のイオンの外殻近くの電子配置図は 4fⁿ · 5s² · 5p⁶ であり、4f 殻の電子数 n は La³⁺ が 0 で、以下原子番号の順に1個ずつ増す。希土類イオンの光吸収や発光は主として不完全殻である 4f 殻によるものである。この 4f 電子はその外側の 5s · 5p 殻の8個の電子の遮蔽効果により結晶場の影響が少ないので、異なる媒質にあってもその光吸収や発光のスペクトルを Dieke ダイアグラム [1] によって見積もることができる。

媒質中に分散している希土類イオンの間には、その 4f 電子がつくる電気双極子や多重極子間の電氣的または磁氣的相互作用が存在する。これらの相互作用によって活性イオン間に励起エネルギー共鳴伝達が生ずることが、Förster [2] と Dexter [3] によって理論的に示された。これらの励起エネルギーの授受を行う活性イオンは、それぞれドナー、アクセプタとよばれている。希土類イオンは励起寿命が msec 程度と比較的永いので、高いエネルギー伝達効率を期待することができる。結晶やガラスの中の希土類イオンに関しては光吸収や発光の理論的研究が主であったが、最近では、光ファイバー型光増幅器 [4, 5] や導波路型ガラスレーザー [6, 7] などデバイスとしての実用化を目標とした研究も盛んに行われて

いる。これらの活性イオンを高濃度に添加したレーザーや光増幅器では励起エネルギーの誘導輻射だけでなく、共鳴伝達が大きな役割を演じている。

ドナーからアクセプタへの励起エネルギー伝達については、Förster, Dexter をはじめ、Inokuti-Hirayama [8], Yokota-Tanimoto [9], Weber [10] によって主として理論的に研究された。ここでは、エネルギー伝達のメカニズムに電気双極子-双極子相互作用、電気双極子-4重極子相互作用、交換相互作用及び励起の拡散を仮定することにより、蛍光強度の減衰について定式化が試みられたが、未解決の問題が多い。Förster の理論を基礎とするこれらのモデルでは励起エネルギーの輻射遷移、非輻射遷移及び共鳴伝達によるドナーの励起確率の変化を表わすレート方程式を線形微分方程式で近似することにより解析している。これらの解析では、ドナーのまわりのアクセプタの分布を完全なランダム分布と仮定しているために、解析の過程で無限大のエネルギー伝達速度を仮定しなければならないことや、蛍光の減衰曲線の計算において級数展開を用いるために、系の緩和時間よりも長い時間の解析に適用できないことなど、問題点が多い。これらの理論に基づくエネルギー伝達の研究では、ドナーとアクセプタが共存する状態でパルス励起による蛍光強度の緩和時間内的変化をアクセプタ濃度をパラメータとして測定することにより解析が試みられているが [11-17], ミクロな機構から励起エネルギー共鳴伝達を理解することは困難であった。

本研究では、ドナーだけでなくアクセプタが励起状態にある確率まで考慮し、レート方程式を非線形微分方程式として扱った。この非線形レート方程式の数値解析により、パルス励起直後の蛍光強度の非直線的な減衰が方程式の非線形性によるものとして理解できることを確認した。このモデ

ルをガラス中の Tb^{3+} の蛍光のパルス応答に適用したところ実験結果をよく説明できた。さらに、エネルギー伝達確率がアクセプタ濃度に依存することからドナーとアクセプタの分布に新しい分布関数を導入すべきことを示し、ランダムな分布だけでなくドナー・アクセプタの凝集を含む新しい動径分布関数を提案した。この非線形解析により、希土類イオン間の励起エネルギー共鳴伝達のメカニズムをより詳細に解析することが可能となる。レーザ動作のように活性イオンを高濃度に添加し、かつ強く励起された系の解析には特に有用である。

2. 理 論

Dexter [3] によれば一対のエネルギードナーとエネルギーアクセプタ間のエネルギー伝達確率 P は、電気双極子-双極子相互作用を仮定すると

$$P = \frac{3 \hbar^4 c^4 Q_a \nu_R}{4 \pi n^4 r^6} \left(\frac{\epsilon}{\kappa^{1/2} \epsilon_c} \right)^4 \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 c は光速、 n は媒質の屈折率、 r はドナーとアクセプタの距離、 E はエネルギー、 ν_R はドナーの輻射によるエネルギー緩和速度 (輻射遷移確率)、 κ は媒質の誘電率、 ϵ および ϵ_c はそれぞれ結晶中および真空中での原子にはたらく電場で、 $(\epsilon/\kappa^{1/2} \epsilon_c)$ はほぼ 1 に等しいとみてよい。 $f_d(E)$ は規格化されたドナーの発光スペクトル、 $F_a(E)$ は規格化されたアクセプタの吸収スペクトル、 Q_a はアクセプタの吸収断面積 $\sigma_a(E)$ のエネルギー E に関する積分である。伝達確率 P は全エネルギー範囲におけるドナーの自然輻射の確率とアクセプタの誘導吸収の重なり積分を含んでいるので、量子力学的な観点から見て輻射遷移の始状態、終状態が共に複数ある場合にも式(1)が成り立つ。ただし、本論文では始状態は唯一であることを仮定して計算を進める。このとき、 ν_R はすべての終状態への輻射遷移率の和として与えられる。さらに式(1)からは、 $f_d(E)$ と $F_a(E)$ が時間に依存しないならばエネルギー伝達の確率 P も時間に依存しないことがわかる。

ドナーとアクセプタの間の相互作用には電気双極子-双極子相互作用、電気双極子-4重極子相互作用、交換相互作用などがあり、従来の解析方法ではこれらの違いが減衰曲線を特徴づけるので

区別が重要であったが、本論文に述べる解析法では、レート方程式の非線形項およびドナーとアクセプタの動径分布関数が重要な点であり、相互作用の区別はあまり重要ではない。ただし、エネルギー伝達の臨界距離を求めるときに相互作用の区別が必要になるので、ここでは電気双極子-双極子相互作用を仮定する。物性論的にも、ガラス構造はミクロな対称性が低いので、そこに添加された希土類イオンの光学遷移は電気双極子遷移が主であると仮定するのが妥当である。他の多重極子相互作用の場合でも、非線形解析によれば定性的には同様の減衰曲線が得られる。式(1)において、 P の ν_R/R^6 に対する比例係数を

$$D = \frac{3 \hbar^4 c^4}{4 \pi n^4} \left(\frac{\epsilon}{\kappa^{1/2} \epsilon_c} \right)^4 \int \sigma_a(E) dE \int \frac{f_d(E) F_a(E)}{E^4} dE \quad (2)$$

とおくと、1組のドナーとアクセプタの間のエネルギー伝達の確率 $P(r)$ は

$$P(r) = \frac{\nu_R D}{r^6} \quad (3)$$

と表現される。

実際の系ではドナーとアクセプタが複数存在するので、エネルギー伝達の確率はドナーとアクセプタの空間分布に依存する。ガラス中にドナーとアクセプタが共存する場合を考えると、Fig. 1 に示すようなランダムな空間分布を仮定することができる。通常、ドナー及びアクセプタは陽イオンであるので、これら活性イオンの周囲には酸素イ

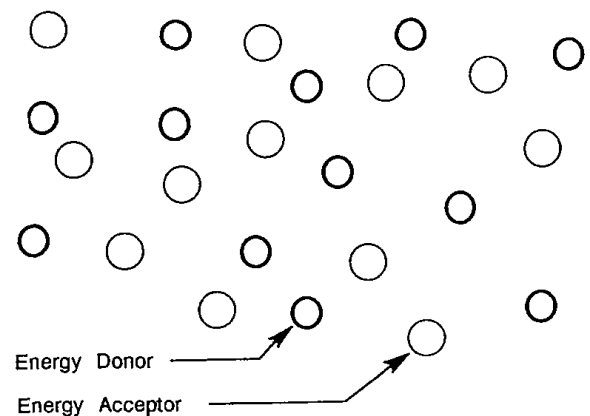


Fig. 1. Randomly distributed donors and acceptors in glassy medium. Since donors and acceptors are usually cations, there exist anions such as O^{2-} among active ions. Although, these anions were omitted in the figure for clarity.

オンのような陰イオンが存在するが、図では見やすくするために励起エネルギーの授受を行うドナーとアクセプタのみを示した。

Fig. 2 に励起エネルギー共鳴伝達のモデルを示す。ドナーはエネルギーを周りのアクセプタに与え、アクセプタはエネルギーをドナーから受け取るが、一般にドナーの濃度とアクセプタの濃度は異なるのでこれらの確率の計算には異なる取扱が必要である。まず、1個のドナーからまわりのアクセプタへエネルギーを伝達する確率をミクロなモデルを用いて計算する。Fig. 2(a) に示すように、ドナーのまわりにアクセプタが N_a 個存在する場合には、ドナーとアクセプタ間の距離をそれぞれ R_{ak} ($k = 1 \sim N_a$) とおくことにより、ドナーからこれら N_a 個のアクセプタへのエネルギー伝達の確率 P_a は個々のアクセプタへの伝達確率への和

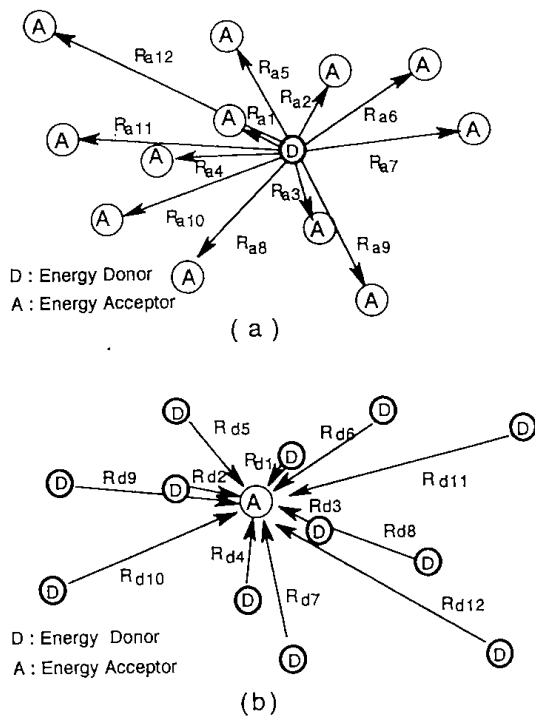


Fig. 2. Schematic diagram of energy transfer paths between donors and acceptors with the same distribution of Fig. 1. One specific donor gives energy to nearby acceptors and one specific acceptor obtains energy from nearby donors. The probability of energy transfer for each case is different when the spatial distribution of donors and acceptors are different. (a) Energy transfer paths from a donor to acceptors. (b) Energy transfer paths from donors to an acceptor.

$$P_a = \nu_R D \sum_{k=1}^{N_a} R_{ak}^{-6} \quad (4)$$

で与えられる。一方、アクセプタがドナーからエネルギーを受け取る確率 P_d は、Fig. 2(b) のように、まわりに存在するエネルギードナーの個数を N_d 、ドナーとアクセプタ間の距離をそれぞれ R_{dk} ($k = 1 \sim N_d$) とおくと、式(4)と同様に

$$P_d = \nu_R D \sum_{k=1}^{N_d} R_{dk}^{-6} \quad (5)$$

で与えられる。

Förster [2] はアクセプタが励起状態にあるかどうかを無視し、エネルギー伝達のメカニズムが電気双極子-双極子相互作用の場合についてドナーが励起状態にある確率 $\rho_d(t)$ のレート方程式

$$\frac{d\rho_d(t)}{dt} = \nu_R \rho_d(t) - \nu_R D \sum_{k=1}^{N_d} R_{dk}^{-6} \rho_d(t) \quad (6)$$

を解き、パルス励起の場合の減衰曲線をアクセプタ濃度をパラメータとして求めた。具体的な減衰曲線の導出にはアクセプタの分布関数の具体的な定式化が必要であるので、Förster はイオン半径内においてさえも完全にランダムな分布

$$w_a(r) = 4\pi r^2 / V \quad (7)$$

を仮定した。ただし、 $V = 4\pi R_g^3 / 3$ は規格化のための係数で、ある1個のドナーを中心に半径 R_g の球面内において1個のアクセプタが存在するように分布関数 $w_a(r)$ を規格化する。十分大きな R_g をとれば、アクセプタの個数 N_a とアクセプタ濃度 C_a との間には、

$$N_a = \frac{4}{3} \pi R_g^3 C_a \quad (8)$$

なる関係が成り立つので、パラメータ N_a の代わりにマクロな量 C_a を導入することができる。

Förster はアクセプタ濃度 C_a をパラメータとしてパルス励起による蛍光の減衰曲線の測定を行い、理論と実験の比較的良い一致を見た。ところが、Förster の理論では分布関数として式(7)を選んだために、式(4)に対応するエネルギー伝達の確率を表すマクロな量

$$\lim_{R_g \rightarrow \infty} \int_0^{R_g} w_a(r) P(r) dr = \lim_{R_g \rightarrow \infty} \nu_R D N_a \int_0^{R_g} 3r^{-4} R_g^{-3} dr \quad (9)$$

が発散してしまうという大きな問題が生じた。Förster はこの問題を級数展開を用い、系の緩和時間程度の範囲で有効な解を得ることによって解

決したが、Förster の理論をより正確に反映しているはずの $t = 0$ の近傍で実験結果との差異が大きくなることが知られている [15]。Förster の理論によってもアクセプタが比較的低濃度である場合には実験結果をかなり良く説明することができるが、アクセプタ濃度が高くエネルギー伝達確率がドナーの輻射遷移確率よりも大きくなる場合には、アクセプタの励起状態を考慮する必要があると考えられる。また、Förster の理論では発散してしまう式(4)(5)に対応するエネルギー伝達の確率を表すマクロな量は、物理的な意味を考えれば任意の時刻 t において有限な値をもつべきである。

そこで、本論文では有限なエネルギー伝達確率 ν_T を導入し、レート方程式として

$$\begin{cases} \frac{d\rho_d(t)}{dt} = (1 - \rho_a(t))g - (\nu_R + \nu_N)\rho_d(t) \\ \quad - C_a \nu_T (1 - \rho_a(t))\rho_d(t) \\ \frac{d\rho_a(t)}{dt} = C_d \nu_T (1 - \rho_a(t))\rho_d(t) - \nu_A \rho_a(t) \end{cases} \quad (10)$$

を採用する。ただし、 g はドナーが励起される確率、 ν_N は非輻射によるドナーの励起エネルギー緩和速度、 ν_R は輻射によるドナーの励起エネルギー緩和速度、 C_d はドナー濃度、 $\rho_a(t)$ はエネルギーアクセプタが励起状態にある確率、 ν_A はエネルギーアクセプタの励起エネルギー緩和速度である。 ν_T は

$$\nu_T = \nu_{RD} \int_0^{R_g} w(r) r^{-6} dr \quad (11)$$

で定義され、単位面積 (1 m^2) に 1 組のドナー・アクセプタが存在するときのドナー・アクセプタ間のエネルギー伝達確率である。ここで、 R_g は体積 $4\pi R_g^3/3$ を 1 m^3 とする値で、 $R_g = 0.62 \text{ m}$ である。 $w(r)$ はドナーおよびアクセプタに共通の動径分布関数である。エネルギー共鳴伝達は電気双極子-双極子相互作用、双極子-四重極子相互作用、交換相互作用などがその原因であり、これらの相互作用は 10 nm 程度までしか生じないので、積分の体積は単位体積をとれば十分である。エネルギー伝達の確率 ν_T はドナーに対するアクセプタの空間分布に大きく依存するので分布関数の評価は重要である。ガラスに添加されたドナーおよびアクセプタの場合には十分大きな体積をとれば、分布関数をドナーおよびアクセプタの濃度に依存しない特定の関数 $w(r)$ で近似すること

ができると考えられる。

レート方程式(10)と Förster が解いたレート方程式との違いはアクセプタの励起状態を考慮したこと、非線形項 $\rho_a(t) \cdot \rho_d(t)$ を加えたこと、励起光によってドナーが励起される項 $(1 - \rho_d(t))g$ を加えたこと、ドナーの非輻射遷移を考慮したこと、任意の時刻 t において有限なエネルギー伝達確率 ν_T を仮定したことである。ここでは、分布関数 $w(r)$ はアクセプタ及びドナーの濃度に依存しないことを仮定したので、 ν_T は定数であると考えられる。また、入射光による励起項を加えたので、従来理論的な解析ができなかった連続光励起による定常状態への応用も可能である。

ドナーの蛍光強度 $I(t)$ はドナーが励起状態にある確率 $\rho_d(t)$ とドナー濃度 C_d に比例するので、同じ始状態からの輻射遷移を起源とする蛍光の測定によって $\rho_d(t)$ を評価することができる。すなわち、比例係数 α を導入することにより

$$I(t) = \alpha C_d \rho_d(t) \quad (12)$$

と表現できる。

3. 実験結果との比較

パルス励起直後の蛍光強度の減衰はレート方程式(10)と(12)で与えられる。数値計算により解を求め、Tb, Nd: Ca(PO₃)₂ ガラスにおける Nakazawa らの実験結果 [11] と比較した。励起は ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ の遷移に対応する $\lambda = 480 \text{ nm}$ の光、測定は ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ の遷移に対応する $\lambda = 540 \text{ nm}$ の蛍光である。紫外光励起による Tb³⁺ の蛍光では 5D_3 および 5D_4 が主な発光準位である。 5D_4 の励起状態は ${}^7F_0, {}^7F_1, {}^7F_2, {}^7F_3, {}^7F_4, {}^7F_5, {}^7F_6$ の各準位に遷移して緑色の蛍光を発する。Fig. 3 に Tb³⁺ と Nd³⁺ のエネルギー準位を示す。Tb³⁺ と Nd³⁺ が近接して存在すると Tb³⁺ の ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ の遷移と Nd³⁺ の ${}^4I_{9/2} \rightarrow {}^2G_{7/2}, {}^4G_{5/2}$ の遷移の間で励起エネルギーの共鳴伝達が生ずる。

Nakazawa らは Inokuti-Hirayama の式 [8] を用いてカーブフィッティングによりエネルギー伝達を解析している。Inokuti-Hirayama の式は Förster の理論を電気双極子-四重極子相互作用、四重極子-四重極子相互作用の場合に拡張したもので、パルス励起の場合の減衰曲線

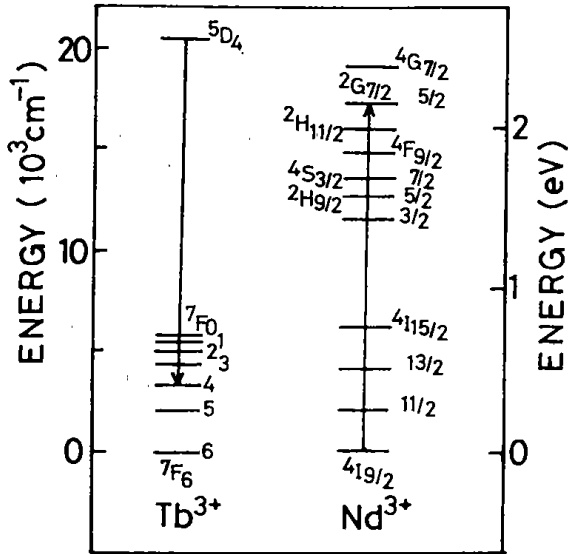


Fig. 3. Schematic energy level diagram of Tb^{3+} and Nd^{3+} . Arrows illustrate resonant energy transfer from Tb^{3+} to Nd^{3+} ions.

$$I(t) = I(0) \exp \left\{ -\nu_R t - \Gamma \left(1 - \frac{3}{s} \right) \frac{C_a}{C_0} (\nu_R t)^{3/s} \right\} \quad (13)$$

を与える。ここで、 C_0 はアクセプタの臨界濃度、 s は多重極相互作用を表すパラメータで電気双極子-双極子相互作用、電気双極子-四重極子相互作用、四重極子-四重極子相互作用に対応してそれぞれ $s = 6, 8, 10$ である。Inokuti-Hirayama の式は非線形解析法との比較検討において重要であるので、Förster の理論にそって導出の過程を付録 1 に示す。 Tb^{3+} の $5D_4 \rightarrow 7F_4$ から Nd^{3+} の $4I_{9/2} \rightarrow 2G_{7/2}, 4G_{5/2}$ へのエネルギー伝達では電気双極子-四重極子相互作用 ($s = 8$) を仮定

することにより、系の緩和時間程度の領域では実験結果とのかなり良い一致が報告されている [11]。

非線形レート方程式の数値解析によりカーブフィッティングさせた結果を Inokuti-Hirayama の式による曲線と比較して Fig. 4 に示す。また、カーブフィッティングに用いたプログラムを付録 2 に、得られたパラメータの値を Table 1 に示す。

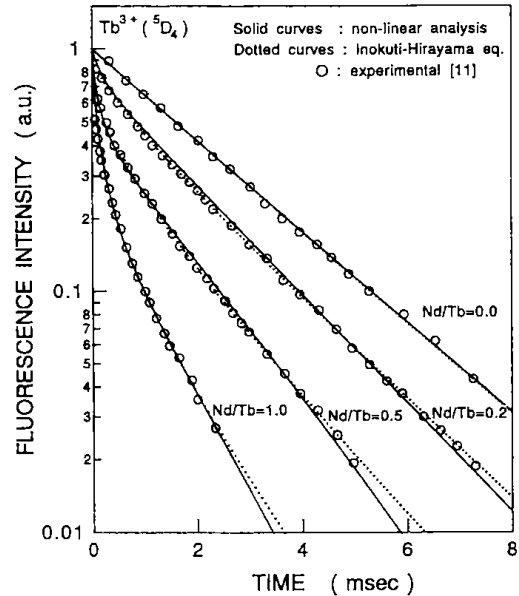


Fig. 4. Fluorescence decay curves of Tb^{3+} under the influence of energy transfer to Nd^{3+} in $Ca(PO_3)_2$ glasses. Theoretical curves (solid curves) of the non-linear analysis were fitted to the experimental results (solid circles) [11], comparing with the Inokuti-Hirayama equation (dotted curves) based on Förster theory. For the case of $Nd/Tb = 0.0$, both theory give the same decay curve.

Table 1. Parameters for the fitted decay curves by the non-linear analysis. Parameters are determined by the experimental data [11] shown in Fig. 6. Parameters D and β are estimated as common parameters for various molar ratios Tb/Nd .

	$Nd/Tb=0.0$	$Nd/Tb=0.2$	$Nd/Tb=0.5$	$Nd/Tb=1.0$
ν_R (sec $^{-1}$)	400	400	400	400
ν_N (sec $^{-1}$)	32	118	203	456
ν_T (sec $^{-1}$)	0	2.96×10^{-23}	3.71×10^{-23}	5.7×10^{-23}
$\rho_d(t=0)$	1.0	1.0	1.0	1.0
$\rho_a(t=0)$	0.0	0.0	0.0	0.2
C_a (m $^{-3}$)	0.0	4×10^{25}	1×10^{26}	2×10^{26}
ν_A (sec $^{-1}$)	0	0	0	0

励起光は十分強いとして $\rho_d(0) = 1$ を仮定した。 $\lambda = 480 \text{ nm}$ の入射光により励起されるのはドナーであるが、 $2 \mu \text{ sec}$ のごく短い励起の間でもドナーからアクセプタへのエネルギー伝達は生じ、アクセプタに伝達されるエネルギーの量はエネルギー伝達の確率に依存するので、濃度比 Nd/Tb に応じて $\rho_a(0)$ の値を 0, 0, 0, 0.2 と仮定した。 Tb^{3+} の濃度は 0.03 mole/mole , Nd^{3+} の濃度は $0.00 \sim 0.030 \text{ mole/mole}$ 。ドナー濃度を概算すると、 $C_d = 2 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ である。

4. 検 討

4. 1 Inokuti-Hirayama の式との比較

非線形レート方程式(10)によって蛍光強度の非指数関数的減衰を説明できることが Fig. 4 から確認できる。もっとも、今まで蛍光の減衰曲線の解析に用いられてきた Förster の理論を基礎とする Inokuti-Hirayama の式によってもこの減衰曲線は説明可能であり、両者の差異は系の緩和時間オーダーの時間領域においては少ない。しかしながら、

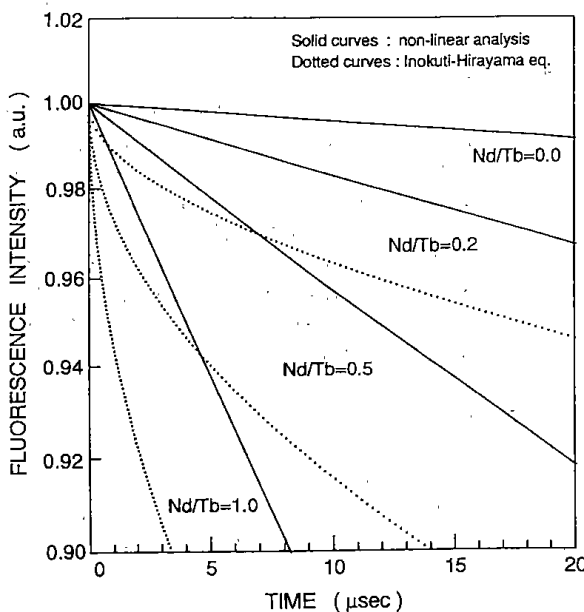


Fig. 5. Magnified view of Fig. 4. Comparing the curves of the nonlinear analysis with Inokuti-Hirayama equation, great differences are found near the initial point. The decay curves by the nonlinear analysis are almost linear in semi-log coordinate. The decay curves by the Inokuti-Hirayama equation are non-exponential in its nature and have infinite slope at the initial point even with a low acceptor concentration.

Inokuti-Hirayama の式(13)は本質的に非指数関数的であり、減衰曲線の $t = 0$ の近傍において両者の間に大きな差異が現れると予測されるので、 $t = 0$ の近傍を詳細に検討する。 Fig. 5 に非線形解析による曲線と Inokuti-Hirayama の式による曲線を比較して示す。系の緩和時間に対して十分短い $t = 20 \mu \text{ sec}$ までの範囲では、両者の曲線に顕著な差異が認められる。ただし、アクセプタを添加しない場合 ($\text{Nd/Nb} = 0.0$) には両者の解析結果は同じ曲線を与える。 Inokuti-Hirayama の式による曲線では $t = 0$ に近づくにしたがい傾きが急激に大きくなり、ごく低いアクセプタ濃度においても $t = 0$ では y 軸に接してしまう。これはドナーからアクセプタへのエネルギー伝達確率が $t = 0$ において発散してしまうことを意味し、物理的に意味のある解釈をすることができない。

一方、非線形解析による曲線は系の緩和時間よりも十分短い時間範囲では指数関数的であり、片対数の座標系では $t = 0$ の近傍においては有限の傾きを持った直線に収束する。すなわち、非線形解析では導入したパラメータに物理的に明確な意味を与え、かつ、すべての時間領域においてこれらのパラメータを合理的に定めることができる。

4. 2 ドナーとアクセプタの動径分布関数

次に、ドナーとアクセプタの動径分布関数について検討する。ガラスのようなアモルファスにおいては、分布関数が濃度に依存しない距離のみの関数であるとして仮定すると、エネルギー伝達の確率 ν_T は定数であるべきである。しかしながら、 ν_T のアクセプタ濃度依存性を Table 1 から評価したところ、 Fig. 6 に示すようなアクセプタ濃度に対して線形の依存性が認められた。エネルギー伝達確率がアクセプタ濃度に依存することは Y_2O_3 結晶における $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ のエネルギー伝達 [15] や磷酸塩ガラスにおける $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Er}^{3+}$ のエネルギー伝達 [17] においても報告されている。この原因は、当初の仮定とは異なりドナーとアクセプタの分布関数に濃度依存性があるためと考えられる。

分布関数についてのこれまでの仮定は、式(11)の ν_T をドナーおよびアクセプタの濃度に依存しない定数として与える分布関数 $w(r)$ が存在するということであった。残念ながら、パラメータ ν_T は式(11)で定義された定積分で与えられる量で

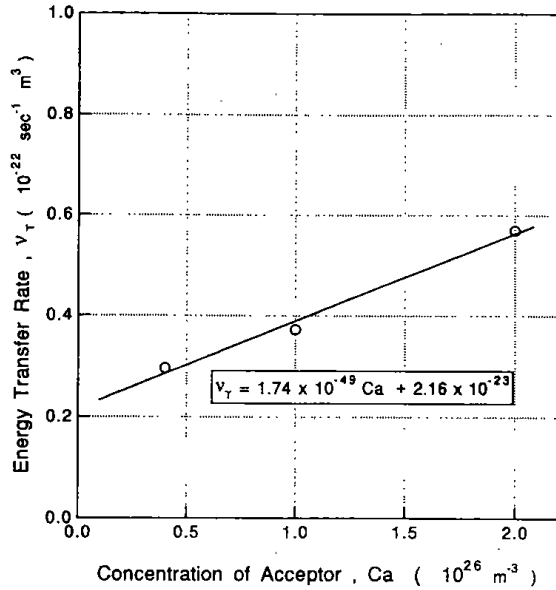


Fig. 6. Concentration dependence of the energy transfer rate ν_T . Not only the random distribution but also the segregation of donors and acceptors are expected from the linear dependence of ν_T .

あるため、蛍光の減衰曲線の計測のみからでは分布関数を直接的に知ることはできない。そこで、物性論的な考察により分布関数を推定する。第1次近似では、Försterの仮定のようにドナーに対してのアクセプタの分布関数は濃度に依存しないとすべきであるが、ガラスのようなアモルファスにおいても添加物の濃度を高めると凝集しさらには結晶化する。また、すべての物質について、その構成要素は原子であるのでイオン-イオン間の最近接距離が存在する。

これらの考察から、ドナーおよびアクセプタの動径分布関数は Fig. 7 に示すような最近接位置の外側でのランダムな分布と凝集の和として与えら

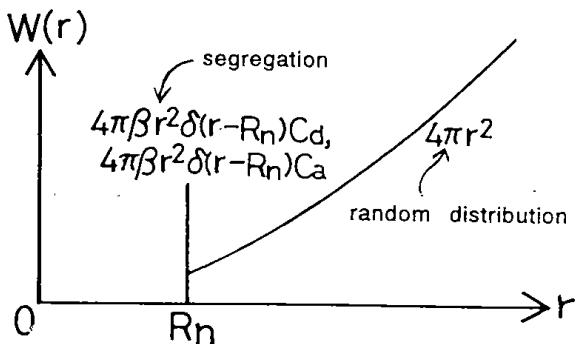


Fig. 7. Modified distribution function including the random distribution and the segregation of donors and acceptors.

れると考えられる。このような分布関数を導入すると、ドナーに対するアクセプタの分布関数 $W_a(r)$ とアクセプタに対するドナーの分布関数 $W_d(r)$ は異なると予測される。そこで、分布関数の第2次近似として、

$$w_a(r) = \begin{cases} 4\pi r^2 + 4\pi\beta r^2 C_d \delta(r - R_n) & r \geq R_n \\ 0 & r < R_n \end{cases} \quad (14)$$

$$w_d(r) = \begin{cases} 4\pi r^2 + 4\pi\beta r^2 C_a \delta(r - R_n) & r \geq R_n \\ 0 & r < R_n \end{cases} \quad (15)$$

を採用する。ここで、 C_a はアクセプタ濃度、 C_d はドナー濃度、 R_n はドナーとアクセプタの最近接距離、 β はドナーとアクセプタの凝集しやすさを表わすパラメータ、 $w_a(r)$ 、 $w_d(r)$ の第一項 $4\pi r^2$ はランダムな分布を表わす。第二項 $4\pi\beta r^2 C_d \delta(r - R_n)$ は凝集を表わす項である。一般に、ドナーとアクセプタは共に陽イオンであるのでこれらの間には酸素イオンなどの陰イオンが存在する。このため、 R_n の値はドナーイオンを中心に考えたときの第2近接イオンまでの距離となる。具体的には、パラメータ R_n は NdTbO_3 を形成したときの $\text{Tb}^{3+} - \text{Nd}^{3+}$ の最近接距離であるので $R_n = 0.5 \text{ nm}$ である。この分布関数により、エネルギー伝達確率は

$$\nu_T = 4\pi D \nu_R / 3R_n^3 + 4\pi D \nu_R \beta C_d / R_n^4 \quad (16)$$

で与えられ、1次のアクセプタ濃度依存性を説明することができる。

4. 3 エネルギー伝達を特徴づけるパラメータ

カーブフィッティングの結果から Tb^{3+} の規格化発光スペクトルと Nd^{3+} の規格化吸収スペクトルの重なり積分に依存するパラメータ $D = 1.6 \times 10^{-54} \text{ m}^6$ 、およびドナーとアクセプタの凝集の程度を現すパラメータ $\beta = 1.3 \times 10^{-36} \text{ m}^4$ を得た。 Tb^{3+} の周囲の第2近接イオン位置に凝集している Nd^{3+} イオンの数は $4\pi\beta R_n^2 C_a C_d = 0.16$ 個と評価され、凝集の程度は低いと考えられる。

ところで、パラメータ D は距離の6乗の次元をもったパラメータであるので

$$D = R_0^6 \quad (17)$$

とおくと、 R_0 は距離の次元をもったパラメータとなる。このとき一対のドナーとアクセプタ間のエネルギー伝達の確率は

$$P(r) = \nu_R \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (18)$$

と表現され、 $R = R_0$ において励起エネルギーが輻射によって失われる確率と共鳴伝達によって失われる確率が等しくなるので、 R_0 はエネルギー伝達の臨界距離と呼ばれている。実験結果の解析により得られたDの値から、 R_0 を求めたところ $R_0 = 1.1 \text{ nm}$ が得られた。

Tb^{3+} から Nd^{3+} へのエネルギー共鳴伝達は Tb^{3+} の $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{D}_4$ の遷移と Nd^{3+} の $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{G}_{7/2}$, $^4\text{G}_{5/2}$ の遷移の間で生ずるので、 $f_d(E) \cdot F_a(E)$ は $E = 2.12 \text{ eV}$ のごく近傍においてのみ零でないとして仮定してよい。 $n = 1.156$ ($n^4 = 6$)とにおいて得られたDの値から $\int \sigma_a(E) dE \cdot \int f_d(E) dE = 1.21 \times 10^{-27} \text{ eV}^{-1} \text{ m}^2$ を得た。また、 $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ガラス中の Nd^{3+} のおよその値として、 $\sigma_a \approx 10^{-24} \text{ m}^2$, $\int \sigma_a(E) dE \approx 10^{-22} \text{ m}^2$ を仮定すると、重なり積分として $\int f_d(E) F_a(E) dE \approx 10^{-5} \text{ eV}^{-1}$ が得られた。

5. まとめ

励起エネルギーの共鳴伝達をアクセプタ系の励起状態まで考慮した非線形レート方程式により解析した。パルス励起による蛍光強度の減衰における非指数関数的変化が、レート方程式の非線形性により説明できることを数値解析により確認した。この非線形解析法を $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ガラス中の $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ エネルギー共鳴伝達が生じている場合の Tb^{3+} 蛍光強度の減衰曲線に適用してNakazawaらの実験結果と比較した。その結果、パルス励起による減衰曲線を励起エネルギー共鳴伝達確率、励起エネルギー輻射遷移確率および非輻射遷移確率をパラメータとして説明することができた。

非線形解析による減衰曲線とInokuti-Hirayamaの式による減衰曲線を比較したところ、系の緩和時間程度の領域では差異は少なく共に実験結果をよく説明することができた。しかし、系の緩和時間よりも十分短い $t = 0$ 近傍での振舞いには顕著な違いが認められた。Försterの理論を基礎としたInokuti-Hirayamaの式は本質的に非指数関数的であり、ごく低いアクセプタ濃度の場合でも $t = 0$ の近傍においては減衰曲線の導関数が発散してしまうことを確認した。これは、 $t = 0$ ではドナーからアクセプタへのエネルギー伝達確率が無限大になることを意味し、物理的に意味のある解釈を

することができない。一方、非線形解析による曲線では非関数的な減衰が現れるのは系の緩和時間前後においてであり、緩和時間よりも十分短い時間範囲では指数関数となり、片対数の座標系では $t = 0$ の近傍においては有限の傾きを持った直線に収束する。すなわち、非線形解析では導入したパラメータをすべての時間領域において合理的に定めることができる。

エネルギー伝達確率 ν_T のアクセプタおよびドナー濃度依存性からドナーとアクセプタの分布関数について検討し、ドナーとアクセプタの間の最近接位置の存在と、ドナー・アクセプタの凝集を表現できる新しい関数を提案した。また、ガラス中の $\text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{Nd}^{3+}$ エネルギー伝達の機構に電気双極子-双極子相互作用を仮定し解析したところ、エネルギー伝達の臨界距離として $R_0 = 1.1 \text{ nm}$ が得られた。この R_0 の値から Tb^{3+} の規格化発光スペクトルと Nd^{3+} の規格化吸収スペクトルの重なり積分として $\int f_d(E) F_a(E) dE \approx 10^{-5} \text{ eV}^{-1}$ が得られた。

謝 辞

本論文をまとめるにあたりご指導いただいた、埼玉大学工学部山田興治教授、ならびに、有益な助言をいただいた埼玉大学工学部鎌田憲彦博士、当試験所材料開発部矢部勝昌博士に感謝いたします。

参考文献

- [1] G. E. Dieke, "Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals" (Interscience Publishers, 1968).
- [2] Th. Förster, Z. Naturforsch., 4a, 321 (1949).
- [3] D. L. Dexter, J. Chem. Phys., 21, 836 (1953).
- [4] C. J. Koester and E. Snitzer, Appl. Opt., 3, 1182 (1964).
- [5] M. Nakazawa, Y. Kimura and K. Suzuki, Appl. Phys. Lett., 54, 295 (1989).
- [6] H. Aoki, O. Maruyama and Y. Asahara, IEEE Photon. Tec. Lett. 2, 459 (1990).
- [7] G. R. j. Robertson and P. E. Jessop, Appl. Opt., 30, 276 (1991).
- [8] M. Inokuti and F. Hirayama, J. Chem.

Phys., 43, 1078 (1965).

- [9] M. Yokota and O. Tanimoto, J. Phys. Soc. Jap., 22, 779 (1967).
 [10] M. J. Weber, Phys. Rev. B4, 2923 (1971).
 [11] E. Nakazawa and S. Shionoya, J. Chem. Phys., 47, 3211 (1967).
 [12] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent and J. L. Glasper, Solid State Comm., 20, 673 (1976).
 [13] L. G. Van Uitert, J. Lumin., 4, 1 (1971).
 [14] A. Kermaoui, C. Barthou, J. P. Denis and B. Blanzat, J. Lumin., 29, 295 (1984).
 [15] T. Kim Anh et al., J. Lumin., 39, 215 (1988).
 [16] M. Bettinelli, G. Ingletto, J. Lumin., 43, 115 (1989).
 [17] B. C. Joshi and U. C. Pandey, J. Phy. Chem. Solids, 50, 599 (1989).

(平成2年11月受付)

付録 1

この付録では Förster の理論に沿って Inokuti-Hirayama の式を導く。時刻 t においてドナーが励起状態にある確率 $\rho_d(t)$ についての方程式

$$\frac{1}{\rho_d(t)} \cdot \frac{d\rho_d(t)}{dt} = -\nu_R - \nu_{RD} \sum_{k=1}^N R_k^{-s} \quad (\text{A } 1)$$

から出発する。ここで、 R_k は着目しているドナーと k 番目のアクセプタ間の距離である。式 (A 1) は式(6)を変形したものである。方程式 (A 1) の解は

$$\rho_d(t) = \rho_d(0) \exp(-\nu_R t - \nu_{RD} \sum_{k=1}^N R_k^{-s} t) \quad (\text{A } 2)$$

で与えられる。分布関数を $w(r)$ を導入することにより、蛍光強度に対応する $\rho_d(t)$ のマクロな量を

$$I(t) = I(0) \exp(-\nu_R t) \lim_{R_g \rightarrow \infty} \left[\int_0^{R_g} w(r) \exp(-\nu_{RD} r^{-s}) dr \right]^N \quad (\text{A } 3)$$

と得ることができる。ここで、

$$N = \frac{4}{3} \pi R_g^3 C_a, \quad (\text{A } 4)$$

$$\int_0^{R_g} w(r) dr = 1 \quad (\text{A } 5)$$

また、 C_a はアクセプタ濃度である。

$$J(t) = \int_0^{R_g} w(r) \exp(-\nu_{RD} r^{-s}) dr \quad (\text{A } 6)$$

とおくことにより、

$$I(t) = I(0) \exp(-\nu_R t) \lim_{R_g \rightarrow \infty} [J(t)]^N \quad (\text{A } 7)$$

と表現することができる。ここで、完全にランダムな分布

$$w(r) = 4\pi r^2/V \quad (\text{A } 8)$$

を仮定し、

$$V = \frac{4}{3} \pi R_g^3 \quad (\text{A } 9)$$

とおくと、関数 $J(t)$ は

$$J(t) = \frac{4\pi}{V} \int_0^{R_g} r^2 \exp(-\nu_{RD} r^{-s}) dr \quad (\text{A } 10)$$

で与えられる。

ここで、積分変数を r から

$$\zeta = \nu_{RD} r^{-s} \quad (\text{A } 11)$$

に変換すると

$$J(t) = \frac{4\pi}{VS} (\nu_{RD} t)^{3/s} \int_{\zeta_g}^{\infty} \zeta^{-1-3/s} \exp(-\zeta) d\zeta \quad (\text{A } 12)$$

が得られる。ただし、

$$\zeta_g = \nu_{RD} t R_g^{-s} \approx 0 \quad (\text{A } 13)$$

である。ところで、

$$\begin{aligned} & \int_{\zeta_g}^{\infty} \zeta^{-1-3/s} \exp(-\zeta) d\zeta \\ &= \frac{s}{3} \zeta_g^{-3/s} \exp(-\zeta_g) - \frac{s}{3} \Gamma(1-3/s) \\ &+ \frac{s}{3} \int_0^{\zeta_g} \zeta^{-3/s} \exp(-\zeta) d\zeta \quad (\text{A } 14) \end{aligned}$$

$\zeta_g \approx 0$ さらに $s > 3$ であるから

$$J(t) = 1 - \zeta_g^{3/s} \Gamma(1-3/s) \quad (\text{A } 15)$$

が得られる。次に、式 (A 4)、式 (A 13)、式 (A 15) を用いると

$$J(t) = 1 - \frac{4}{3} \pi C_a (\nu_R D t)^{3/s}$$

$$\Gamma(1 - 3/s) \frac{1}{N} \quad (\text{A 16})$$

と変形できる。ただし、 N はアクセプタの個数である。ここで、 $e = 2.718\dots$ についての公式

$$\exp(x) = \lim_{N \rightarrow \infty} (1 + x/N)^N \quad (\text{A 17})$$

を用いると

$$I(t) = I(0) \exp(-\nu_R t) \exp \left[-\frac{4}{3} \pi C_a \Gamma(1 - 3/s) (\nu_R D t)^{3/s} \right] \quad (\text{A 18})$$

が得られる。最後に、パラメーター

$$C_0 = \frac{3}{4\pi} D^{-3/s} \quad (\text{A 19})$$

を導入すると、Inokuti-Hirayama の式

$$I(t) = I(0) \exp[-\nu_R t - \Gamma(1 - 3/s) \frac{C_a}{C_0} (\nu_R t)^{3/s}] \quad (\text{A 20})$$

を導くことができる。

付録 2

数値解析に用いたプログラムを以下に示す。このプログラムはレート方程式を差分方程式で近似し、数値計算により評価式 SqrSum の最小値を与えるパラメータを求めるものである。測定値と推定された解曲線とを同時に表示しながらフィッティングを進めるので、結果の確認を容易に行うことができる。解曲線は比較的単調な変化をするので、得られたパラメータは初期値にほとんど依存しない。しかしながら、プログラムには繰り返し計算が多いので、特に重要な差分方程式の計算には 80 ビット浮動小数点型の実数である extended real を用いた。コンパイラーは Turbo Pascal 4.0 を用い、プログラムの実行には数値演算プロセッサ 80287 を付加した PC 9801 VX を用いた。

```

Program Fitting_to_Tb_Nd;
{          written by K. TONOOKA on 1990-8-29 }
{ analysis of decay curves }
{   for energy transfer of electronic excitation }
{          by a coupled non-linear rate equation }

```

```

uses crt, dos, graph; { for Turbo Pascal v4.0 & v5.0 }

```

```

( ** $I  ¥ lib 3 ¥ TPGL98. inc * )

```

```

( ** $i  TPGL 150. inc * )

```

```

{ $i ¥ pascal ¥ lib 3 ¥arithfun. inc }

```

```

{ * i ¥ pascal ¥ lib 4 ¥ tp4g198. inc }

```

```

const

```

```

    Ymin = 0.5e-2; Ymax = 2e0;

```

```

    t1 = 0; t2 = 10e-3;

```

```

type

```

```

    Nreal = extended;

```

```

    str20 = string [ 20 ];

```

```

    Rarray = array [ 1..30 ] of Nreal;

```

```

var

```

```

    i, k, NumofData, trial : integer;

```

```

    NuR, D, Rn, Rg, g, beta, alpha : Nreal;

```

```

    SqrSum, deltaT, RHOa0 : Nreal;

```

```

    Intensity, Ca, Cd, NuT0, NuN, NuA, t : Nreal;

```

```

    Xdata, Ydata, RHodata : Rarray;

```

```

    sampleName : str 20;

```

```

{ $i ¥ pascal ¥ turbo4 ¥ dat2tbNd. pas }

```

```

procedure SetInitialValues;

```

```

    begin

```

```

        beta := 1e-35;

```

```

        deltaT := t2/1000;

```

```

        NuR := 400.0; D := 2e-54;

```

```

        Rn := 0.5e-9; Rg := 1e-6; g := 50;

```

```

        NuT0 := 4 * Pi * D * NuR/3/Rn/Rn/Rn;

```

```

        NuN := 100; NuA := 10;

```

```

        alpha := 1.0;

```

```

        Cd := 2e26; Ca := 0.40e26;

```

```

        NuT := 0.50e-22;

```

```

        RHOa0 := 0.0;

```

```

    end;

```

```

Procedure CalcNextRHO ;
  var  a : Nreal ;
  begin
    a := Ca * NuT * RHOD * (1-RHOa) ;
    RHOddt := -(NuR + NuN) * RHOD-a ;
    RHOadt := Cd * NuT * RHOD * (1-RHOa)-NuA * RHOa ;
    RHOD := RHOD + deltaT * RHOddt ;
    RHOa := RHOa + deltaT * RHOadt ;
    t := t + deltaT ;
  end ;

procedure MakeRHodata ;
  var  k : integer ;
  begin
    t := t1 ; RHOD := 1 ; RHOa := RHOa0 ;
    while t < Xdata [ numofdata ]+ deltaT do
      begin { writeln (t, RHOD) ; }
        for k := 1 to NumofData do
          begin
            if (t >= (Xdata [ k ]-deltaT/2))
                and (t <= (Xdata [ k ]+ deltaT/2))
              then begin
                RHodata [ k ] := RHOD ;
              end ;
            end ;
          CalcNextRHO ;
        end ;
      end ;
    end ;

procedure PrintRHOD ;
  begin
    gotoxy (62,2) ;
    write ('RHOD = ', RHOD : 12) ;
  end ;

function GetIntensity (Cd : nreal) : Nreal ;
  var  a, b, c, root1, root2 : Nreal ;
  begin
    GetIntensity := alpha * RHOD * Cd ;
  end ;

procedure PlotData ;
  var  j : integer ;
  begin
    gotoxy(15,2) ;
    write(sampleName) ;
    for j := 1 to NumofData do
      begin
        DotPoint (Xdata [j], Ydata [j]) ;
      end ;
    end ;
  end ;

```

```

end;

end;

procedure CalcSqrSum;
var   ans, y: Nreal;
      j: integer;
begin ans := 0;
      MakeRHodata;
      for j := 1 to NumofData do
        begin if RHodata [j]= 0 then
              begin
                write ('Zero');
                delay (1500);
              end;
              Y := Ln (RHodata [j]);
              ans := ans + SQR (Ln (Ydata [j]) -Y);
            end;
        end;

SqrSum := ans; { writeln (SqrSum); }
end;

procedure Alphaloop;
var sum1, sum2, sum3, deltaAlpha: Nreal;
    j: integer;
begin deltaalpha := abs (alpha/trial/10);
      CalcSQRsum; sum1 := SQRsum;
      alpha := alpha + deltaalpha;
      calcSQRsum; sum2 := SQRsum;
      alpha := alpha - 2 * deltaalpha;
      calcSQRsum; sum3 := SQRsum;
      alpha := alpha + deltaalpha;
      while (sum1 > sum2)or(sum1 > sum3) do
        begin
          if Sum1 > Sum2 then
            begin
              alpha := alpha + deltaalpha;
            end;
          if Sum1 > Sum3 then
            begin
              alpha := alpha - deltaalpha;
            end;
          CalcSQRsum; sum1 := SQRsum;
          alpha := alpha + deltaalpha;
          calcSQRsum; sum2 := SQRsum;
          alpha := alpha - 2 * deltaalpha;
          calcSQRsum; sum3 := SQRsum;

```

```

    alpha := alpha + deltaalpha ;
end ;
end ;

```

```

Procedure NuRloop ;

```

```

var sum1, sum2 sum3, deltaNuR : Nreal ;

```

```

    j : integer ;

```

```

begin    deltaNuR := abs (NuR/trial/10) ;

```

```

        CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR + deltaNuR ;

```

```

        calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR-2 * deltaNuR ;

```

```

        calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR + deltaNuR ;

```

```

while (sum1 > sum2) or (Sum1 > sum3) do

```

```

begin

```

```

    if Sum1 > Sum2 then

```

```

        begin

```

```

            NuR := NuR + deltaNuR ;

```

```

            end ;

```

```

    if Sum1 > Sum3 then

```

```

        begin

```

```

            NuR := NuR-deltaNuR ;

```

```

            end ;

```

```

        CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR + deltaNuR ;

```

```

        calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR-2 * deltaNuR ;

```

```

        calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;

```

```

        NuR := NuR + deltaNuR ;

```

```

        gotoxy (15,21) ;

```

```

        writeln ('NuR = ', NuR : 14) ;

```

```

    end ;

```

```

end ;

```

```

procedure NuAloop ;

```

```

var sum1, sum2, sum3, deltaNuA : Nreal ;

```

```

    j : integer ;

```

```

begin    deltaNuA := abs (NuA/trial/10) ;

```

```

        CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;

```

```

        NuA := NuA + deltaNuA ;

```

```

        calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;

```

```

        NuA := NuA-2 * deltaNuA ;

```

```

        calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;

```

```

        NuA := NuA + deltaNuA ;

```

```

while (sum1 > sum2) or (sum1 > sum3) do
begin
  if Sum1 > Sum2 then
    begin
      NuA := NuA + deltaNuA ;

      end ;
  if Sum1 > Sum3 then
    begin
      NuA := NuA - deltaNuA ;
      end ;
  CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;
  NuA := NuA + deltaNuA ;
  calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;
  NuA := NuA - 2 * deltaNuA ;
  calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;
  NuA := NuA + deltaNuA ;
  gotoxy (15, 21) ;
  writeln ('NuA = ', NuA : 14) ;
end ;
end ;

```

Procedure NuTloop ;

```

var sum1, sum2, sum3, deltaNuT : Nreal ;
j : integer ;
begin
  deltaNuT := abs (NuT/trial/10) ;
  CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;
  NuT := NuT + deltaNuT ;
  calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;
  NuT := NuT - 2 * deltaNuT ;
  calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;
  NuT := NuT + deltaNuT ;
  while (sum1 > sum2) or (sum1 > sum3) do
  begin
    if Sum1 > Sum2 then
      begin
        NuT := NuT + deltaNuT ;
        end ;
    if Sum1 > Sum3 then
      begin
        NuT := NuT - deltaNuT ;
        end ;
    CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;
    NuT := NuT + deltaNuT ;
    calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;

```



```

    NuT := NuT-2 * deltaNuT ;
    calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;
    NuT := NuT + deltaNuT ;
    gotoxy (15,21) ;
    writeln ('NuT = ', NuT : 14) ;
end ;
end ;

procedure NuNloop ;
var  sum1, sum2, sum3, deltaNuN : Nreal ;
    j : integer ;
begin  deltaNuN := abs (NuN/trial/10) ;
    CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;
    NuN := NuN + deltaNuN ;
    calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;
    NuN := NuN-2 * deltaNuN ;
    calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;
    NuN := NuN + deltaNuN ;
while (sum1 > sum2) or (sum1 > sum3) do
begin
    if Sum1 > Sum2 then
        begin
            NuN := NuN + deltaNuN ;
            end ;
    if Sum1 > Sum3 then
        begin
            NuN := NuN-deltaNuN ;
            end ;
    CalcSQRsum ; sum1 := SQRsum ;
    NuN := NuN + deltaNuN ;
    calcSQRsum ; sum2 := SQRsum ;
    NuN := NuN-2 * deltaNuN ;
    calcSQRsum ; sum3 := SQRsum ;
    NuN := NuN + deltaNuN ;

    gotoxy (15, 21) ;
    writeln ('NuN = ', NuN : 14) ;
end ;
end ;
procedure printDecayParameters ;
begin
    GotoXy (60, 3) ; write (' NuR = ', NuR : 14) ;
    gotoxy (60, 2) ; write (' RHOa0 = ' RHOa0 : 14) ;
    gotoxy (60, 4) ; write (' beta = ', beta : 14) ;
    gotoxy (60, 4) ; write (' NuT = ', NuT : 14) ;

```

```

gotoxy (60, 5); write (' NuN = ', NuN : 14);
gotoxy (60, 6); write (' NuA = ', NuA : 14);
gotoXY (60, 7); write (' Cd = ', Cd : 14);
gotoxy (60, 8); write (' Ca = ', Ca : 14);
end;

{ start of main program }
begin
  SetInitialValues;
  InitializeGraphics;
  GraphicsOn;
  YLogFrame (t1, t2, Ymin, Ymax, Frame);
    DrawTicksX (YminFrame/4);
    DrawTicksYLog (XmaxFrame/40);
  gotoXY (2, 24);
  write ('min = (' t1 : 12,',', Ymin : 12,')');
  gotoxy (45, 24);
  write ('max = (' t2 : 12,',', Ymax : 12,')');
  set_Data2;
  PlotData;
  for trial : = 1 to 20 do
    begin
      gotoxy (1, 1); write (trial,'/20');
      t : = t1;
      RHOD : = 1;
      RHOa : = RHOa0;

      while t < t2 do
        begin
          Intensity : = RHOD;
          gotoxy (60, 2); writeln ('I = ', RHOD : 14);
          if (Intensity > YminFrame)
            and (intensity < YmaxFrame)
              then DotPoint (t, Intensity);
          CalcNextRHO;
        end;
      PrintDecayParameters;
    { NuLoop; }
    NuNloop;
    NuAloop;
    NuTloop;
  end;

  { show result }
  ClearGraphics;

```

```

GraphicsOn ; ClrScr ;
YLogFrame (t1, t2, Ymin, Ymax, Frame) ;
    DrawTicksX (YminFrame/4) ;
    DrawTicksXLog (XmaxFrame/40) ;
gotoXY (2, 24) ;
write ('min = (, t1 : 12, ', Ymin : 12, ')') ;
gotoxy (45, 24) ;
write ('max = (, t2 : 12, ', Ymax : 12, ')') ;
PlotData ;
t : = t1 ;
RHOa : = RHOa0 ;
    while t < t2 do
        begin
            CalcNextRHO ;
            Intensity : = RHOd ;
            gotoxy (60, 2) ; writeln ('I = ', Intensity : 14) ;
            if (Intensity > YminFrame)
                and (intensity < YmaxFrame)
                    then DotPoint (t, Intensity) ;
        end ;
PrintDecayParameters ;
gotoxy (60, 10) ;
write ('any key to terminate') ;
repeat until (keypressed) ;
end.

```

ABSTRACT

A Non-Linear Analysis of $Tb^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energy Transfer of Electronic Excitation

Kazuhiko Tonooka

A new model for the resonant energy transfer of electronic excitation between energy donors and energy acceptors has been presented. The model is based on a coupled non-linear rate equation and modified radial distribution functions of donors and acceptors. A numerical analysis showed that the non-exponential decay of the fluorescence just after a flash excitation was caused by the non-linear term of the rate equation. The fluorescence decay curves were examined under the influence of energy transfer from Tb^{3+} to Nd^{3+} in $Ca(PO_3)_2$ glasses with resonant energy transfer rate, radiative transition rate and non-radiative transition rate as parameters. The modified distribution function which included the random distribution and the segregation of donors and acceptors was introduced to explain Nakazawa's experimental result that the energy transfer rate depended on the concentration of donors and acceptors. A critical interaction distance of 1.1 nm was obtained for $Tb^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ energy transfer, assuming electric dipole-dipole interaction.

北海道工業開発試験所報告

第54号

平成4年3月18日 印刷

平成4年3月18日 発行

発行所 工業技術院北海道工業開発試験所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電話 011(851)0151

印刷所 富士プリント株式会社
札幌市中央区南16条西9丁目
電話 011(531)4711

**REPORTS OF
THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT
LABORATORY, HOKKAIDO**

No.54 March 1992

Contents

**The Effect of Minor Elements on Exothermic Fusion Reaction
to Form a Ti-Ni Intermetallic Compound (1)**
Yoshikazu Suzuki, Katsuyoshi Shimokawa and Yoshinobu Ueda

**Current Status of Industrial Applications of the Circulating
Fluidized-Bed Technology and Circulating Fluidized-Bed Coal
Combustors (9)**
Toshimasa Hirama

**A Non-Linear Analysis of $Tb^{3+} \rightarrow Nd^{3+}$ Energy
Transfer of Electronic Excitation (25)**
Kazuhiko Tonooka

Published by

The Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido
2J6-17Chome, Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo, Japan