を考え、クロムイオンの一方拡散によって反応が進み拡散層内での物質移動抵抗が小さいとすれば式(2)の $(1-\alpha)$ 項は未反応炭酸塩の容積に相当することになる*5。固相反応の速度式は種々提出されているが、本系の場合、 O^{2-} イオンの拡散に対する逆方向への炭酸ガスの放出があり、また粒子の活性、粒子相互間の接触など多くの因子が輻輳してあたかも未反応炭酸塩の容積に比例

*5 $BaCO_3/Cr_2O_3$ 混合モル比が大きいと、 $BaCO_3$ の Cr_2O_3 粒子による被覆率が小となり、反応過程は(2)式に適合しない。

する速度式(2)が反応の進行過程を表わしたものと考えられる。別に加熱試料のX線分析も同時におこなったが、特に $BaCO_3$ の $r-\alpha$ 転移温度付近で反応させ空冷した試料には未知の生成物が反応初期に生じ反応時間の延長により再び r 相にもどることを知った。未知の生成物は再加熱すると $500^\circ C$ 付近で r 相に転ずる(発熱現象)。詳細については検討中であるが、 $BaCO_3$ が太さ 2μ 、長さ 10μ の柱状結晶であるため、電子顕微鏡などで反応初期の状況などが知れば詳細な反応機構が判明するものと考えられる。

PCP 尿 素*1 の 冷 却 曲 線*2

(昭和41年4月16日受理)

豊 田 春 生*3

1 緒 言

除草剤 PCP・Na を含む尿素肥料の造粒法については、まず PCP・Na および粉状尿素を混合し適量の水分を与え回転円筒あるいは皿型造粒機で転動して造粒する、いわゆる転動造粒法が考えられるが、PCP・Na と尿素のみによる転動造粒は困難であり、かつ製品の強度が弱く、とくに製造能力の小さいという欠点がある。また粒状尿素の表面に PCP・Na を粉状あるいは適当な溶剤に溶解して被覆する方法も考えられるが、成分の不均一性に問題があり、また PCP・Na の剥離のおそれもあり、いずれも適当な方法とはいえない。しかるに予備試験の結果によれば PCP・Na と尿素を混合加熱すると共融現象が認められたので、粒状尿素と同様に噴射造粒が可能であり、とくに製品の形状、成分の均一性および製造能力の点から最適と考えられるに至った。よってここに PCP 尿素の造粒法として噴射造粒をとり上げ、これに関する一連の研究を行なった。

本報では尿素-PCP・Na 系の冷却曲線を作成し、また融液の冷却に際する結晶析出状態の観察により、PCP・Na 量を変えた場合の結晶析出温度、共融点、共融混合物組成および PCP・Na 添加量の限界について検討した結果を述べる。

2 実 験 方 法

尿素のような分解しやすい有機化合物を融点以上に長時間加熱すると加熱分解物を生じ、正しい冷却曲線が得られない。しかしあまりに冷却速度が速いと融点が不明瞭となる。よってまず尿素について冷却方法を検討した結果、図1に示すようにオイルの放冷に従って試料を冷却する方法が最適であることがわかったので、尿素-PCP・Na 系の冷却曲線はこの冷却方法によって作成した。

2.1 供試試料

測定に用いた PCP・Na は保土谷化学製の工業用原体で、JIS K-1552 法による分析値*4 は次のとおりである。なお尿素は精製尿素を使用した。

PCP・Na	85.8%
遊離アルカリ	2.6%
水分	7.5%
塩化ナトリウムその他	4.1%

2.2 試料採取量

試料採取量は 20 g とした。これは試料があまりに多いと冷却曲線を作成した場合、融点の水平部分は長くなるが、それとともに尿素の分解量も多くなり正しい冷却曲線は得られず、また少なすぎる場合は融点が不正確になるからである。

2.3 冷却方法

1 l のビーカー中にオイル 1 l を入れ、ヒーター上で約 $140^\circ C$ に加熱しておき、その中にあらかじめ溶解した試料を入れた内径 28 mm、長さ 147 mm の試験管を浸漬し、オイルの放冷に従って冷却せしめた。装置の概略は図1のとおりである。

2.4 試料のかきまぜ

過冷却を防ぐために試料をかきまぜることも考えられるが、試料採取量が少ないため、かきまぜると試験管壁およびカキマゼ棒への付着により熱的バランスがくずれるので好ましくない。したがってかきまぜは行なわず融点付近で外部より振動を与えるだけにとどめた。

3 実験結果および考察

3.1 冷却曲線

尿素-PCP・Na 系の冷却曲線を図2に示した。なお図2の PCP

*4 湿量基準で示した。

*1 ペンタクロロフェノールナトリウム (PCP・Na) を含む尿素肥料。

*2 この報文を「PCP 尿素の造粒法の研究(第1報)」とする。

*3 Haruo TOYODA 東洋高圧工業株式会社農材研究所：茅ヶ崎市西久保。

図2 尿素-PCP·Na系の冷却曲線

・Na量はPCP·Na原体としての値である。また冷却条件については、室温を一定に保つようにして測定を行なった結果、オイルバスの最高温度差が1.5°C程度におさまったので、ほぼ一定とみなすことができる。図2のオイルバスの温度は平均値が示してある。

図2から明らかなように、尿素-PCP·Na系の冷却曲線は純粋な2成分系にみられるようなはっきりした水平部分を示さなかった。これはPCP·Naが純粋でないことも一因と思われるが、このような分解しやすい有機化合物についてはある程度避けられない特性と考える。したがって共融点の判定はかなり困難であったが、ほぼPCP·Na原体として17~20%の範囲にあるものとみられる。

このように冷却曲線から共融点を求めることはかなり困難であり、むしろ冷却時の結晶析出状態から判断する方が適当と考えられるので、次に冷却に際する結晶析出状態の観察結果について述べる。

3.2 結晶析出状態の観察

冷却曲線作成時における結晶析出状態の観察結果をとりまとめて表1に示した。

尿素過剰の場合はまず尿素有長い針状結晶が析出したのち、さ

表1 尿素-PCP·Na系の結晶析出状態

状態 変化	140°Cにお ける不溶解 物の有無 ^{a)}	尿素結晶 析出温度 (°C)	過冷却回復 後尿素結晶 析出温度 (°C)	綿状結晶 (共融混合 物)析出温 度(°C)	尿素結晶析 出より綿状 結晶析出ま での時間 (min)
PCP· Na(%)					
5	なし	123.8	126.3	118.2	16.5
10	なし	118.2	122.4	120.8	8.0
13	あり	116.4	119.9	119.6	5.5
15	あり	115.7	118.0	117.8	3.5
16	あり	112.3	115.7	115.6	2.5
17	あり	111.9	(と重複)	113.6 →115.2b)	1.5
18	あり	110.3	(同上)	112.4 →114.0b)	1.0
19	あり	—	(同上)	109.0 →113.7b)	—
20	あり	—	—	114.6	—
22	あり	—	—	115.8	—
25	あり	—	—	—	—

a) 不溶解物とは少量ではあるが融液中に認められるゲル状の浮遊物をいう。ただし、PCP·Na 25%では140°CでPCP·Naの小針状結晶が析出している。

b) →は過冷却回復後の結晶析出温度を示す。

らに別種の綿状結晶^{*5}が析出してくるが、これは共融混合物と判断される。したがって冷却時、直ちに綿状結晶の析出のみられる温度が共融点であり、またそのときの組成が共融混合物を示すことになる。

表1の状態観察の結果から、共融点は約114°Cで、PCP·Na原体として19~20% (純品換算16~17%)の組成のところにすることが明らかとなった。なお共融混合物組成以上にPCP·Naが存在する場合には、結晶析出温度すなわち融点は急激に上昇し、PCP·Na原体22%で約125°C、25%では140°C以上となった。このようにPCP·Na量が共融混合物組成より多いと融点は高くなり、また熔融に時間がかかり、ビュレットも増加するので、噴射造粒方式による場合のPCP·Na添加量は共融混合物組成以下が適当と考える。

終りに本報告の発表を許可された会社当局に感謝の意を表します。

*5 小針状結晶の集りとみられる。

PCP尿素有表面張力の測定^{*1,*2}

(昭和41年4月27日受理)

豊田 春生^{*3}

1 緒言

噴射造粒の基礎的事項は溶液の微粒化および粒子の凝固である。微粒化すなわち液滴の生成機構は要約すれば、層流状にのびた液柱が重力と表面張力の平衡がくずれてバラバラに崩壊し、さらに表面張力によって粒状化することができる。このように溶液の微粒化にはその表面張力が大きく関与するので、PCP尿素有の噴射造粒の特徴を明らかにするため、PCP尿素融液について表面張力の測定を行ない、また融液を小孔より流下せしめ冷却・

固化した製品について粒度分布の測定を行なった。

2 実験方法

2.1 表面張力の測定

表面張力の測定法には種々の方法が知られているが、融液についての最適測定法を見いだすため、まず測定方法について検討した結果、最大泡圧法¹⁾が最適と判断されたので、PCP尿素融液の表面張力の測定は本法によることとした。なお最大泡圧法についても、泡の発生方法にSugdenの用いた装置²⁾のように減圧方式

*1 この報文を「PCP尿素有の造粒法の研究(第2報)」とする。

*2 前報(第1報)、豊田春生、工化、69、2339(1966)。

*3 Haruo TOYODA 東洋高圧工業株式会社農材研究所：茅ヶ崎市西久保。

1) 日本化学会編、「実験化学講座(7)界面化学」、丸善(1956) p. 9。

2) 日本化学会編、「実験化学講座(7)界面化学」、丸善(1956) p. 10。