

THE REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY OF JAPAN, VOL. 30, NO. 1, AUG. 1960

ÜBER DIE AZOTIERREAKTION VON KÖRNIGEM CALCIUMCARBID, V

Der Reaktionsverlauf bei höheren Reaktionsgraden

von YASUHIKO ABE

(Received July 9, 1960)

The reaction at 1100°C between nitrogen at atmospheric pressure and calcium carbide grains of uniform size mixed with various amounts x of calcium fluoride as an accelerator was followed to higher degrees of reaction than hitherto has been investigated. Another phase of the reaction has been found, where the radius of the grain considered as a sphere decreased again linearly with time. This constant rate of decrease S_2 has been expressed by a simple function of x and the temperature. It was verified that this reaction during the second phase is governed by essentially the same rate equations as the first phase reaction. A tentative mechanism of the second phase reaction has been proposed.

Einleitung

Es wurde in den bisher ausgeführten Untersuchungen die Azotierung von Calciumcarbid mit Stickstoff ohne (Mitteilung I¹⁾) und mit Zuschlag, wie Calciumchlorid oder -fluorid (Mitteilung III³⁾) untersucht und gefunden, dass bei der zuschlagfreien Azotierung der Radius des als Kugel betrachteten Carbidkorns nach dem parabolischen Zeitgesetz $t = c^2/2k$ oder

$$-dr/dt = k/c \quad (1)$$

abnimmt, wo r , c und k der Radius, die Schichtdicke zur Zeit t bzw. die parabolische Konstante sind. Der Zuschlag hat allgemeine Beschleunigung zur Folge und der Radius r nimmt nach einer mehr oder weniger kurzen Anfangsperiode linear mit der Zeit ab. Dieser geradlinige Verlauf wurde durch die Annahme gedeutet, dass die Reaktion an der Grenzfläche zwischen frischem Carbid und der festen Schicht des Reaktionsproduktes nach der Gleichung (1) vor sich geht, während die feste Schicht von aussen mit einer konstanten Geschwindigkeit S weggenommen wird, so dass die Veränderung von c der Gleichung

$$dc/dt = -dr/dt - S \quad (2)$$

gehört. Die Wegnahme der Schicht von aussen soll nach unserer Erwägung durch die Auflösung in die Schmelze geschehen, welche aus dem durch die Azotierung entstandenen Calciumcyanamid und dem Zuschlag gebildet worden ist (vgl. auch Mitteilung II²).

1) Y. Abe, *diese Zeitschrift*, 29, 63 (1960)

2) Y. Abe, *diese Zeitschrift*, 30, 45 (1960)

3) Y. Abe, *diese Zeitschrift*, 30, 53 (1960)

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, V

67

Diese Vorstellung über den Verlauf der durch den Zuschlag beschleunigten Azotierreaktion wurde mit Hilfe der obigen beiden Gleichungen mathematisch behandelt. Die Übereinstimmung mit dem experimentellen Verlauf ist ausser der Anfangsperiode gut. Die anfängliche Abweichung wurde dem Vorhandensein derjenigen Teile der Carbidprobe zugeschrieben, die sich durch die idealisierten Kugeln nicht repräsentieren lassen (Mitteilung IV⁴).

Es wurde nun die Azotierung noch weiter verfolgt. Das ist das Gebiet, das weder von Aono noch von Franck erforscht wurde. In der vorliegenden Mitteilung werden die erhaltenen Versuchsresultate und die theoretische Behandlung derselben berichtet.

Experimentelles

Tabelle 1 Azotierverlauf von 5g körnigem Calciumcarbid beim Calciumfluoridzusatz

Reaktionstemperatur: 1100°C

Korngroesse: 0.25 mm

Aus 5g Calciumcarbid entwickeltes C₂H₂-Volumen: 2700ccm

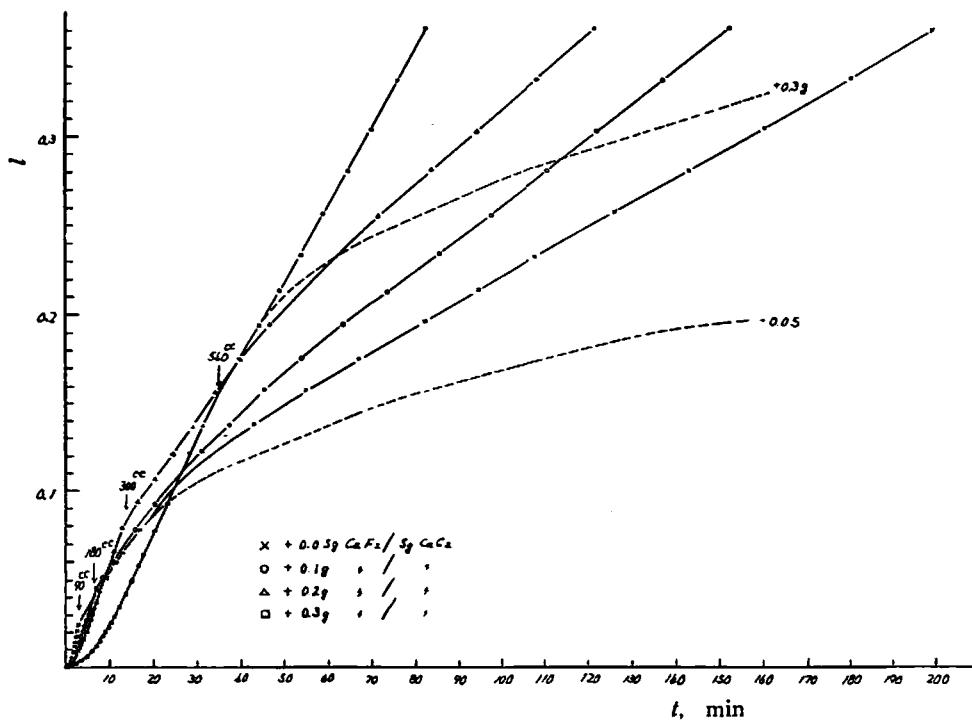
CaF ₂ -Zusatzmenge g	0.05		0.1		0.2		0.3	
Wendepunkt (ccm) min	(100)	3.6	(180)	8.0	(300)	14.6	(540)	34.6
Von $t=0$ bis τ absorbiertes N ₂ -Volumen ccm	$\frac{r_0-r}{10^{-4}\text{cm}}$ berech. beob.	$\frac{\tau}{\text{min}}$						
100								
150	1.20	1.6	2.4					
200	3.38	5.5	5.4	1.07	1.5	1.0		
250	5.01	9.3	8.4	2.70	4.2	4.0		
300	6.80	14.5	12.4	4.57	8.3	8.0		
350	8.70	21.5	17.4	6.50	13.2	13.0	1.90	3.1
400	10.6	28.0	23.4	8.30	18.7	18.0	3.80	6.5
450	12.5	36.0	31.4	10.2	24.6	24.0	5.70	10.0
500	14.6	46.0	41.4	12.3	32.1	30.0	7.80	15.5
550	16.8	56.0	52.4	14.5	39.8	38.0	10.0	21.0
600	19.0	67.5	66.4	16.7	48.1	46.0	12.2	26.9
650	21.3	80.0	80.4	19.0	57.2	56.0	14.5	33.2
700	23.8	94.0	93.4	21.5	66.8	66.0	17.0	39.4
750	26.3	109	106	24.0	76.5	78.0	19.5	46.8
800	29.1	125	123	26.8	88.1	89.0	22.3	55.1
850	31.9	141	140	29.6	99.1	99.0	25.1	62.0
900	34.5	156	156	32.2	110	113	27.7	68.5
950	38.5	181	181	36.2	127	129	31.7	80.0
1000	42.3	203	200	39.8	141	144	35.3	91.0
							105.4	27.5
							105.4	49.8
							48.4	

4) Y. Abe, diese Zeitschrift, 30, 62 (1960)

Die experimentellen Einzelheiten brauchen hier nicht wiederholt zu werden, weil die Versuchsanordnung und die chemischen Substanzen genau dieselben sind wie die in den vorigen Mitteilungen beschriebenen. Als Zuschlag wurde nur Calciumfluorid in verschiedenen Mengen zu 5 g Carbid zugesetzt.

Die Versuchsresultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben. Zur theoretischen Betrachtung wollen wir auch hier alle die Carbidkörner der Probe durch ebenso viele Kugeln vom selben Radius a ersetzen, und die Grösse l zur graphischen Darstellung der Resultate benutzen. l wird aus dem Reaktionsgrad α nach der Gleichung $l = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ berechnet und α als das Verhältnis vom bis zur Zeit t absorbierten Stickstoffvolumen zum aus 5 g frischem Carbid entwickelten Acetylenvolumen erhalten. Definitionsgemäss steht l mit der bereits reagierten Schichtdicke $a - r$ in der Beziehung $l = (a - r)/a$, wo a und r die Werte des Radius der Carbidkugel zur Zeit $t=0$ bzw. t sind.

In Abb. 1 sind die aus den Daten in Tabelle 1 errechneten Werte von l gegen die Zeit t



aufgetragen. Nach dem Wendepunkt folgt eine Übergangsperiode und dann der zweite, geradlinige Verlauf mit einer kleineren Neigung S_2/a als der erste. Es wurde versucht, die wenigen Daten von S_2 , die teilweise von der dritten Mitteilung³⁾ entnommen sind, in denselben, mathematischen Ausdruck wie bei S einzurichten. Wir erhalten

$$\ln S_2 = \ln A - E/RT,$$

wo E und A von der Zusatzmenge x von Calciumfluorid abhängig sind:

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, V

69

$$E = 28(\text{kcal}) + 105(\text{kcal/g}) \cdot x(\text{g}) \quad \text{und} \quad A = 0.2 + 16.5(1/\text{g}) \cdot x(\text{g}).$$

Diskussion

Unserer Annahme nach sollte in dem Wendepunkt die Auflösung der festen Calciumcyanamid-Kohlenstoffschicht in die Cyanamid-Fluoridschmelze infolge der Sättigung aufhören³⁾ und die Reaktion einen parabolischen Verlauf verfolgen. Die punktierte Kurve in Abb. 1 zeigt einen solchen Verlauf. Die Dicke c_0 der festen Schicht im Wendepunkt wurde aus der Neigung der ersten Geraden gemäss der Beziehung $a(dl/dt)_{\text{gerade}} = k/c_0$ bestimmt. Die experimentelle Kurve liegt aber höher als die punktierte. Die Reaktionsgeschwindigkeit fällt allerdings nach dem Wendepunkt ab, sie wird aber bald konstant. Dieser zweite geradlinige Verlauf ist auch in den Daten in Tabelle 2 der dritten Mitteilung³⁾ zu bemerken.

Unserer Ansicht nach soll die Geradlinigkeit hier ebenso wie beim ersten geradlinigen Verlauf das Konstantbleiben der festen Schichtdicke c andeuten, weil in $a(dl/dt)_{\text{gerade}} = k/c = S_2$ (konstant) k als konstant angesehen werden kann. Die Innenseite der Schicht soll also mit der Geschwindigkeit S_2 wachsen, und die Aussenseite derselben auch mit derselben Geschwindigkeit verschwinden. Die Reaktionsgleichungen sind dann

$$-dr/d\tau = k/c \quad (3)$$

$$\text{und} \quad dc/d\tau = -dr/d\tau - S_2, \quad (4)$$

wo die Zeit τ vom Wendepunkt an gemessen wird. Wird die Gleichung (4) integriert, so ergibt sich

$$c = c_0 + r_0 - r - S_2\tau, \quad (5)$$

weil zur Zeit $\tau = 0$ $c = c_0$ und $r = r_0$ ist.

Diese Gleichungen unterscheiden sich von den für den ersten geradlinigen Verlauf gültigen formal nicht⁴⁾. Sonach erhalten wir unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung, dass zur Zeit $\tau = 0$ $r = r_0$ ist,

$$\tau = (r_0 - r)/S_2 - (c_0/S_2 - k/S_2^2) \{1 - \exp(-S_2/k)(r_0 - r)\}. \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung in Verbindung mit der Gleichung (5) ergibt sich

$$c = k/S_2 + (c_0 - k/S_2) \exp(-S_2/k)(r_0 - r). \quad (7)$$

c nähert sich also mit der Abnahme von r dem konstanten Wert k/S_2 und es folgt die Geradlinigkeit der l - oder $(r_0 - r) - \tau$ Kurve. Die neue, konstante Schichtdicke k/S_2 ist grösser als c_0 , weil S_2 kleiner als S ist.

Die numerische Auswertung der Gleichung (4) wird folgendermassen ausgeführt. Der Wert der parabolischen Konstante k ergibt sich aus der Angabe in der ersten Mitteilung¹⁾, die von c_0 und S_2 aus der Neigung des ersten bzw. zweiten geradlinigen Teils der $l-t$ Kurve gemäss der oben genannten Beziehungen. Das Verhältnis vom von $t = 0$ bis τ absorbierten Stickstoffvolumen zum aus 5 g frischem Carbid entwickelten Acetylenvolumen gibt den Reaktionsgrad α , aus welchem

sich der Wert von r zur Zeit τ leicht mit Hilfe der eingangs erwähnten Beziehungen ergibt. r_0 ist der Wert von r zur Zeit $\tau=0$. Nun lässt sich der Wert von $\tau_{\text{berech.}}$ für den gegebenen Wert von r oder r_0-r zur Zeit $\tau_{\text{beob.}}$ mit Hilfe der Gleichung (6) berechnen. Die so erhaltenen Werte von $\tau_{\text{berech.}}$ sind in die Tabelle 1 neben $\tau_{\text{beob.}}$ eingetragen und in Abb. 2~5 gegen r_0-r (an Stelle von l) als ausgezogene Kurven aufgetragen. Die Tabellen 2a und 2b beziehen sich auf den Azotierverlauf bei 1060° bzw. 1120°C , dessen Daten in der dritten Mitteilung³⁾ angegeben sind. Die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten Werten ist im allgemeinen gut.

Es bleibt noch die Frage, warum die feste Schicht des Reaktionsproduktes mit einer konstanten Geschwindigkeit verschwindet. Rein hypothetisch könnte man annehmen, dass es eine beständige Modifikation von Calciumcyanamid gibt. Die Schmelze am Wendepunkte muss dann daran übersättigt sein. Sollte sich die Auskristallisierung mit einer konstanten Geschwindigkeit fortsetzen, so wird sich die feste Schicht mit derselben Geschwindigkeit auflösen, vorausgesetzt, dass diese kleiner als S ist.

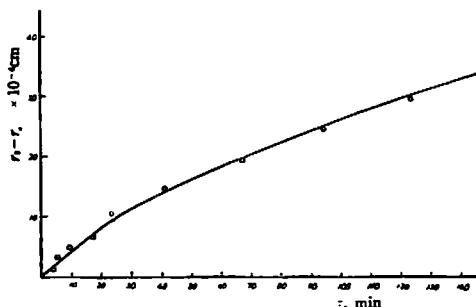


Abb. 2 Azotierverlauf bei 1100°C
 0.05 g CaF_2 5 g CaC_2
 (ausgezogene Kurve: berechnet;
 Punkte: beobachtet)

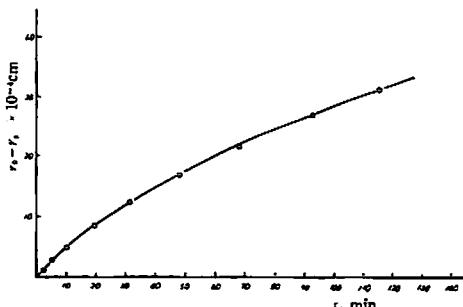


Abb. 3 Azotierverlauf bei 1100°C
 0.1 g CaF_2 5 g CaC_2
 (ausgezogene Kurve: berechnet;
 Punkte: beobachtet)

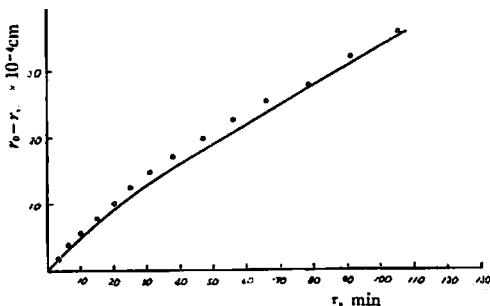


Abb. 4 Azotierverlauf bei 1100°C
 0.2 g CaF_2 5 g CaC_2
 (ausgezogene Kurve: berechnet;
 Punkte: beobachtet)

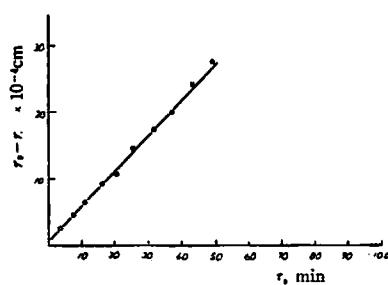


Abb. 5 Azotierverlauf bei 1100°C
 0.3 g CaF_2 5 g CaC_2
 (ausgezogene Kurve: berechnet;
 Punkte: beobachtet)

Über die Azotierreaktion von körnigem Calciumcarbid, V

71

Tabelle 2a Azotierverlauf von 5g körnigem Calciumcarbid beim Calciumfluoridzusatz

Reaktionstemperatur: 1060°C

Korngrösse: 0.25 mm

Aus 5g Calciumcarbid entwickeltes C₂H₂-Volumen: 2700ccm

CaF ₂ -Zusatzmenge g	0.1			0.2			0.3		
Wendepunkt (ccm) min	(110)	8.3		(200)	16.0		(350)	27.5	
Von $t=0$ bis τ absorbiertes N ₂ -Volumen ccm	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.
100									
150	1.20	2.9	5.0						
200	3.38	11.9	11.0						
250	5.01	20.4	17.5	1.63	4.7	3.0			
300	6.80	31.6	26.0	3.50	12.0	9.0			
350	8.70	45.5	35.5	5.40	20.3	17.5			
400	10.6	53.0	51.5	7.30	29.1	25.0	1.9	5.7	5.5
450				9.20	38.1	31.5	3.8	12.2	11.5
500				11.3	47.9	40.0	5.9	20.1	18.0
550							8.1	28.0	25.0
600							10.3	36.0	32.0
650							12.6	43.3	41.0

Tabelle 2b Azotierverlauf von 5g körnigem Calciumcarbid beim Calciumfluoridzusatz

Reaktionstemperatur: 1120°C

Korngrösse: 0.25 mm

Aus 5g Calciumcarbid entwickeltes C₂H₂-Volumen: 2700ccm

CaF ₂ -Zusatzmenge g	0.05			0.10			0.15		
Wendepunkt (ccm) min	(170)	5.0		(320)	10.5		(450)	17.2	
Von $t=0$ bis τ absorbiertes N ₂ -Volumen ccm	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.	$r_0 - r$ 10^{-4} cm	τ min	berech. beob.
200	1.31	1.0	1.7						
250	1.94	1.7	5.0						
300	4.84	6.2	9.0						
350	6.71	10.0	13.0	1.2	1.2	1.5			
400	86.1	15.0	18.0	3.1	3.5	4.0			
450				5.0	6.5	7.0			
500				7.1	10.3	11.0	2.1	2.5	2.0
550				9.3	14.6	15.0	5.3	7.0	5.0
600				11.5	19.2	20.0	7.5	10.8	8.5
650							9.8	14.7	12.5
700							12.3	19.2	17.5
750							14.8	23.7	22.5
800							17.6	28.8	27.0

Für die kritische Durchsicht dieses Manuskriptes bin ich Herrn Professor Emeritus Dr. Nobuji Sasaki, Universität zu Kyoto, zu Dank verpflichtet. Die vorliegende Arbeit bildet einen Teil einer Grundforschung, die zwecks eines neuen Azotierprozesses des Calciumcarbides in Shin-Etsu Chem. Ind. G. m. b. H. ausgeführt wurde. Herrn Abteilungsführer U. Minemura möchte ich für seine freundliche Leitung meinen besten Dank aussprechen.

*Zentralforschungsinstitut
Shin-Etsu Chemical Industry G. m. b. H.
Tokyo, Japan*