酸化バナヂウムの還元就て

佐 野 幸 吉*

Kōkiti Sano : On the Velocity of Reduction of Vanadium Oxide by Hydrogen. From the thermodynamical considerations, it is expected that the reduction of vanadium oxide will be conducted like that of manganese oxide and accelerated by the co-existence with iron or nickel oxide. C. H. Fougner and E. J. Kohlmer, however, investigated the velocity of reduction of vanadium oxide by hydrogen at 1530° and obtained the results inferior to those above expected. The author, therefore, have studied again, using the absolutely dry hydrogen, the reduction of vanadium oxides at 1000° and 1100°, and have found it to agree with that of the thermodynamical calculations.

(Received April 20, 1942)

I. 緒 言

K. Großmann, E. J. Kohlmeier⁽¹⁾によれば酸化ニッケル、酸化タンタルの如き還元困難なる酸化物も、酸化ニッケルの如き還元し易い酸化物を共存せしめることにより、比較的低温度に於いて水素によつて容易に還元してそれぞれ合金を得ることが出来る。今還元反應を $MO + H_2 = M + H_2O$ を以つて表はすものとすれば、この事實は理論的には次ぎの如く説明せられるものと考へられる。即ちこの反應式から明白なる如く水素の還元力はその中に含有せられる酸素、又はその化合物の量によつて決定せられるものであつて、水蒸氣の存在は直接最も大なる影響を及ぼすことは言ふまでもない。従つて完全に純粹なる水素が得られるものとすれば、その還元力は著しく強大であつて時間さへかければ、總ての金屬酸化物を還元することが出来るものと考へられる。從來單に定性的に水素によつて還元せられるのは、マンガンまでとよく言はれてゐるが、これは結局の處從來の實驗技術で精製せられる水素が多少の酸素化合物を含有し、その還元力が酸化マンガンの解離壓に相當する以上には達しないことを言つてをつたものである。以上は還元する水素に就いてであるが、還元される金屬酸化物に關しては解離酸素壓が大きい程還元が容易に進行することは言ふまでもない。同一酸化物に關する解離壓の増大は、解離反應によつて生成される金屬が單體として存在する代りに、溶液を生成することによつて達成することが出来る。金屬の溶解による遊離エネルギー變化が解離反應の遊離エネルギーに加算せられ、それだけ解離壓を増大するものである。要するに金屬酸化物の還元を容易ならしめるためには、還元する水素の精製を完全にすると共に、

還元によつて生成される金屬を稀薄なる合金溶液の狀態に保持することが肝要である。

この原理は既に Baukloh⁽²⁾によつてマンガン、クロムに適用せられ、それぞれ満足なる結果が得られて居る。バナヂウムに關しては C. H. Fougner, E. J. Kohlmeier⁽³⁾の實驗が報告せられ、その結果によれば還元が 1530° に於いて行はれたにも拘らず、マンガン、クロムに比較して著しく還元率低く、酸化バナヂウムの解離困難を思はしめるものがある。併しながら著者⁽⁴⁾の計算したバナヂウム及びマンガンの關する熔鐵の脱酸能力比較曲線からは、酸化バナヂウムの解離壓が酸化マンガンの比較して特に小さいものとは考へられない。従つて C. H. Fougner, E. J. Kohlmeier の實驗結果が正しいものとすれば、酸化バナヂウムの還元反應には機構上マンガンと異なるものがあり、その存在によつて反應速度が妨害せられるものとも考へられるが、何分にも同氏等の還元を使用した水素には 0.2% の酸素が含有せられてゐるのであるから、いづれとも結論し得ないものと言はなければならぬ。本報告はこの關係を明白にせんとするものであつて、充分精製せる水素を以つて酸化鐵及び酸化ニッケル及び酸化バナヂウムの混合物を還元し、その反應速度を測定した結果に關するものである。

II. 實 驗 法

(1) 實 驗 装 置

實驗裝置の大體は第 1 圖に示す如くで、總て硝子管を以つて連結せられた。P₄ は曹達石灰管、P₃ 及び P₁ は五酸化磷の乾燥管、P₂ は Pd アスベスト管、F は流速計であ

* 名古屋帝國大學工學部金屬工學教室

(1) K. Großmann, E. J. Kohlmeier, Z. anorg. allg. Chem., **222** (1935), 257.(2) Baukloh, Z. anorg. allg. Chem., **233** (1937), 424; **234** (1937), 307.(3) C. H. Fougner, E. J. Kohlmeier, Arch. Eisenhüttenwes., **12** (1939), 323.(4) 佐野, 電氣製鋼, **16** (1940), 581.

る。C は水晶反応管 (2.5×50 cm), B は水晶製のポート ($1 \times 2 \times 11$ cm) で還元試料が秤量せられた。A はニクロム線抵抗電氣爐で反応管に平行にレールの上を滑り得る臺に固定してあつて、使用部分 15 cm に亘つて $\pm 3^\circ$ の均一度を持つてゐる。E は P_1-P_2Rh の熱電對であつて、爐の温度は電流を手で加減して 5~6 時間 $\pm 1^\circ$ の恒温を得ることが出来た。

第 1 圖

(2) 實驗試料

使用した酸化バナデウム (V_2O_5) は Merck 製、酸化鐵及び酸化ニッケルは Kahlbaum 製品である。還元に使用水素は東北帝大金屬材料研究所に於いて水の電解によつて製造せられボンベに充填されたものである。

(3) 測定方法

酸化バナデウムと酸化鐵又は酸化ニッケルを種々の割合に於いて、瑪瑙の乳鉢に入れ約 2 時間手を以つて磨り混ぜ、その中から一定量を B に秤量してこれを試料とした。A を豫め所要温度に加熱する一方、B を C に入れ、約 400° に加熱せる P_2 を經て約 10 分間水素瓦斯を通じたる後電氣爐を滑らせて反應管を加熱して試料を還元し、一定時間後に於いて電氣爐を取り除き C を冷却したる後、B を取り出し、秤量して目方の減少から還元率を求めた。

III. 測定結果

M. Hansen⁽⁵⁾ によれば Fe-V 系及び Ni-V 系平衡状態圖は第 2 圖及び第 3 圖の如く、こゝに問題にするや

第 2 圖

態圖は第 2 圖及び第 3 圖の如く、こゝに問題にするや

第 3 圖

うな温度及び組成に於いては互に全率固溶體を生成するものであり、鐵及びニッケルの存在は酸化バナデウムの還元を促進することは想像に難くない。測定温度は 1000° 及び 1100° 、混合の割合は 9:1 ($Fe_2O_3-V_2O_5$ 及び $NiO-V_2O_5$)、8:2 ($Fe_2O_3-V_2O_5$ 及び $NiO-V_2O_5$) 及び 9:9:2 ($Fe_2O_3-NiO-V_2O_5$) である。従つて約 8~16% 位ものバナデウム合金が生成されることになる。測定の結果は第 1 表及び第 4 圖に示す如くである。圖に於いて T 曲線は全還元率を表し、P 曲線は鐵及びニッケルの酸化物が完全に還元したものと假定してバナデウムだけの還元率を

第 1 表 A $Fe_2O_3-V_2O_5$ (8:2) 還元 (1000°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	85.7	46.5
2	86.8	50.8
3	87.3	52.6
4	87.7	53.9
5	88.2	56.1

第 1 表 B $Fe_2O_3-V_2O_5$ (8:2) 還元 (1100°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	87.9	54.7
2	89.1	59.4
3	90.1	62.9
4	90.7	65.2
5	91.6	68.4

第 1 表 C $NiO-V_2O_5$ (8:2) 還元 (1000°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	83.9	52.2
2	85.6	57.3
3	86.7	60.4
4	87.5	63.0
5	88.1	64.7

第 1 表 D $Fe_2O_3-V_2O_5$ (9:1) 還元 (1000°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	97.2	82.1
2	98.1	87.9
3	99.1	94.2
4	99.3	95.3
5	99.6	98.1

第 1 表 E $Fe_2O_3-V_2O_5$ (9:1) 還元 (1100°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	98.5	90.4
4	100.2	104.1

第 1 表 F $NiO-V_2O_5$ (9:1) 還元 (1000°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	92.9	61.5
2	93.9	66.9
3	95.3	74.4
4	95.9	77.5
5	96.7	82.0

第 1 表 G $NiO-V_2O_5$ (9:1) 還元 (1100°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	97.3	84.9
2	98.7	92.8
3	99.4	96.9
4	100.1	103.9

第 1 表 H $Fe_2O_3-NiO-V_2O_5$ (9:9:2) 還元 (1100°)

還元時間 (時)	全還元率 (%)	バナデウム還元率 (%)
1	91.6	43.0
2	92.7	50.2
3	93.4	55.4
4	94.6	63.2
5	95.2	67.5

計算したものである。E. Friedrich, Z. Sittig⁽⁶⁾ によれば V_2O_5 の水素による還元は V_2O_3 以上 (27%) には達しないのであるから、こゝに行はれた實驗は總て鐵及びニッケルの促進効果の存在を示すものと考へられる。又これ等

(5) M. Hansen, "Der Aufbau der Zweistofflegierungen" (1936), 750, 959.

(6) E. Friedrich, Z. Sittig, Z. anorg. allg. Chem., **145** (1925), 127.

第 4 圖

の値から鐵に比較してニッケルの方が稍、促進効果が大
きいやうにも考へられるが實際生成されるバナヂウム合
金は後者の方が前者よりも多少稀薄な溶液となるのであ
るから強ひてさうとも結論出来ないであらう。著者は大
體同程度の効果があるものと考へることとする。従つて
この兩者の混合物たる $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO-V}_2\text{O}_5$ 系に於いても
亦同程度の結果が豫想せられるのであるが、事實は第 1
表 H 及び第 2 圖 H の如く他のいづれよりも低い値が得
られた。同様の關係は C. H. Fournier, E. J. Kohlmeier
によつても報告せられて居り、これは單に反應速度が生
成合金の濃度の函數として表はし得ないことを示すもの
と考へなければならない。いづれにしても酸化バナヂウ
ムを酸化鐵又は酸化ニッケルと共に水素を以つて還元す
るときは著しくその還元速度は促進せられ、 1100° に於
いて還元反應を完全ならしめ、約 8~16% バナヂウム合
金を生成することが出来ることは確實である。即ち酸化
バナヂウムの還元は著者が熱力學的數値から豫想した如
くマンガン、クロム等と大體に於いて同程度の速度を以
つて進行せしめ得るものと考へることが出来る。

IV. 總 括

化學熱力學的考察によれば酸化バナヂウムの還元は酸
化マンガンと同程度に行ひ得ることが豫想されるにも拘
らず、K. Großmann, E. J. Kohlmeier の 1530° に於け
る實驗結果は更に還元困難なる關係を示して居るので、
その眞偽を確めるため完全に乾燥せる水素を用ひて酸化
バナヂウムと酸化ニッケル又は酸化鐵との混合物を還元
し、熱力學的の計算値による豫想と大體一致する結果を
得た。

K. Großmann, E. J. Kohlmeier の値が理論的推論
と一致しないのは主として同氏等の用ひた水素中に含有
せられた 0.2% の酸素に起因するものと考へられる。酸
化バナヂウムの還元が酸化ニッケル又は酸化鐵の存在に
よつて促進されることは理論的に當然であるが、これ等
兩酸化物が同時に存在する場合は各酸化物が單獨に混合
する場合に比較して、そのいづれよりも還元率が低下す
ることに關しては、尙研究の餘地あるものと言はなけれ
ばならない。