

アルミニウム製造小試験ニ於ケル二三ノ成績

技 師 門 多 道 別

當試験ハ別報原料用礬土採集試験ト關聯シテ行ヒタルモノニシテ該試製礬土原料トシ熔融鹽電解法ニヨル金屬「アルミニウム」製造ノ小試験成績ヲ示スモノナリ。

當試験ニ於テハ諸設備及ビ原料等ノ關係ニヨリ多クハ一〇〇「アンペア」以下ノ小電解装置ヲ作リテ行ヘリ、小容量ノ電解装置ニ於テハ熔融物ノ冷却速カナレバ之レヲ一定溫度ノ熔融狀態ニ保ツコトハ甚ダ困難ナリ之レガタメ他ノ熱源ヲ用ヒ槽ノ外面ヨリ加熱シテ内容物ヲ熔融狀態ニ保テリ、槽ハ「アチエソン」黒鉛板ヲ結合セテ作り又ハ同棒ヲ坩堝狀ニ加工シタルモノヲ以テシ其外側ニ粒狀ノ炭素電氣抵抗體ヲ置キ交流ヲ以テ加熱セリ、原料礬土ハ別報所載ノ試製品ニシテ大略 SiO_2 0.2%, Fe_2O_3 0.4%, CaO 1.0%ヲ含有セリ又水晶石ハ市販品ヲ用ヒ其品位ハ $\text{Al}=12.802\%$ (理論數ハ12.857%), $\text{Na}=32.582\%$ (理論數32.857%)ニシテ SiO_2 含量ハ間接ノ測定ニヨルニ約0.6%ナリ。

礬土ト水晶石トノ混合物ノ熔融點ニ就テハ F. R. Pyne¹ノ測定數アリ之レニヨレバ水晶石一〇〇%礬土〇%ニ於テ 1000°C 、²礬土ヲ増マス從ヒ降下シ水晶石九五%礬土五%ニ於テ最低ノ熔融溫度 915°C ヲ示シ之レヨリ上昇シ礬土八%ニ於テ 992°C ニ達シ再ビ降下シ礬土一〇%ニ於テ 980°C ニ到リ更ラニ上昇シ礬土二〇%ニ於テ 1015°C ヲ示ス。

尙ホ予ノ試験中小ナル長方形ノ黒鉛塊ニ内容約一〇〇 c. c.ノ坩堝形ノ穴ヲ穿テテ原料ヲ填充シ又別ニ之レニ接近セル所ニ小孔ヲ設ケテ熱電堆高溫計ヲ挿入シ該黒鉛塊ヲ電氣抵抗體中ニ置キテ内容物ヲ外面ヨリ加熱シ黒鉛塊ヲ陰極トシテ電解作業ヲナセシコトアリ、此際當原料ヲ用ヒ水晶石一〇〇礬土一〇ナル配合ニ於テハ熔融點 940°C 附近ナルヲ認メタルモ爾後電解持續中礬土ノ追加及ビ其還元等ノタメ次第ニ其成分ニ變化ヲ來シ爲メニ溫度モ一定セズ最高 1070°C ニモ達セリ然レドモ外部ヨリノ加熱及ビ原料ノ追加ヲ適度ナラシムルトキハ 1000°C ヲ越ヘザラシムルヲ得ベク該溫度ヲ越ユルトキハ水晶石ノ分解シテ白煙ノ發生盛トナルヲ認メタリ。

後記諸實驗ニ於テハ熔融物ノ溫度ニ就テハ特別ノ測定ヲナサザリシモ礬土ハ混合物

ニ對シ五乃至一五%ヲ使用シ白煙ノ上昇甚ダシカラザル程度ニシテ行ヒタレバ恐ラク一〇〇〇度ヲ越ヘザリシナルベシ。

一般ニ熔融鹽ノ電解ニ於テ電解溫度ノ電解作業能率ニ及ボス影響ハ甚大ニシテ溫度過大ナルトキハ能率ヲ著シク低下スルモノナルハ既ニ知ラルル所ナリ、「アルミニウム」製造ノ場合ニ於テモ熔融點附近ニ於テ作業スルヲ理想トスル所ナレドモ其溫度ハ既ニ九〇〇度ヲ越ユルノ高温ナルニヨリ其調節ハ甚ダ困難ニシテ往々過熱状態ニ陥リシメ能率ハ零トナルコト少ナカラズ今次ニ二三ノ實驗ヲ舉ゲテ其影響ノ一般ヲ窺ハントス。

【一】 直經二五耗長サ三二耗ナル「アチエソン」黒鉛片ノ中央ニ直經一三耗深サ二二耗ノ穴ヲ穿ケテ小坩堝ヲ製シ其底部ニ「アルミニウム」板ノ小片ヲ入レ其上方ニ氷晶石九五%礬土五%ノ混合物ヲ填充シテ壓搾シ次ニ黒鉛板ノ小蓋ニテ穴ヲ密閉シ該坩堝ヲ「ヘルス」電氣爐中ニ入レテ加熱ス然ルトキハ加熱溫度ノ如何ニヨリ「アルミニウム」ハ熔融鹽ノ作用ヲ受クル程度ヲ異ニスルヲ見ル坩堝ハ同一試驗ニ對シ二個ヅツヲ使用セリ、氷晶石ハ前記ノ品位ノモノニシテ礬土ハ特ニ製造セシ純品ヲ用ヒタリ「アルミニウム」ハ鐵一・四五%珪素〇・二九%含有ノモノナリトス加熱時間ハ何レモ二時間ニシテ(I)ハ九五〇度ニ達スル迄ニ約一時間ヲ要シ後ノ一時間ハ其溫度ニ保持セリ(II)ハ何レモ夫々ノ處理溫度ニ達スル迄約一時間半ヲ要シタルモノナレバ其定温ニ保持セシ時間ハ約三〇分間ナリトス、何レモ定時間ノ處理ヲナシタルモノハ爐中ヨリ速カニ取出シ急冷セシメ後坩堝ヲ破碎シテ内容物ヲ取出ス最初ニ挿入セシ「アルミニウム」板ハ器底ニ沈下シタルママ球狀ノ小塊トナルヲ見ル此物ハ秤量シ分析ヲナセリ、其結果ヲ表示セバ下ノ如シ

	處理溫度 (C)	混合鹽使用量 (克)	アルミニウム使用量 (克)	殘留金屬量 (克)	金屬減量 (使用量ニ對スル%)	殘留金屬中ノ	
						鐵 (克)	珪素 (克)
(I)	950	3.7002	0.2998	0.2190	27.00	0.0056	0.0046
(II)	1000	3.4899	0.2601	0.1661	36.04	—	—
(II)	1000	4.3958	0.2642	0.1631	38.27	0.0056	0.0082
(III)	1020	3.7213	0.2787	0.0938	66.34	0.0056	※ 0.0296
(III)	1020	4.6215	0.2785	0.1329	52.28	0.0053	0.0114

※ハ試験中過テ他ヨリ珪素含有物ヲ混入セシ疑アリ

即チ金屬「アルミニウム」ガ熔融鹽中ニ存在スルトキハ九五〇度ニテモ後者ノタメニ作用セラレテ其著名量ヲ失フヲ見ル而シテ殘留金屬ハ熔融鹽中ヨリ鐵及ビ珪素ノ酸化物ヲ還元シテ抱容シ著シク不純トナル而シテ其程度ハ處理溫度ノ高キ程大ナルヲ認ム。

本實驗ハ單ニ處理溫度ノ高低ニヨル金屬「アルミニウム」ト當熔融物間ニ起ル作用程度ノ如何ヲ考察センガ爲メニ行ヒタルモノニシテ若シ珪酸及ビ酸化鐵等ヲ含マザル純氷晶石ヲ使用シ空氣又ハ酸化炭素瓦斯等ノ影響ヲ絶對ニ受ケシメザル様ニ裝置シテ嚴密ナル試験ヲ行ヒタル場合ニハ又更ラニ異ナリタル結果ヲ得ベシト云ヘドモ電解作業中ニハ當實驗ノ如キ狀況ニ屢々遭遇スベキモノナレバ電解溫度ノ高低ニヨリ又ハ停電等ノ事故ニヨリ製品ノ得率ニ及ボス影響ノ程度ヲ想像シ得ベシ。

【二】 直經二吋ノ炭素電極ヲ二吋ノ長サニ切斷シ深サ一吋半口徑一吋四分ノ坩堝形窠ミヲ作り之レヲ當試験用電解槽竝ニ陰極トナス容器ノ外側ニハ容器ト同心ニシテ之レト約一分ノ空隙ヲ存スル如キ耐火粘土製圓筒ヲ置キ此圓筒ノ外側ニ「クリプトール」及ビ電極ヲ裝置シテ交流ヲ通ジテ加熱ス坩堝ノ中央ニ直經二分ノ一吋ノ「アチエソン」黒鉛製陽極ヲ垂下シ原料混合物中礬土五乃至一〇%ノ配合ニテ電解ス其結果下ノ如シ

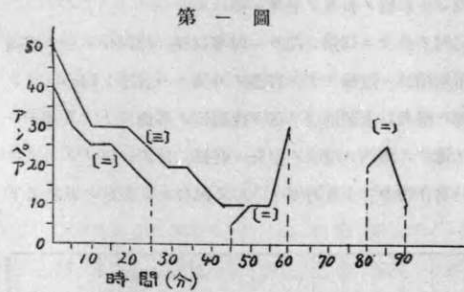
時刻	(時)	2	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(分)	50	55	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	0	5	10	15	20
電流ノ強サ (アンペア)		40	30	25	25	20	15	0	0	0	5	10	10	30	0	0	0	20	25	10

電解電量一七・三「アンペア」時ニシテ「アルミニウム」ノ理論的得量ハ五・八三瓦トナル(一アンペア時ニ付〇・三三七瓦トス)而シテ實收量ハ二・二四瓦ナリシニヨリ電流能率三八・〇四%ナリ、當試験ノ總作業時間ハ一時間半ナリシモ途中二回ノ「アノードエフェクト」アリ之レガ爲メ四〇分間ヲ空費セリ、當「アノードエフェクト」ノ原因ハ黒鉛製陽極ノ熱傳導度過大ナリシタメ之レニ接セル熔融物表面ノ冷却ヲ盛ニシメメニ電氣的接觸ヲ不良トナセシアルベシ而シテ長時間ノ停電ニヨル【一】ノ作用ヲ伴ヒタルコトト又此原因ヲ去リ電解ヲ順調ナラシメンガタメ熔融物ヲ過度ニ加熱セシコトノタメニ電流能率ヲ著シク低下セシモノナルベシ

【三】 坩堝形陰極ハ前回ト同様ノモノヲ用フ粘土圓筒ハ破損シ易キニヨリ這回ハ之レヲ廢シ坩堝ノ外側ニ「クリプトール」ヲ直接填充シ加熱用交流ト電解用直流トハ同一装置中ニ通ゼリ陽極ニハ黒鉛製ヲ用ヒズ炭素製ニシテ寸法同一ノモノヲ使用セリ其結果ハ下ノ如シ

時刻(時分)	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	110
電流ノ強サ(アンペア)	50	40	30	30	30	25	20	20	15	10	10

平均二八・二「アンペア」、〇・八三三時間即チ使用電量二三・五「アンペア」時ニシテ理論的得量七・九二瓦ナリ而シテ實收量ハ五・七五瓦ナリシニヨリ電流能率七二・六%ナリ



第一圖

第一圖ハ【二】及【三】ノ作業中ニ於ケル「アンペア」ノ變化ヲ示ス曲線ナリ、【二】ノ破線ハ「アノードエフェクト」中ノモノナリ。

【四】 前記ノ試験及ビ其他數回ノ試験ニ於テ陽極トシテ黒鉛極ヲ使用シタルトキ

ハ炭素極ヲ使用シタル場合ニ比シ「アノードエフェクト」ヲ起スコト著シク頻繁ナリ、其ノ原因ハ黒鉛極ノ熱傳導度過大ニヨリ熱放散ニアルモノト推測シ當試驗ニ於テハ黒鉛陽極ヲ熔融物中ニ殆ド水平ニ配置シ黒鉛極ニヨリ熱放散ヲ著シク小ナラシムル様ニ製作セル特別ノ電解槽ヲ用ヒタリ即チ此装置ニ於テ陽極ハ全部熔融物中ニ浸漬セラレ大氣中ニ露出スルコトナキニヨリ空氣ニヨリテ燃燒スルコトハ全ク防ギ得タリ從ツテ空氣ノ影響ヲ受ケザル場合ノ陽極減量ヲ測定スルヲ得タリ (小試験ニ於テ陽極ハ操作中空氣中ニテ燃燒スル量頗ル多ク特ニ熔融鹽表面ニ近キ部分ニ於テハ其作用最モ甚ダシクレバ該部ハ細頸狀トナリ此處ヨリ往々切斷シテ異狀ノ陽極減量ヲ示ス又陽極中ノ灰分ハ極ノ減量ニ比例シテ生ジ全部原料中ニ混ズルニヨリ製品ヲ不純トナスコト大ナリ) 装置ハ次掲第三圖ト殆ド同様ナリ、當實驗ハ連續四時間行ヒタルモ途中爐材熔

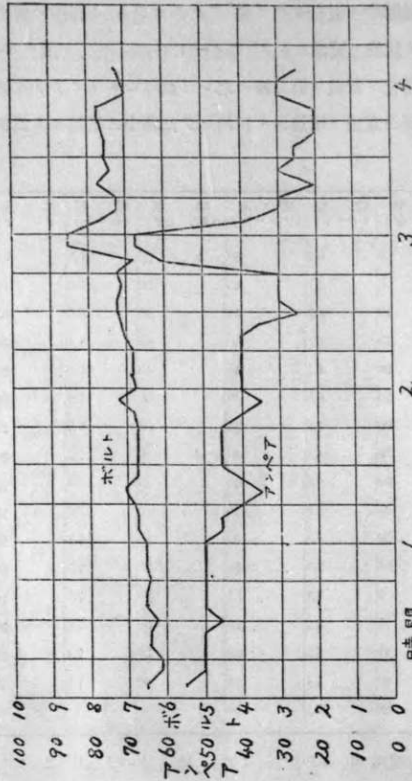
融シテ珪酸ヲ導入シタルニヨリ製品ハ全部變化シタルモノノ如ク冷却後内容物ヲ檢セシニ結晶狀珪素ノ微粒ヲ多量ニ熔融物中ニ混有セルヲ見「アルミニウム」ノ得率ハ零ナルヲ見タリ然レドモ當操作中電解ノ状態ハ順調ニシテ「アノードエフェクト」ヲ起サズ。

下ニ時間ノ經過ト電壓、電流ノ變化ヲ記載ス第二圖ハ之レヲ圖示セルモノナリ本圖ニ於テ電壓、電流ノ共ニ増加セル所ハ電流ヲ増加スル目的ニテ回路中ノ抵抗ヲ人為的ニ減シタル所ナリ。

時(時)	刻(分)	電壓(ボルト)	電流(アンペア)	時(時)	刻(分)	電壓(ボルト)	電流(アンペア)	時(時)	刻(分)	電壓(ボルト)	電流(アンペア)
12	38	6.5	55	2	0	6.7	40	3	25	6.8	60
	40	6.5	55		5	6.7	45		30	8.5	65
	45	6.1	50		10	6.7	45		35	8.5	65
	50	6.1	50		15	6.7	45		40	7.5	40
	55	6.4	50		20	6.7	45		45	7.2	30
1	0	6.4	50		25	6.8	40		50	7.2	30
	5	6.2	45		30	7.2	35		55	7.7	20
	10	6.5	50		35	6.7	40	4	0	7.4	30
	15	6.5	50		40	6.8	40		5	7.5	25
	20	6.4	50		45	6.8	40		10	7.5	25
	25	6.5	50		50	6.8	40		15	7.6	20
	30	6.5	50		55	7.0	40		20	7.7	20
	35	6.5	50	3	0	7.1	35		25	7.7	20
	40	6.7	45		5	7.2	25		30	7.0	30
	45	6.7	45		10	7.2	30		35	7.1	30
	50	6.8	40		15	7.1	30		40	7.2	25
	55	7.0	35		20	7.2	30				

平均電壓六・九五六「ボルト」、平均電流四〇・〇「アンペア」、總電量一六〇「アンペア」時ナリ、陽極ハ使用前八九・二瓦使用後六六・〇瓦即チ減量二三・二瓦ナリ故ニ「アンペア」時ニ付減量〇・一四五瓦ナリ。

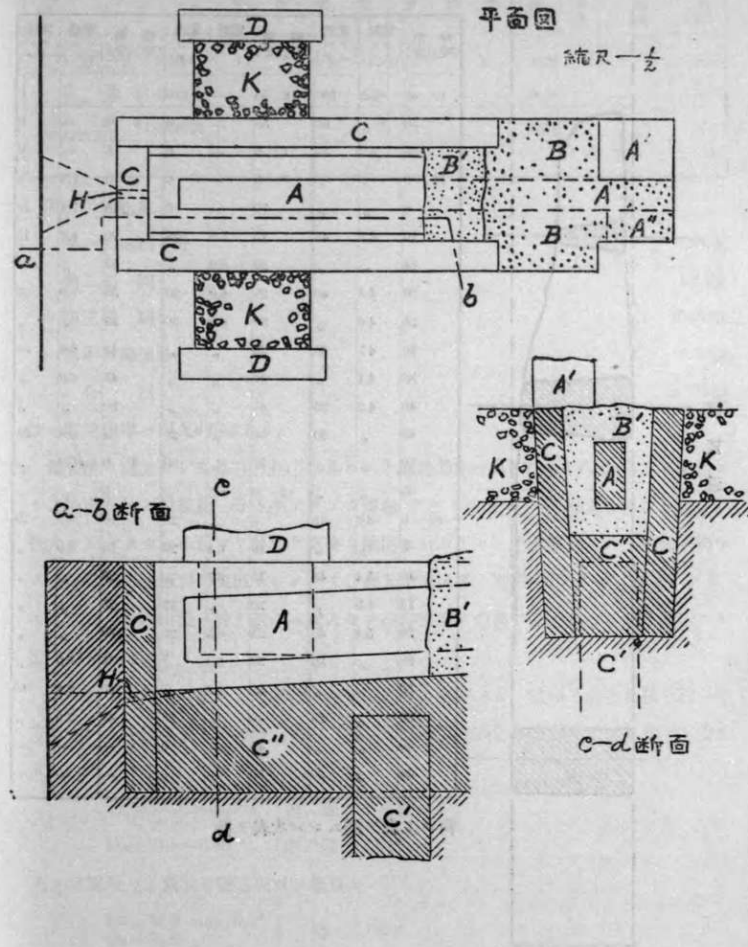
第 一 圖



【五】 前回ト同一目的ノ試験ヲナス
 前回ハ作業中爐ノ破損セシニ鑑
 ミ今回ハ要所ニ「ボーキサイト」ヲ
 耐火材トシテ用ヒタリ其構造ハ第
 三圖ノ如シ、圖ニ於テA'ハ直立陽
 極、C'ハ下方ヨリ爐底ヘ封入セシ
 陰極ナリ、Aハ「アチエソ」黒鉛
 ノ水平陽極ニシテ眞ニ電解ノ働
 ナス部分ナリ、A''ハAヲA'ニ接觸
 セシムル爲メノ楔トス、Cハ厚サ
 二分ノ一吋ノ黒鉛板ニシテ三個ヲ
 組合セテ槽ノ側壁ヲ形成ス、C''ハ
 底部ニシテ黒鉛片及ビ「ピツチ」ヲ
 以テ成形シ燒成シテ主陰極ノ用ヲ
 ナサシムル部分ナリ、Kハ「クリ
 プトール」、Dハ交流用電極ナリ、
 Bハ印度産「ボーキサイト」ヲ煨燒
 シテ粉末トナセシモノニシテ之レ
 ヲ水ニテ練リ圖ノ位置ニ填充シA
 ヲ露出セザル様ニナス、B'ハ純礬
 土ニシテBト同様ニナシテ填充ス
 B、B'何レモAノ保温材且ツハ耐
 火材ノ働ヲナサシムルヲ目的トス、圖ニ於テB'ノ左方ノ空所ニ混合原料ヲ入レ交流
 ニテ加熱シ熔融後電解ヲ開始ス而シテ後者ハ時々追加シテ常ニAヲ露出セシメザル程度
 ニ保ツ、Hハ製品及ビ原料抽出孔ナリ。

第四圖ハ陽極ノ現寸ヲ示ス但シ破線ハ使用前ノ形ヲ示ス。

第 三 圖



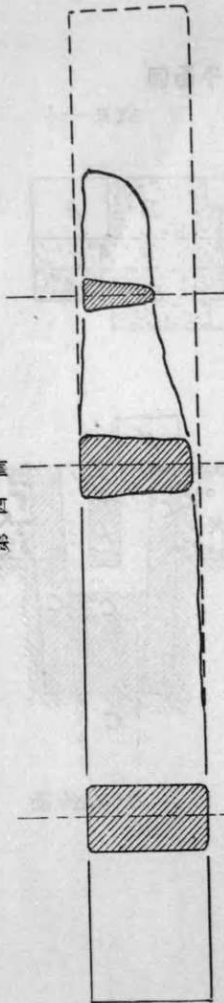
作業状況ハ下記ノ如シ

第一表

時刻 (時)(分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)	時刻 (時)(分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)	時刻 (時)(分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)
10 45	5.2	100	12 50	—	0	2 55	—	0
50	"	90	55	—	0	3 0	—	0
55	4.2	50	1 0	—	0	5	—	0
11 0	"	"	5	—	0	10	7.5	5
5	"	"	10	—	0	15	7.4	10
10	4.3	45	15	5.5	25	20	6.9	15
15	"	"	20	6.2	"	25	"	"
20	4.5	40	25	6.0	35	30	7.0	35
25	4.6	"	30	6.2	30	35	"	"
30	4.7	35	35	"	"	40	6.8	50
35	4.4	"	40	"	"	45	6.9	"
40	4.2	30	45	"	"	50	"	"
45	"	20	50	"	25	55	6.8	55
50	"	"	55	"	30	4 0	7.2	"
55	"	"	2 0	6.3	"	5	"	"
12 0	3.8	15	5	"	25	10	9.2	20
5	"	"	10	6.4	20	15	9.5	"
10	5.4	45	15	6.7	"	20	"	"
15	5.5	"	20	"	15	25	"	"
20	5.4	40	25	6.5	20	30	"	"
25	"	30	30	6.3	"	35	9.0	"
30	"	"	35	6.2	"	40	7.2	60
35	"	25	40	"	25	45	7.0	"
40	"	"	45	—	0	—	—	—
45	"	30	50	—	0	—	—	—

尚ホ上表ヲ纏ムレバ次表ヲ得

第四圖



第二表

時 間	平均電圧 (ボルト)	平均電流 (アンペア)	獲得 論量 (C)
乃一〇時四五分 至二時四五分	2.0時間	4.7	38.8
乃一時一五分 至二時四〇分	1.417時間	6.25	25.28
乃三時一〇分 至四時四五分	1.583時間	7.75	33.5
合 計			560.9

而シテ實收量ハ

第一回抽出ノ分	3.63瓦
第二回 同	1.63同
第三回 同	13.20同
器中ニ残留分	9.30同
合 計	27.76同

故ニ電流能率ハ四九・五%ナリ。

當装置ニ填充セシ氷晶石ハ五〇〇瓦ニシテ原料礬土ハB'ヲ除キ八七・〇瓦ヲ使用セリ、抽出孔Hハ口徑約一分五厘ナリシガ熔融「アルミニウム」ハ熔融混合原料ニ比シ粘性大ナレバカカル小孔ヨリ製品ヲ完全ニ抽出セシムルコトハ困難ニシテ操作毎ニ却ツテ大部分ノ熔融原料ヲ流出セシメタリ、前表中電流零ノ期間ハ「アノードエフェクト」ニアラズシテ抽出後ニ於テ新タニ送入セシ冷却原料ノ熔融ヲ終リ再ビ電解ヲ開始スル迄ニ要セシ時間ナリ。

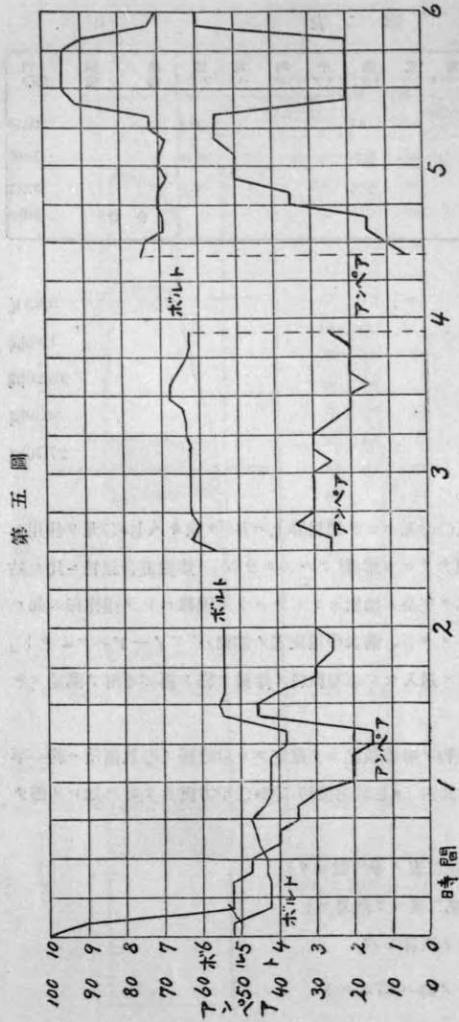
試験終了後爐ヲ解體シテ熔融物ノ附着状態ヨリ推定スレバ陰極ノ有效面積ハ約一平方粉ニシテ陽極ノ夫レハ試験前約四二・七試験後約二四・〇平方厘ナリシヲ知レリ即チ大略

$$D_K = 32.5 \text{ amp./dm}^2 \text{ (第二表ノ平均數ヨリ)}$$

$$D_A = 91 \text{---} 140 \text{ ,, (第二表ヨリ概算ス)}$$

而シテ電壓ハ上數及ビ第二表ヨリ概算セバ

$$\left. \begin{array}{l} D_k = 32.5 \text{ amp./dm}^2 \\ D_a = 91.0 \text{ ,,} \end{array} \right\} \text{ノ時ハ} 4.7 \text{ボルト}$$



$D_K = 32.5 \text{ amp/dm}^2$
 $D_A = 140.0 \text{ ,,}$
 ノ時ハ7.75ボルト
 ナルヲ知ル、陽極ノ重量ハ使
 用前八五〇瓦使用後五七〇五
 瓦即チ減量二七〇五瓦ナルニ
 ヨリ「アンペア」時ニ對スル
 陽極減量ハ〇・一六六瓦ナリ
 又製品得量ニ對シテハ九九・
 五%ノ消耗率トナル。
 第五圖ハ作業状態ヲ示ス曲
 線ナリ
【六】 前回同様ノ試験ヲ行フ、
 装置モ大略第三圖ト同様ノモ
 ノナリ、兩極ノ最短距離ハ試
 験前約一糎ナリシモ試験中ハ
 陽極ノ減少及ビ製品ノ増加ニ
 ヨリ増減アリテ不明ナリ、下
 ニ作業狀況ヲ表示ス。

第五圖

時刻 (時分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)	時刻 (時分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)	時刻 (時分)	電圧 (ボルト)	電流 (アンペア)
10 5	—	100	11 35	4.8	75	1 5	5.3	65
10 10	—	95	40	5.0	70	10 10	5.4	—
15 15	—	90	45	5.7	60	15 15	—	55
20 20	4.1	75	50	4.5	55	20 20	—	60
25 25	—	—	55	5.7	—	25 25	5.3	—
30 30	—	—	12 0	5.5	—	30 30	5.0	—
35 35	—	—	5	5.0	60	35 35	0	0
40 40	4.0	70	10	—	50	40 40	—	—
45 45	—	—	15	5.5	25	45 45	5.5	30
50 50	—	—	20	4.6	60	50 50	—	50
55 55	—	65	25	4.5	70	55 55	4.8	65
11 0	—	—	30	4.4	75	2 0	5.0	75
5 5	4.1	75	35	—	70	5 5	4.8	80
10 10	—	90	40	4.7	—	10 10	5.0	—
15 15	4.5	—	45	5.0	65	15 15	—	—
20 20	4.6	85	50	4.8	—	20 20	—	70
25 25	5.0	75	55	5.0	60	25 25	5.4	75
30 30	4.6	80	1 0	—	—	30 30	※ 4.4	80

※ハ一部分短絡セシ時ナルガ如シ

※ヲ除キタル電壓ノ平均數ハ四・八一「ボルト」ナリ、平均電流ハ六八・四三「アンペア」
 ニシテ作業時間ハ四・二五時間ナリトス即チ使用電量二八六・九「アンペア」時ニシテ
 「アルミニウム」理論的得量九六・七瓦ナリ。

陰極ノ有効面積ハ試験後熔融物ノ附着状態ヨリ判定セバ約一・四五平方糎ナリ、陽極
 ハ第七圖ニ示セル如キ實物大ヲ有シ(破線ハ試験前ノ形ヲ示ス)有効面積試験前ハ約六
 五平方糎試験後ハ約四〇平方糎ナリ

故ニ大略 $D_K = 47 \text{ amp/dm}^2$

$D_A = 105 - 171 \text{ ,,}$ トナル

而テ之レニ對スル電壓ハ平均四・八一「ボルト」ニシテ前回ノ試験ニ比シ著シク低シ其
 理ハ當實驗ニ於テハ製品抽出ヲナサザリシニヨリ試験ノ後期ニ於テ極間距離ヲ著シク

短縮セシメシニ基因セシモノ、如シ。

當試驗ニ使用シタル氷晶石ハ五〇〇瓦ニシテ礬土ハ一八〇瓦ナリトス、製品得量ハ六三・二瓦ニシテ理論數ノ六五・四%ニ當ル、第六圖ハ作業狀態ヲ示ス曲線ナリ

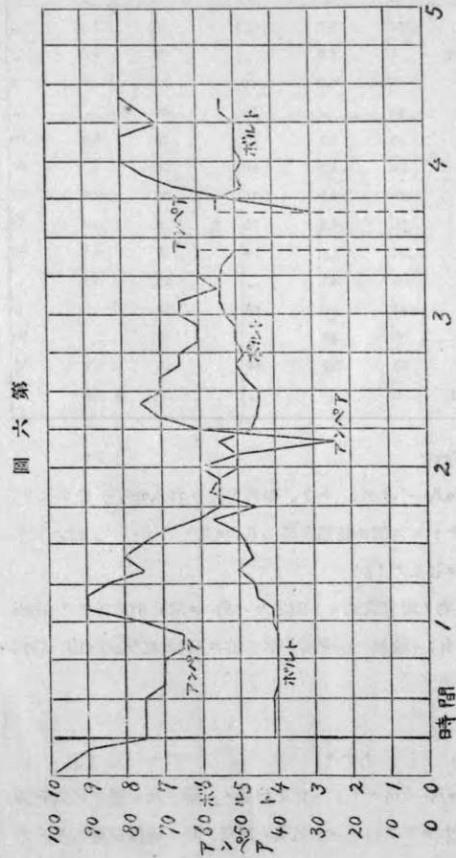
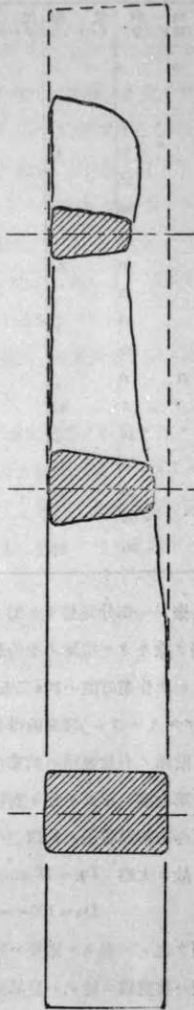


圖 六 第

圖 七 第



「アノードエフェクト」ハ起ラザリシモ製品抽出操作（但シ製品ハ抽出シ能ハズシテ熔融鹽ノミ流出セリ）ノタメ一〇分間停電セリ、陽極ノ重量ハ試験前一二〇瓦試験後八三・七瓦即チ三六・三瓦ノ減少アリ故ニ「アンペア」時ニ付〇・一二六瓦ナリ或ハ製品得量ノ五七・四%ニ當ル。

製品ノ品位ニ就テ

以上諸試験ニ於テ得タル製品ハ一般ニ著シク不純ニシテ鐵分ハ比較的小量ナレドモ珪素ハ一〇%ヲ含有スルモノモアリ但シ珪素混入ノ素因トシテ免ル能ハザルハ氷晶石、礬土、陽極其他容器中ノ珪酸ニアルモ氷晶石ハ反覆使用スベキモノナルニヨリ次第ニ精製セラレテ純良トナリ容器モ同様ノ關係アルノミナラス陰極トシテ使用サルルモノナレバ其憂ヒ少ナシ故ニ結局ハ陽極ト原料礬土使用量中ノ珪酸含有量ニ當量ノ珪素ハ常ニ製品中ニ保タルモノト考フベキナリ鐵モ亦同様ノ關係アリ即チ當試験製品ニテハ常ニ新氷晶石ヲ使用シ作業時間短少ナリシニヨリ製品ノ不純ナルハ當然ナリ【六】ニ於ケル大塊ノ製品ハ鐵分〇・七一四%、珪素二・一三%ヲ示シ當試験中ノ最良ノモノナリ、尙ホ長時間ニ亘リテ試験シ作業中製品抽出ヲ反覆セバ（陽極ハ「アチエソン」黒鉛ヲ用フルモノトス、同黒鉛片ノーツニ就テ分析セシニ灰分〇・一四九%ナル數ヲ得タリ）終ニハ當試製礬土ヨリ品位九九%程度ノ製品ヲ得ルコト難カラザルベシ。

附 記 陽極現象 (ANODE EFFECT) ニ就テ

「アノードエフェクト」ハ熔融鹽電解ノ際陽極ニ起ル特種ノ現象ニシテ此現象ヲ生ゼシトキハ陽極ハ俄カニ熔融鹽ニ對シ不調ノ状態ト變シ兩者間ニ電氣ノ接觸抵抗ヲ増加シテ通電ニ要スル電壓ハ甚ダシク高マル而テ往々兩者間ニ無數ノ小電弧ヲ生ジテ微小ナル電流ノ外通ゼザルニ至ル此現象ハ造鹽素鹽熔融電解ノ小試験ニ際シテ屢々忍メラルルモノニシテ當「アルミニウム」製造試験ニ於テモ此現象發生ノタメニ操作上ノ防害ヲナシタルコト頗ル多シ今當現象ニ關スル説明ヲ諸家ノ記録ニ徴スルニ R. Lorenz² ハ斯現象ヲ Wehelt-Unterbrecher ノ夫レト同様ノモノナリトシ電流密度ニ關係アルヲ述ベ P. Wöhler³ ハ鹽化「カルシウム」ノ熔融電解ニ於テ Leidenfrostsches

Phänomen 類ナリトシ W. Borchers⁴ ハ「アルミニウム」製造ノ場合ニ尙ホ「ライデンフロスト」現象ニシテ瓦斯被幕ノ形成ニヨルト説明セリ K. Arndt 及ビ K. Willner⁵ ハ磁器、煉瓦ノ浸蝕ヨリ來ル珪酸ノ被幕ニヨルモノニシテ金屬容器ヲ用ヒタルトキハ起ラズ之レニ珪酸ヲ添加シ初メテ此現象ヲ起スト云ヘリ C. Frary 及ビ L. Badger⁶ ハ陽極電流密度ノ如何ニヨリテ生ズルモノニシテ珪酸ノ過大ニ存在スル時モ其原因ヲナスベク陽極上ニ珪酸ノ被幕生成セシトキハ該電流密度ヲ其限界點以上ニ高ムルモノナリトシ B. Neumann 及ビ H. Olsen⁷ ハ「アルミニウム」製造ノ場合ニ陽極電流密度 4 amp/qcm. 又ハ其以上ニ大ナル場合ニ生ズ又弗素ニ缺乏スル程度ノ大ナルニ從ヒ益々屢々此現象ヲ起スモノトシ電路ニ急激ノ斷續ヲ行ヘバ之レヲ消滅シ得ベシト云ヘリ K. Thomson⁸ ハ瓦斯被幕ヲ原因ナリト認メ A. Kailan⁹ ハ鹽化「リチウム」ノ熔融電解ニ於ケル考察ニヨレバ熔融物ノ粘稠度ノ變化ニヨツテ生ズルモノトシ此狀態ヨリ脱セシムルニハ溫度ヲ上昇セシムルニアリトセリ K. Richardson¹⁰ ハ「アルミニウム」製造小試驗ニ於テ「アノードエフェクト」ニ二種アリ其一ツハ瓦斯被幕ノ生成ニヨツテ通電ヲ全ク阻止スルモノニシテ之レハ電路ノ急激ナル開閉ヲ行フカ又ハ陽極ヲ打叩スルコトニヨツテ除キ得ルモノトシ其二ハ電極ガ電解液ニ對シ不潤ナルトキ兩管間ニ無數ノ小電弧ヲ形成スル場合ニシテ之レハ礬土又ハ水晶石ヲ添加スルコトニヨツテ回復シ得ルモノトセリ P. Fedotieff 及ビ L. Ilinsky¹¹ ハ水晶石、礬土ノ電解持續中次第ニ礬土ノ含量ヲ増大スル場合ニモ生ズルモノトセリ G. Oosterheld 及ビ E. Brunner¹² ハ弗化「ベリリウム、ナトリウム」ノ電解ニ就テ試驗シタル結果此現象ハ最大電流密度ニ關係アルモノニシテ該密度ハ熔融鹽各自ノ物理化學的性質ノ差異ニヨツテ異ナルモノトシ又 Wehmelt effect トノ差異ヲ論ジ寧ロ「ライデンフロスト」現象ナリトセリ而テ此現象ハ電流密度ヲ適度ニスルコトニヨツテ再ビ常態ニ歸復セシメ得ルモノナリト云ヘリ。

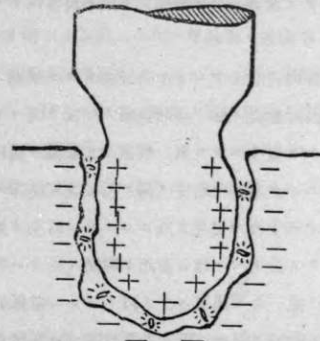
以上諸家ノ記載ヲ通覽スルニ其說ハ頗ル區々タルヲ見ル予ノ實驗ニ於テモ其原因トシテ認メラルモノハ多ク之等諸家ノ説ク所ノ何レカニ一致スルモノト思考セラルモ當試驗原料中ニ珪素ヲ殆ド含マザル場合ニモ該現象ノ起ルハ屢々認メタル所ナレバ珪素ノ被幕成立説ノ如キハ主因トシテ認メ難シ又礬土ノ混合量ノ適不適ヲ論セズ該現

象ノ起ルヲ認メタルバ Fedotieff 氏等ノ所説モ首肯シ難シ Richardson ノ實驗ニ於ケル如キ效濟法ハ予ノ實驗ニ於テハ不成功ノ場合多キヲ認メタリ、予ノ實驗ニ於テ此現象ヲ起セシ場合ハ主トシテ下記ノ如ク

1. 陽極電流密度過大ナルトキ
2. 黑鉛製陽極(アチエソン)ヲ用ヒタルトキ
3. 熔融鹽ノ溫度低下セシトキ

ニシテ該現象ニ於ケル通電ノ狀態ハ既ニ前記諸家ニヨリテ認メラレタル如ク陽極ト熔融物間ニハ僅カナル空隙ヲ生ジ其間隙ニ於テ無數ノ小電弧ニヨル瓦斯放電ヲ行ヒ音響ヲ伴フモノニシテ同時ニ急激ナル電流ノ減小ト電壓ノ上昇ヲナスヲ當トス此際通電ノ狀態ヲ擴大シテ圖示セバ第八圖ノ如キモノナルガ如シ

第八圖



今該現象發生後ノ狀況ニ就テ考察センニ試驗中五「ボルト」附近ニテ順調ナル電解行ハレタル場合一朝此現象起レバ電壓ハ俄カニ一五「ボルト」以上ニ高マリ電流ハ殆ド零ニ近キ小ナル値ヲ示スコト屢々アリ即チ如此キ場合ハ熔融鹽中ニ於ケル

電流ノ通過ニ對スル電壓降下ハ無視シ得ル程度ナレバ陰極面ハ事實上图ニ示スガ如ク陽極ニ對セル熔融鹽ノ表面上ニ移轉シタルモノト考フルヲ得ベク如此クシテ電壓ノ所要區域ハ殆ド全ク該表面ト陽極間ニ横ハルコトトナル即チ此場合ニ於ケル電解作用ハ殆ド全ク陽極面及ビ之レト瓦斯被幕ヲ隔テテ對セル新陰極面間ニ行ハレ此新陰極面ニ析出スベキ「アルミニウム」ハ直チニ酸化シテ礬土トナリ該表面ニ濃厚ナル礬土ノ層ヲ形成スベシ面ヲ如此キ層ノ電氣傳導度ハ著シク小ナルモノナルハ想像スルニ難カラズ、水晶石及ビ礬土ノ混合熔融體ニ於ケル傳導度ニ就テハ K. Arndt u. W. Kalass¹³ ノ研究報告アリ兩氏ニヨレバ礬土ノ含量ヲ増スニ從ヒ傳導度ヲ減ジ且ツ比傳導度ト礬土含量トヲ兩軸ニ現ハセル曲線ハ直線ナルヲ示ス而テ其線ノ外延線上ニ於テ礬土一〇

○% = 當ル傳導度ハ零ナルヲ示ス即チ氏等ハ傳導ハ水晶石ニヨリテノミ行ハレ礬土ハ之レニ關與セザルモノト考察セリ上記ノ如ク強抵抗層ノ生成ヲ想像シ得ルガ故ニ總電力 ($E \times I$) ハ普通ノ實驗裝置ニ於テハ著シク低下スルノミナラス熔融鹽中ノ抵抗熱 ($I^2 \times R$) モ激減ヲ免カレザルベシ、之レガタメ順調ナル電解状態換言セバ其裝置ニ於ケル熱ノ發生量(或ハ受熱量)ト放散量トノ平衡セル状態ヨリ俄カニ劣勢力ナル「アノードエフェクト」ノ状態ニ變移セシ場合ニハ熱ノ發生量(或ハ受熱量)ハ其放散量ニ及バザルニ至ルモノナレバ熔融鹽ノ溫度ハ次第ニ降下シテ粘稠トナリ僅カニ電弧ヲ挟ム兩極面ノ薄層ノミハ電弧ノ光及ビ熱ノ輻射ニヨリ灼熱セラレテ暫時輝クヲ見ルモ刻々襲來スル冷却ノ大勢ハ到底支フベクモアラズ須臾ニシテ凝固シ電氣不良導性トナリ通電ハ全ク阻止セララルニ至ル。

上記ハ「アノードエフェクト」發生後ノ普通ノ狀況ナレドモ其最初カカル状態ニ導ク所ノ動機ハ奈邊ニアルカヲ考フルニ既ニ前記諸説ノ如ク瓦斯被幕ノ生成ヲ考ヘザルベカラズ、順調ナル電解作業中ニ於テ陽極ヨリ發生スル瓦斯ハ酸素及ビ酸素ガ陽極ニ作用シテ生ズル一酸化炭素及ビ二酸化炭素ニシテ其量ハ電流ノ強弱及ビ電流能率ニ比例シテ生ズルモノナレバ陽極電流密度ノ大ナルトキハ發生瓦斯ニヨツテ一時全ク熔融物ヲ陽極面ヨリ撥除スル場合アルハ當然ナリト云フベシ而テ如此キ瞬間ニ於テハ電源ニ於テ充分ナル電壓ヲ有スレバ尙ホ其空隙ヲ通シテモ通電スルヲ以テココニ電弧放電ノ状態ニ變移スベシ而テ之レト同時ニ電流ノ激減ヲ見ルモ既ニ電弧放電ニヨリ異常ノ分解ヲ受ケテ生成シタル礬土等ノ不導性被覆ハ兩極面間ニ介在スベクレバ再ビ瓦斯幕ノ消滅ニヨリ兩者ノ密接スルコトアルモ其傳導度ハ現象發生前ニ比シ劣ルベク希レニ良好ナル接觸點アリトスルモ既ニ上昇セル電壓ヲ有セル電源ヨリ該點ヲ通ジテ通電セントスルヲ以テ該點ニ於ケル電流密度ハ前回ニ比シ更ニ大ナルモノトナリ再ビ此現象ノ原因ヲ生ズベシ如此クシテ通電ハ動搖状態トナリテ次第ニ電流ヲ減少シ槽ノ冷却ヲ起シ不導性被幕ノ生成ヲ増大シテ前記ノ如キ状態ニ陥ラシムルモノナルベシ、即チ此場合ノ直接ノ原因ハ瓦斯被幕及ビ不導性被幕ノ形成ニアリト稱スルヲ得ルモ其根本ニ於テハ電流密度ノ過大ナルニ基因スルモノト云ハザルベカラズ、予ノ實驗ニ於ケル電流密度ハ主トシテ前記載ノ程度ニシテ寧ロ此種ノ試驗ニ於テハ小値ノモノナリシタメ

原因ニヨル「アノードエフェクト」ノ發生ハ希レナリシモ【二】及【三】ノ狀況ニ於テ屢々遭遇セシ「アノードエフェクト」ノ原因ハ前記諸家ノ觀察ト稍々異ナル所アルヲ見ル即チ當裝置ハ外部ヨリ加熱セシモノナレバ通電ノ初期ハ順調ナル電解行ハレタレドモ黒鉛陽極ヲ用ヒタルトキハ【四】-【六】以外ノ裝置)小時ニシテ電弧放電ニ變移シ前記ノ状態ヲ經テ電流閉止トナル然レドモ陽極ヲ炭素製ニ取替ヘテ作業セバ其故障ハ殆ド起ラザルヲ認ム又何レノ陽極ヲ以テスルモ熔融鹽ノ溫度降下シ粘稠トナリタル場合ハ陽極ヲ全ク調サズ電流モ全ク通セザル状態トナルコト屢々アリ特ニ黒鉛極ヲ使用シタル場合ニハ多シ此状態ハ一見シテ熔融物ノ陽極ニ接セル表面ガ陽極ノ熱傳導ノタメニ冷却セラレ電氣不導性ノ被幕ヲ形成セシモノト想像シ得ルモノナリ此際試ニ陽極ヲ引上ゲテ槽ヨリ取出ストキハ熔融物ハ陽極形ノ窪ミヲ殘シタルマ、靜止セルヲ見ルコト多シ陽極ガ炭素製ナレバ再ビ元ノ如ク其窪所ニ裝置シテ外部ヨリノ加熱ヲ盛ニナシ槽ノ溫度ヲ高ムレバ再ビ通常ノ電解状態ニ復歸セシメ得ベシ。

要之ニ當實驗ニヨリ「アノードエフェクト」ハ電流密度ノ過大ナル場合ノ外ニ陽極ノ熱傳導度ノ過大ナル場合ニモ亦發現スルモノナルヲ認ム。

(大正十四年五月認ム)

總 括

1. 臺灣産火山灰ヨリ製造セシ礬土原料トシ小裝置ニ於テ「アルミニウム」製造實驗ヲナス
2. 「アチエソン」黒鉛製陽極ヲ空氣ノ接觸ナキ様ニ取付ケ本文記載ノ狀況ニ於テ其消耗率ヲ測定シ下數ヲ得タリ「アンペア」時ニ對スル消耗量○●一二六瓦乃至○●一六六瓦
3. 「アノードエフェクト」ニ就テ考察シ「アチエソン」黒鉛製陽極ノ如キ熱傳導度大ナルモノハ該現象ヲ生シ易キヲ認ム

引 用 書

1. F. R. Pyne, Melting points of some Cryolite-Alumina Mixtures. (Tr. Am.

- Electrochem. Soc. 10, 64, 1905).
2. Demonstration Zur Elektrolyse geschmolzener Salze. (Zeit. f. Elektrochem. 7, 287, 1900).
 3. P. Wöhler, Darstellung von Metallischem Calcium für Laboratoriumszwecke. (Zeit. f. Elektrochem. 11, 612, 1905).
 4. Borchers, Die Elektrischen Öfen. ss. 13, 14, 1907.
 5. K. Arndt und K. Willner, Anodische Störungen bei der Schmelzflusselektrolyse. (Ber. d. Deut. Chem. Ges. 40, 3025, 1907).
 6. C. Frary and L. Badger, The preparation of Calcium. (Tr. Am. Electrochem. Soc. 16, 185, 1909).
 7. B. Neumann und H. Olsen, Die Herstellung von Aluminium als Laboratoriumsversuch. (Zeit. f. Elektrochem. 16, 230, 1910).
 8. Thompson, Applied Electrochemistry. P. 232, 1912, Electrochem. & Met. Ind. 7, 19, 1909 (abst.).
 9. A. Kajlan, Über die Funkenerscheinungen an den Elektroden bei Elektrolyse geschmolzener Salze. (Zeit. f. Anorg. Chem. 68, 159, 1910).
 10. K. Richardson, Some Observation on Laboratory Production of Aluminium. (Tr. Am. Electrochem. Soc. 19, 166, 1911).
 11. P. Fed tieff und L. Hjinsky, Beiträge zur Elektrometallurgie des Aluminiums. (Zeit. f. Anorg. Chem. 80, 153, 1913).
 12. G. Oesterheld und E. Brunner, Über Anoden- und Wehnelt-Effekt. (Zeit. f. Elektrochem. 22, 38, 1916).
 13. K. Arndt und W. Kalass, Leitfähigkeitmessungen an Kryolith-Tonerde-Schmelzen. (Zeit. f. Elektrochem. 30, 12, 1924).

追 記

近着 Chem. & Met. Eng. 32, 495, 1925 = ヨレバ米國電氣化學會ハ熔融鹽ノ電解ニ

關シ去ル四月廿三日「ナイアガラフォールス」ニ於テ第四十七回ノ年會ヲ催シタル際 Aluminium Co. ノ物理化學者 C. S. Taylor 氏ノ Anode effect ニ關スル研究報告アリ 其大要ヲ記セルヲ見ルニ氏ハ陽極面上ノ何レノ點ニカ局部過熱ヲ許容スル如キ條件ガ 有セバ此現象ヲ起シ得ルモノナリト決論セリ即チ此過熱點ニ於テハ瓦斯幕ヲ形成シ 爲メニ電流ヲ此處ヨリ既ニ Metastable ノ状態ニアル他ノ陽極ニ廻避セシメテ其部ノ電 流負擔ヲ大ニシ如此クシテ該部モ過熱ノ状態ニ陥ラシムルト同時ニ瞬間ニ陽極全面ニ 瓦斯幕ヲ被覆セシムルナリト説明セリ、尙ホ當報告ニ對シ R. R. Ridgway (Norton Co.) ハ NaCl + CaCl₂ ノ電解ニ於テ交番電流ニヨリテモ該現象ヲ生ズルモノナルコトヲ又 Prof. F. C. Mathers (Indiana University) ハ瓦斯被覆ハ槽ノ溫度ノ廣大ナル範圍ニ於 テ生ズルコトヲ、Dr. M. O. Sem (of Kristiania) ハ Kurt Arndt ガ最近陽極炭素ノ氣 孔度ト陽極電流密度ガ重要因子ナルコトヲ發表セシコトニ關シテ述ベ最後ニ M. Sobel (of the Kemet Laboratories, Cleveland) ハ炭素陽極ノ如キ黒鉛陽極ニ比シ熱傳導小ナル モノハ當現象ヲ増大スルモノナリト云ヘリ、Prof. M. A. Hunter ハ黒鉛ト周圍ノ熔 融物トノ表面張力ノ關係ニヨリ説明スベキモノトナシ R. C. Snowden (Hooker Electrochem. Co.) ハ「ライデンフロスト」現象ニ類似ノモノニシテ槽ノ過熱ガ其原因ナ ルベシト云ヘリ。

以上ハ該會合ニ於ケル Anode effect ニ關スル米國諸大家ノ提言ナルガ當劈頭ニ掲ゲ タル諸學說ト比スルニ大同小異ノ感アリ唯黒鉛及ビ炭素陽極ノ差異ニ就テハ Sobel 氏 ノ考察ハ予ト相反セルヲ見ル。

(大正十四年六月認ム)