

# 硫化精鉱の酸化発熱性に関する実験について

——特殊ばら積貨物輸送の安全性——

内藤正一\*・田中邦彦\*・柴田俊明\*

## Experiments on the Spontaneous Heating of the Sulphide Concentrates

—The Safety of the Special Bulk Cargo Transport at Sea—

By

Shoichi NAITO, Kunihiko TANAKA and Toshiaki SHIBATA

### Summary

In order to investigate the effect of ship motion on the oxidation and the shifting of concentrates, the experiments were carried out by using the rolling and the vibration testing apparatus. In these experiments, concentrates were subject to the condition with an acceleration of 0.2~0.5 g.

Corrosion tests in concentrates were also made by using steel specimens.

The main results are as follows:

- (1) If the grain size of concentrate is large, the oxidation of concentrate is influenced considerably by rolling and vibration.
- (2) When moisture content increases, the steel in copper concentrate is corroded severely.

### 1. ま え が き

銅、亜鉛等の精錬原料となる鉱石は微粉状の物質で硫化物精鉱（以下精鉱と略称）と呼ばれている。

精鉱中の金属硫化物は、空気にふれると常温でも酸化が進み硫酸塩（ $\text{CuSO}_4$ 等）に変化する。この反応は熱を発生するため、船舶のばら積み輸送のように大量の精鉱を積みつけた場合には、反応熱の放熱が妨げられ精鉱の温度が異常に高くなることがある。実際に発火事故になった例もあり、輸送の安全上、精鉱の酸化発熱を防止する必要がある。効果的な酸化防止対策を見出すためには、船舶輸送に付随する環境条件と酸化反応の相関性の解明がなされなければならない。

輸送中の環境条件と精鉱の発熱の関連性については既報<sup>1)</sup>の実船調査によって、従来断片的にしか知られていなかった酸化促進要因の実証的な整理が行われた。その成果の一つとして、船艙に積みつけられた精

鉱の温度分布は、斜面になっている部分で高くなることが確認されている。このことは、船体の動揺や振動によって斜面上の精鉱に移動が生じたり、亀裂が入ったりしたため、精鉱内部へ空気の滲透がし易くなって酸化反応を促進したものと解釈できる。このような推測の裏付けを得るため、実験室的に動揺や振動を精鉱に加え、酸化反応への影響と斜面の流動化に及ぼす影響について検討を行ってみた。

また、精鉱の酸化に関連する危険性として腐食性も指摘されている。すなわち、酸化によって生成する硫酸塩の中には、含有水分を強い酸性にするものがあり、船体の鋼材に有害な腐食作用を及ぼすことがある。この腐食問題も精鉱輸送の安全を計る上で無視できない課題であるため、酸化発熱実験と並行して検討を行った。

本報は、上記のような課題に対する実験的検討の結果をとりまとめたもので、最初に動揺、振動が精鉱の酸化に与える影響、次に精鉱斜面の流動化、最後に鋼材に対する精鉱の腐食作用について述べる。

\* 艙装部

原稿受付： 昭和54年10月3日

## 2. 実験方法

### 2.1 動揺および振動による酸化発熱実験

#### (1) 試料精鉱

動揺や振動が精鉱の酸化発熱性に与える影響を見出すための試料は比較的短時間で効果のわかる酸化性の強い鉱種が望ましい。また本実験と並行して行われた中規模堆積実験<sup>2)</sup> や実船実験<sup>1)</sup> で使用された鉱種と同一種であるとデータの相互比較ができて都合がよい。この様な考えによって Table 1 に示す 3 種の精鉱を選んだ。

Table 1 Sample concentrates

Concentrate	Huanzala Zn	Musoshi Cu	Kuga Fe	
Apparent Specific Weight	1.74	1.24~1.30	2.08	
Chemical Contents (%)	Fe	4.86	9.02	44.0
	Cu	2.57	33.5	0.31
	Zn	52.18	0.04	7.12
	Pb	4.38	0.25	0.02
	Mu	0.70	0.02	0.03
	SiO <sub>2</sub>	1.36	17.9	5.94
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	1.87	1.27
	CaO	0.11	0.01	2.45
	MgO	0.22	0.03	0.22
	S	30.96	16.0	32.5
Cd	0.15	—	—	
K <sub>2</sub> O	—	4.17	—	
Na <sub>2</sub> O	—	0.13	—	

#### (2) 実験装置

動揺および振動実験は、それぞれ別個の試験機を用いて行った。両機の仕様は Table 2, Table 3 のとおりである。

これらの実験で試料精鉱を入れた試験容器を Fig. 1 に示す。精鉱を輸送する船舶は熱帯域を通過するもの

Table 2 Specifications of rolling test apparatus

Type	Electro-Hydraulic Servo System
Max. Loading Wt.	300 kg
Max. Rolling Angle	±45 deg.
Rolling Period	2~20 sec
Size of Rolling Table	1.5×1.2 m
Height of Table (above Rolling Axis)	250 mm

Table 3 Specifications of vibration test apparatus

Type	Electro-Hydraulic Servo System
Direction of Vibration	Lateral
Max. Loading Wt.	500 kg
Max. Acc.	1.0 g
Size of Table	1.0×1.0 m

が多く、船艙内の気温は可成り高温になっていると考えられる。そこで、試験容器内は Fig. 2 に示すよう

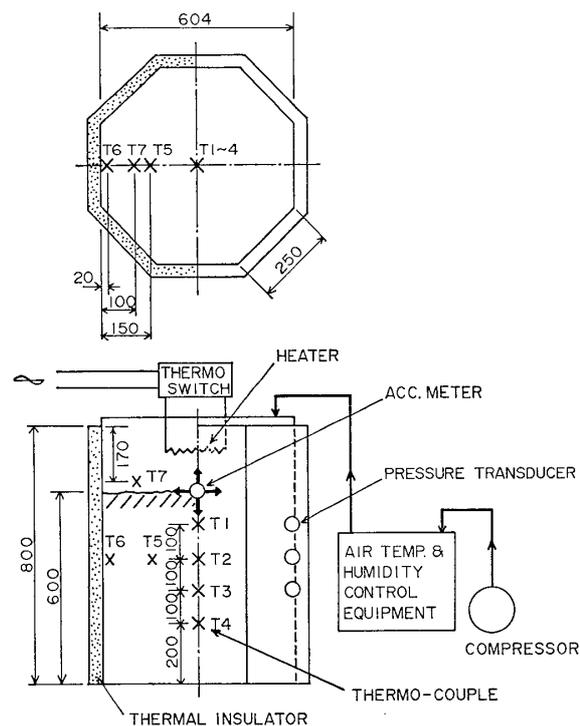


Fig. 1 Test vessel

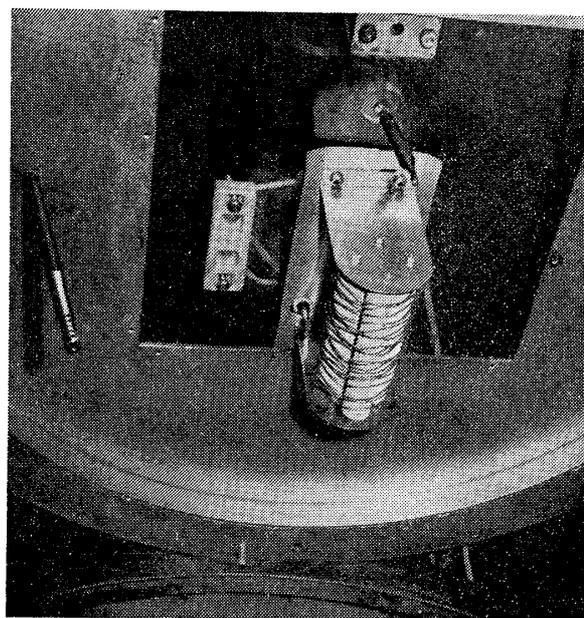


Fig. 2 Heating apparatus

な電熱ヒーター（150 W）で高温に保つと共に、ふたを貫通したパイプを通じて調温調湿した空気を送り込み、湿度と酸素濃度が低下しないようにした。また、容器の周囲は、ふたと底面を除いて厚さ 5 cm のガラス綿で保温した。

### （3）計測事項

試験容器には、内部に熱電対 6 点（アルメル-クロメル，1.2 mm $\phi$ ）と土圧計 3 点（容量 2 kg/mm $^2$ ，受圧面

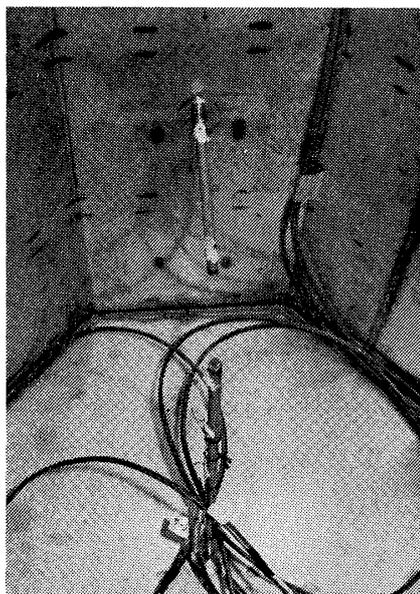


Fig. 3 Thermo-couple attached to test vessel

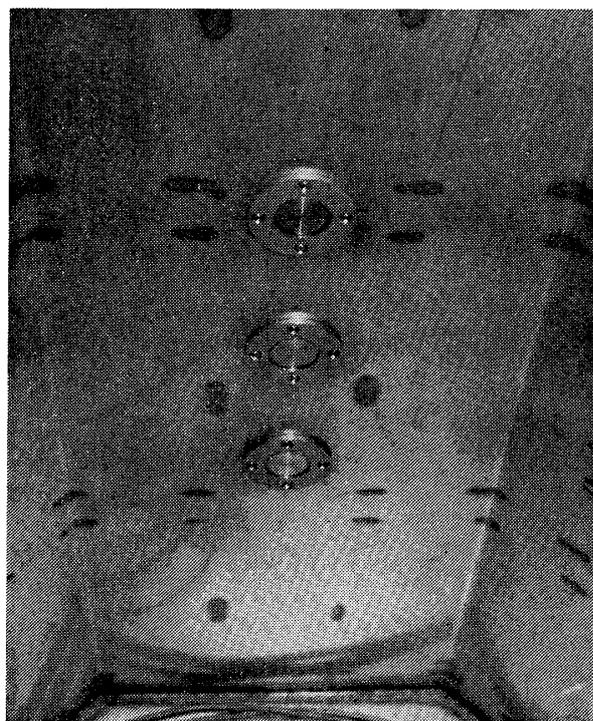


Fig. 4 Pressure gauge attached to test vessel

30 mm $\phi$ ），外部に加速度計 1 点（容量 5 g，水平および垂直）が取付けてあり，それらの配置は Fig. 1 のとおりである。熱電対と土圧計の取付け状態を Fig. 3, Fig. 4 に示す。これらの変換器による計測値は，温度についてはデジタル熱電温度記録計で連続測定し，土圧と加速度は随時測定して電磁オシログラフに記録した。

他方，上述した物理的測定と並んで，精鉱の成分と含水率を分析した。これらの分析は，実験の前と後に表面下 5 cm の深さから採取した試料を用い，水溶性の Cu, Zn, Fe, SO $_4$ ，酸溶性の Cu, Fe, Zn 等を測定した。定量分析の方法は日本鉱業会精鉱輸送委員会資料<sup>2)</sup>に基づき，分析の実施は専門業者に依頼して行った。

### （4）実験条件

動揺実験は，周期 3 種（3, 6, 10 秒）と動揺角 2 種（20, 30 $^\circ$ ）の組合せで行った。この条件で精鉱中央表面の接線加速度振幅は 0.36~0.52 g の範囲になる。

振動実験は，振動数 3 種（6, 12, 18 Hz）と水平加速度振幅 2 種（0.2, 0.4 g）の組合せで行った。なお，動揺振動共に運動波形は正弦波である。

実験の手順は，試験容器に深さ 60 cm（240~300 kg）になるように精鉱を入れ，表面を水平にならしてから試験を行った。動揺実験では先ず周期を設定し，最初の 5 日間は動揺角 20 $^\circ$ ，続く 5 日間は 30 $^\circ$  という組合せで行い，振動実験では先ず振動数を設定し，最初の 3~5 日間は加速度振幅 0.2 g，続く 3~5 日間は 0.4 g という組合せで行った。精鉱は，上記の組合せごとに新しいものと入れ替えた。なお，振動実験は昼夜連続して振動を与えたが，動揺実験では 8 時間動揺，16 時間静止のサイクルで行った。

## 2.2 斜面の安定性実験

船艙内の精鉱表面は，填圧等特別な処置をしない場合は積み込んだ時にできた円錐状の隆起が連なり傾斜部分が多い。このような傾斜部では精鉱粒子が動揺や振動によって移動し易くなると考えられる。そこで，斜面の崩れと動揺および振動の加速度との関係を調べる目的で Fig. 5 のようなモデル斜面を対象にして実験を行った。

実験は酸化発熱実験と同量の精鉱を試験容器に入れ，表面の圧密状態を変えないようにモデル斜面を作り前項で述べた動揺および振動条件の範囲で行った。設定した一つの運動条件での試験時間は，動揺では 30 分間，振動では 10 分間とし，その条件で表面状態に

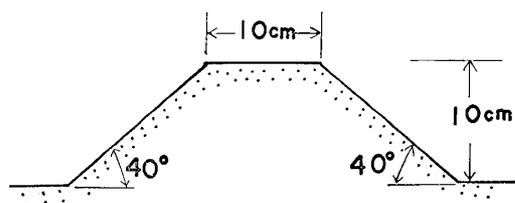


Fig. 5 Model slope

変化がない場合は動揺角または振動加速度を段階的に上げて試験した。

この実験の供試精鉱はムソシ銅精鉱で、含水分が6%、10%の2通りの場合について実験した。

### 2.3 腐食実験

精鉱の腐食性は、精鉱固有の腐食性の他に酸化発熱による温度上昇による腐食促進要因も考えられる。従って、この実験では、酸化発熱実験において腐食試験片を精鉱内に深さを変えて埋設する方法と、恒温槽内に置いた精鉱内に一定の深さに埋設して行う方法の2通りで行った。前者の試験は精鉱が深さ方向に温度勾配をもっており、前述の温度影響を考慮した実験である。これに対し後者は温湿度一定条件下の試験で、鉱種による腐食性の相違と含有水分（海水混入の有無を含む）による腐食性の変化を求めようとしたものである。

試験片はSS 41 鋼 (60×30×3.2 mm) を # 320 エメリー研磨処理をして試験に供した。

腐食量は、試験前後における試験片の重量を求め、その減量を板厚に換算し、この減少板厚を試験時間で除した年間腐食量で表示した。ここで、腐食試験後の重量は文献<sup>3)</sup>の方法による腐食生成物除去後の重量である。

この実験の供試精鉱はムソシ銅精鉱と玖珂磁硫鉄精鉱である。

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 動揺および振動による酸化発熱実験

#### (1) 精鉱の挙動

この実験では、いずれの条件においても流動化と見なせるような現象は観察されなかった。Fig. 6 は振動実験において記録した試験容器の水平加速度と容器壁にかかる精鉱圧力の一例であるが、両者の波形の位相は一致しており精鉱と容器が一体の運動をしていたことを裏付けている。ただし、振動実験において加速度が0.4g になった場合、まとまった精鉱の動きにはならないが個々の粒子の中に不規則な運動をするものが

(154)

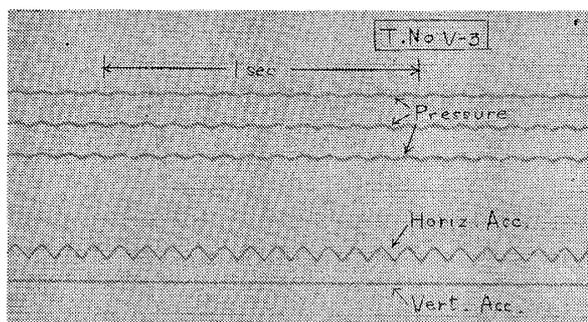


Fig. 6 Vibratory waves of accelerations and pressures

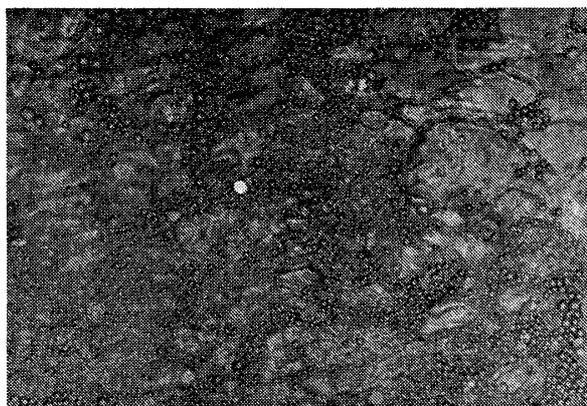


Fig. 7 Granulation of pyrrhotite

観察された。また玖珂磁硫鉄精鉱では表層の粒子がFig. 7 に示すように粗大化し、その下層では表面が固結して滑らかな面に変容する現象が現れた。

上述した水平方向の移動に対し、垂直方向への精鉱の移動は表面の沈下となって現れる。一連の実験を通して沈下の程度は1.5~2 cm で、最も大きい場合に3 cm に達した。これらの値は深さに対して3~5%の範囲である。実船実験<sup>1)</sup>の例では深さが7 m 程度に対し、沈下量は19 cm であり、その割合は2.7% に当る。このことは実船の遭遇した運動条件が、本実験の条件よりも緩やかな条件だったと考えることもできる。

酸化発熱実験では精鉱表面の沈下量と動揺や振動の条件、あるいは鉱種との間に規則性は認められなかった。

通常沈下現象は運動を開始した初期に進行し、その後は緩慢になる。酸化発熱実験の沈下量データは試験前後の測定値であり運動初期の沈下量を知ることはできない。そこで発熱実験とは別個に常温における運動中の沈下量変化を運動開始後30分間について変位計で測定する実験を行ってみた。Fig. 8 に加速度と30分後沈下量の関係を示す。この図を見ると、加速度の

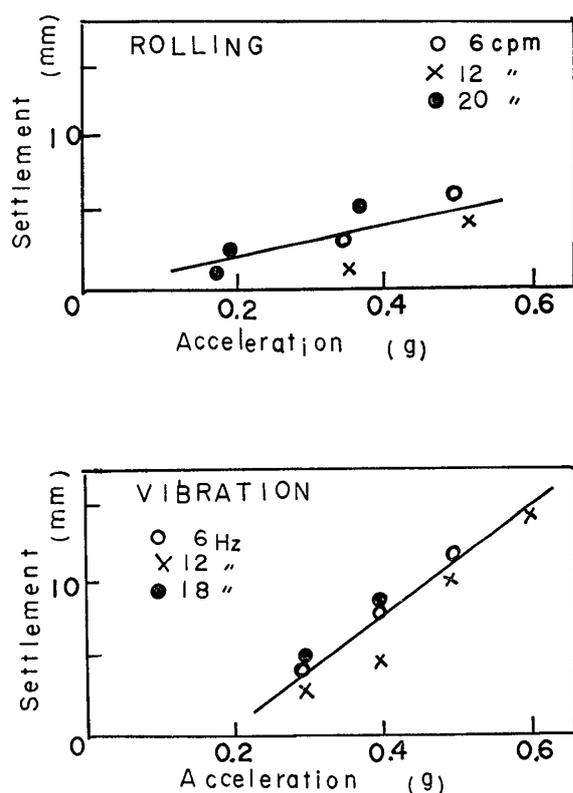


Fig. 8 Relation between settlement and acceleration

増加につれて沈下量が増加すること、動揺と振動を比べると振動の方が沈下が大きいことがわかる。ただ 0.2 g 程度以下の加速度では動揺、振動双方とも沈下しなくなることを示している。

## (2) 精鉱の温度

実験結果の概要をとりまとめて Table 4, Table 5 に示す。精鉱内部温度の連続測定記録から精鉱温度の

経時変化を調べてみると、各測定点の温度は実験開始後 50 時間程で定常に達し、表面下 10 cm の深さの温度が他の測定個所に比べ高い値を示した。Table 4, Table 5 に示した精鉱最高温度は表面下 10 cm の温度である。これらの表をみるといくつかのケースで精鉱内部温度が上部空間温度を 1~2°C 上回ったことが認められるが、動揺と振動の条件、鉱種との間に一定の相関性を示唆する傾向は認められない。また比較のために行った静置実験と比べても動揺や振動が精鉱の温度上昇を促進したとは言えない。Fig. 9 は精鉱温度変化の一例である。

これらの結果は、実船実験<sup>1)</sup>あるいは中規模堆積実験(約 2 ton の精鉱を恒温槽内に静置)で観測されたような温度上昇、すなわち、表面下 10~30 cm の精鉱温度が周囲気温よりも次第に高くなり、一定日時経過後最高値に達し、以後は降下傾向を示すといった状態を再現したものとはならなかった。

このように精鉱の温度が上昇しなかった主な原因は、精鉱の堆積量の不足と思われる。酸化反応の熱が蓄積されて温度上昇を生じるためには、水分の蒸発や熱伝達で外部に持ち去られる熱量が酸化反応熱の総量に対しある限度以下でなければならない。中規模堆積実験<sup>2)</sup>によれば外気の影響は容器側面から 30 cm 程に及ぶことが認められる。本実験に用いた容器は中心から側面までが 30 cm であり、周囲温度の影響が中心部にまで及んでいたことになる。従って、精鉱の温度上昇を検証する実験としては堆積量を増やした追試が必要であったが試験装置の搭載重量の制約があって実施は見送らざるを得なかった。

Table 4.1 Results of rolling test

Test : Rolling (R) and Static Condition (S)  
 Concentrate : Huanzala Zinc  
 Apparent Density : 1.74  
 Supplied Air : 5 l/min

T. No.		R1	R2	R3	R5	R6	R7	R8	S1
Frequency	cpm	6	12	20	6	12	12	12	—
Amplitude	±deg	20	20	20	30	30	20	30	—
Initial Moisture	%	1.1	1.1	1.1	2.6	—	5.2	5.2	2.5
Temp. in Vessel	°C	38.0	37.4	40.6	41.7	40.3	41.0	41.4	40.0
Humidity in Vessel	%	70±5	70±5	63±2	65±5	69±4	68±3	66±3	65±5
Max. Temp. in Ore	°C	36.2	36.1	42.2	37.4	41.7	40.8	41.6	42.2
Remarks									

**Table 4.2** Results of rolling test

Test : Rolling (R) and Static Condition (S)  
 Concentrate : Musoshi Copper  
 Apparent Density : 1.24~1.30  
 Supplied Air : 5 l/min

T. No.	R1	R2	R3	R4	R5	S2	S3	S4
Frequency cpm	6	6	12	12	12	—	—	—
Amplitude $\pm$ deg	20	30	20	30	20	—	—	—
Initial Moisture %	7.4	7.4	7.3	7.3	6.3	7.3	7.3	7.3
Temp. in Vessel $^{\circ}$ C	41.8	43.0	34.8	35.7	50.2	41.3	16.2	50.1
Humidity in Vessel %	72.6	61.9	76.6	74.2	—	71.7	54.7	—
Maq. Temp. in Ore $^{\circ}$ C	39.2	39.9	33.6	33.1	52.6	40.0	19.6	55.0
Remarks							No Air Supplied	

**Table 5.1** Results of vibration test

Test : Vibration (V)  
 Concentrate : Huanzala Zinc  
 Apparent Density : 1.74  
 Supplied Air : 5.5 l/min

T. No.	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8
Frequency Hz	6	6	12	12	18	18	6	6
Lateral Ace. g	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4
Initial Moisture %	3.4	3.4	3.5	3.5	3.3	3.3	4.6	4.6
Temp. in Vessel $^{\circ}$ C	40.0	41.9	40.8	41.1	40.9	40.8	40.2	40.8
Humidity in Vessel %	72 $\pm$ 2	68 $\pm$ 3	70 $\pm$ 10	67 $\pm$ 3	63	66 $\pm$ 2	69 $\pm$ 2	65 $\pm$ 2
Max. Temp. in Ore $^{\circ}$ C	39.0	41.9	40.4	43.3	40.2	41.6	39.8	40.5
Remarks								

**Table 5.2** Results of vibration test

Test : Vibration (V)  
 Concentrate and Apparent Density: Musoshi Cu 1.24  
 Kuga Fe 2.08  
 Supplied Air : 5 l/min

Concentrate	Musoshi Cu						Kuga Fe	
	T. No.	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V1
Frequency Hz	6	6	12	12	18	18	6	6
Lateral Acc. g	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4
Initial Moisture %	7.2	7.2	7.5	7.5	7.1	7.6	10.0	10.0
Temp. in Vessel $^{\circ}$ C	38.7	39.4	40.1	41.5	39.1	43.1	30.5	31.2
Humidity in Vessel %	76 $\pm$ 4	79 $\pm$ 2	77 $\pm$ 3	72.5	69 $\pm$ 5	69 $\pm$ 2	64.2	64.7
Max. Temp. in Ore $^{\circ}$ C	41.2	41.4	40.5	41.6	40.1	42.8	30.0	34.3
Remarks								

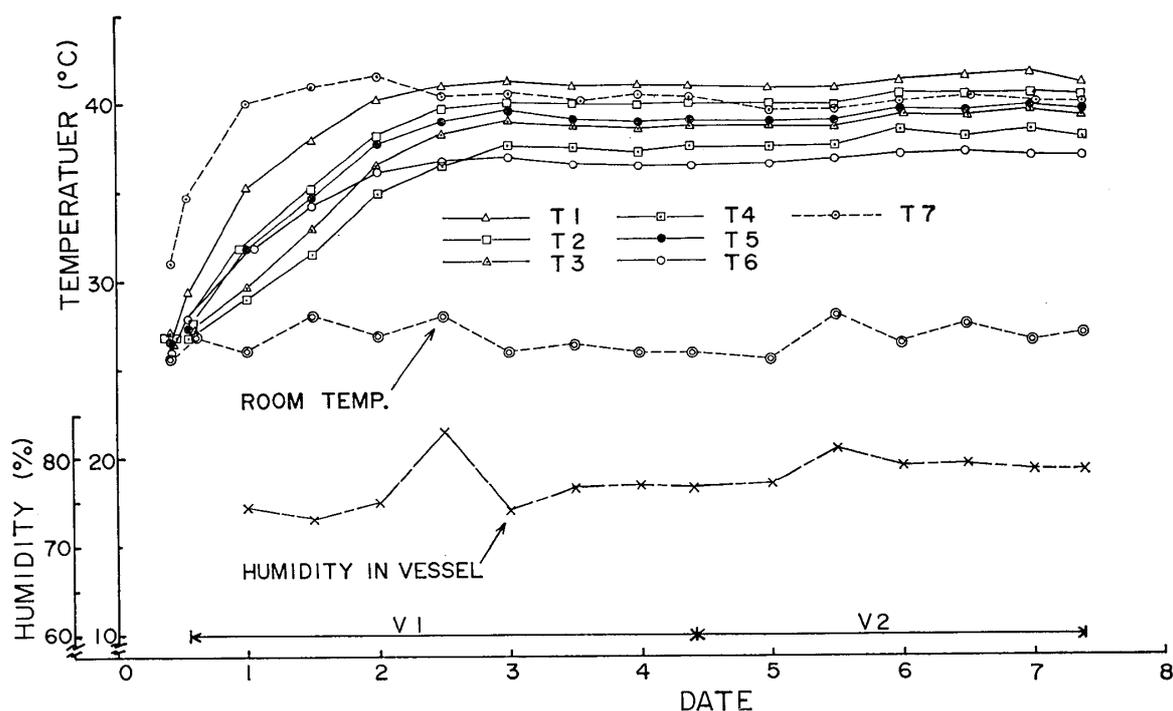


Fig. 9 Example of variation in temperature (Vibration test V1~2)

### (3) 成分分析結果

実験によって各分析成分とも増加する傾向が認められる。変化の傾向を例示すると Fig. 10 のようである。この図から各成分は実験時間の増加に対してほぼ直線的に増加する傾向が読みとれる。ただ、一部の成分で一度増加した後減少するように示したものがあがるが、これは試料精鉱の採取条件を同一にできないために生じた見掛け上の変化であり、実際は中間測定値と最終測定値の平均を通るような直線的増加があったと見るべきであろう。また実験開始前の同一成分相互にも大きな差が認められるものがあるが、これも採取条件の違いによるものであろう。

精鉱の含水量は Fig. 11 のように試験時間に比例して減少傾向を示している。

上述したように成分変化が増加傾向を示していることは酸化による硫酸塩の生成を物語っている。このことは、前項の温度測定では温度上昇が認められず実験条件と酸化の関係を検討できなかったが、成分変化によって実験条件が酸化に及ぼす影響を検討することができる。ここでは水溶性成分の変化速度を精鉱の酸化速度の指標と考えて検討してみる。

水溶性成分が直線的に増加するものと見なし、1日当りの変化率 (mg/g/day) を各実験条件ごとに求めた結果が Table 6 である。なお、玖珂磁硫鉄精鉱は実験

Table 6 Change of water soluble components  
Unit: mg/g/day (Except \*)

Concentrate	Huanzala Zinc		Musoshi Copper	
	SO <sub>4</sub>	Zn	SO <sub>4</sub>	Cu
Water Soluble				
T. No. R 1-2	1.09	0.71	0.45	0.28
" 3-4	—	—	0.06	0.06
" 5-6	0.53	0.53	—	—
T. No. V 1-2	1.77	1.11	0.13	0.14
" 3-4	0.62	0.40	0.07	0.03
" 5-6	0.44	0.22	—	0.02
" 8-8	1.06	0.71	—	—
T. No. S	0.19	0.10	0.18	0.10
*Ratios of T. No. R and V to T. No. S	2.3 9.3	2.2 11.1	0.36 2.5	0.17 2.7

ケースが少ないためこの検討は割愛した。Table 6 によれば、どちらの精鉱も静置実験の場合、水溶性硫酸根が約 0.2 mg/g/day、水溶性金属成分が 0.1 mg/g/day の割合で増加している。しかし動的時間の場合、ワッサラ亜鉛精鉱の水溶性硫酸根は動揺では 0.53~1.09 mg/g/day、振動では 0.44~1.77 mg/g/day に増加し、静置実験の場合に比べて変化率が 2.3~9.3 倍に増大

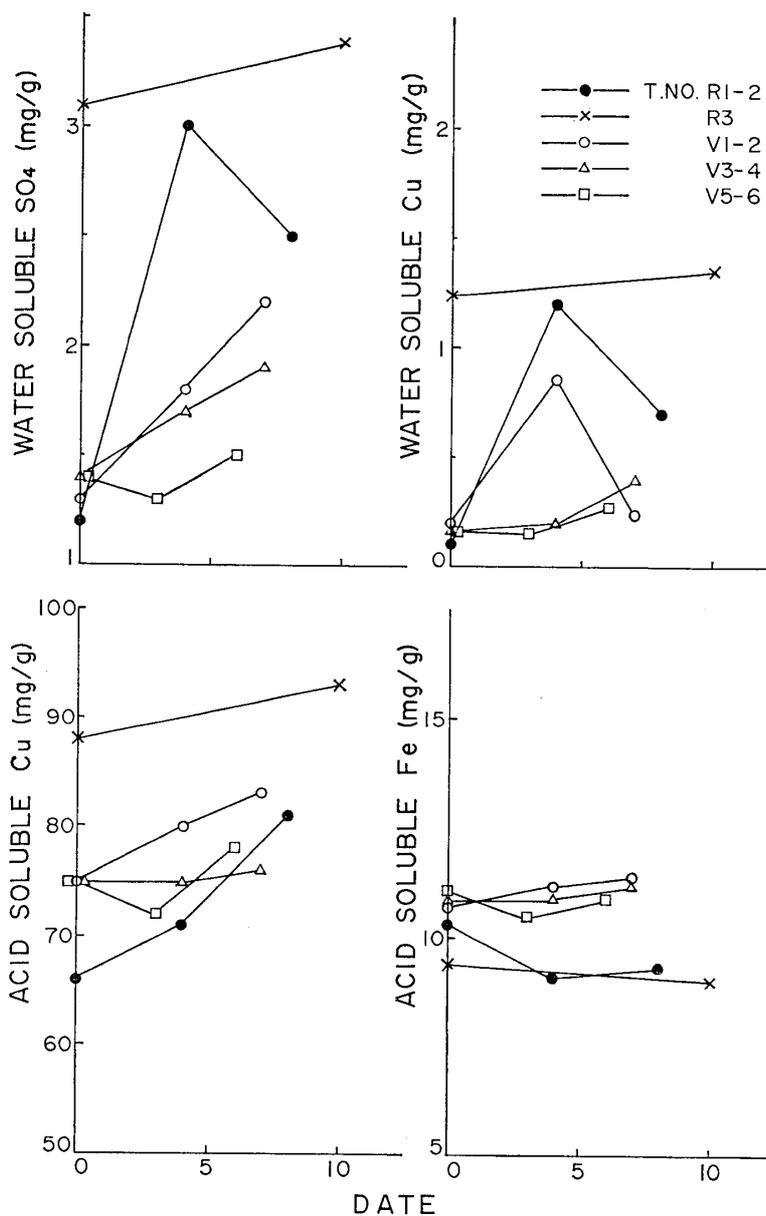


Fig. 10 Example of change in components

している。同様に水溶性亜鉛成分変化率も動揺および振動を加えることによって静置の場合に比べ 2.2~11.1 倍になる。従ってワンスアラ亜鉛精鉱は運動が加えられることによって酸化速度が増加するものと判断される。一方ムソシ銅精鉱は静置実験に比べ水溶性成分変化率が增大するものもあれば減少するものもあり、変化率の倍率は水溶性硫酸根で 0.36~2.5, 水溶性銅で 0.17~2.7 とワンスアラ亜鉛精鉱に比べ変動が少ない。

このことは鉱種によって動揺や振動の影響を受け易いものとそうでないものがあることを示唆している。

(158)

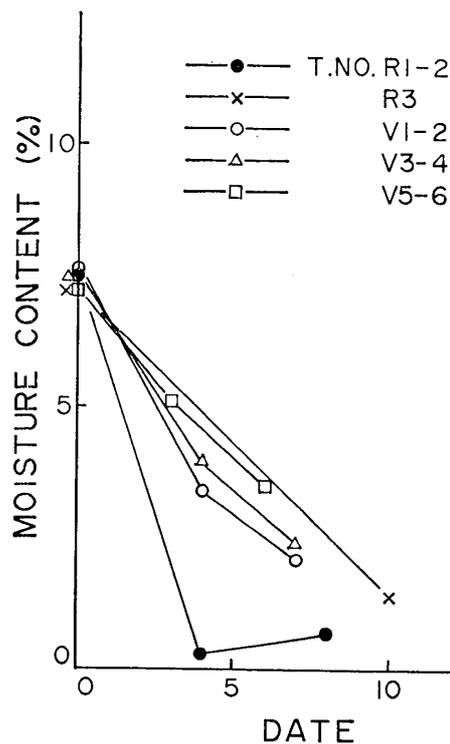


Fig. 11 Example of change in moisture content

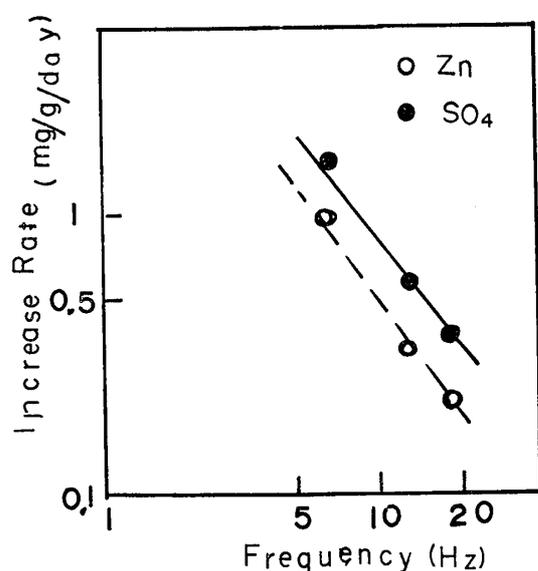
その原因の一つは両鉱種の粉体性状が Table 7 に示すように異なっているためと考えられる。すなわち、ワンスアラ亜鉛精鉱はムソシ銅精鉱に比べ、水分率 5% の状態でかさ密度が 1.3 倍、空隙率 0.89 倍、比表面積 0.3 倍、平均粒径 3.5 倍となっている。このように粒径が大きく、空隙率、比表面積が小さいことが、動揺や振動による空気の滲透効果を敏感に反映し、酸化速度を静置実験の場合に

比べ増大させたものと考えられる。

次に動揺と振動の条件と成分変化率との関係を見ると、振動実験の場合、成分変化率と振動数を対数で示すと振動数の増加に対し成分変化率が Fig. 12 のように直線的減少の関係で示される。本実験では、実験条件として選んだどの振動数においても加速度は同一にそろえて試験しているため、振動数が小さい場合は振動振幅が大きくなり、従って運動エネルギーが大きくなるという関係になる。結局 Fig. 12 は運動エネルギーが大きくなると酸化速度が大きくなることを示していると言える。

**Table 7** Comparison of granular properties<sup>2)</sup>

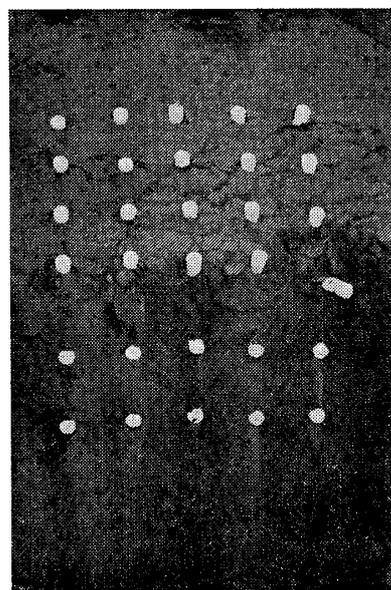
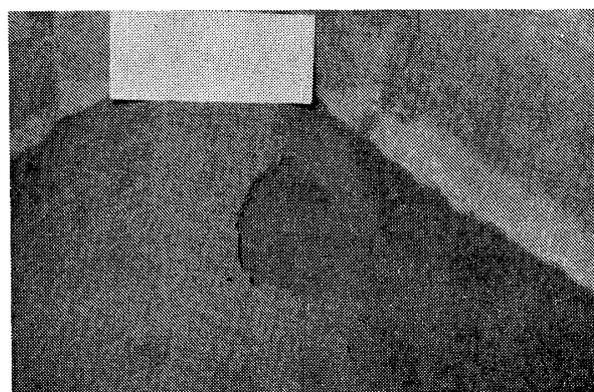
Load (kg/cm <sup>2</sup> )	Concentrate	Musoshi Cu				Huanzala Zn				
		0	2.19	5.55	10.37	0	2.94	5.45	9.24	11.08
0.21	Moisture Content (%)	0	2.19	5.55	10.37	0	2.94	5.45	9.24	11.08
	Bulk Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.57	1.41	1.41	1.37	2.16	1.93	1.85	2.02	2.23
	Void Ratio	0.550	0.574	0.534	0.506	0.473	0.490	0.477	0.369	0.272
	Surface Area ( $\times 10^2$ cm <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )	54.2	30.0	15.4	7.2	24.7	10.7	4.4	—	—
	Ave. Particle Diam. ( $\mu$ m)	11	20	39	84	24	56	136	—	—

**Fig. 12** Relation between variation rate and frequency of vibration

### 3.2 斜面の安定性実験

斜面の精鉱が移動を始める状況を概観すると、設定した加速度がある値に達し、その条件でしばらく時間が経過すると精鉱の表層に亀裂が生じ、時間の増加に従い亀裂の長さや数が増加して行って移動に転じるという経過で説明できる。Fig. 13 は振動実験における崩壊状態で、写真に見える白点は表層の歪み観察のために埋め込んだ白墨である。Fig. 14 は動揺実験の場合の崩れを示している。動揺と振動による斜面の崩れ方を比べると、前者が比較的内部から崩れているのに対し、後者は表層部で起きているという違いが認められる。

本実験では、斜面が崩れ始める水平加速度（船上で

**Fig. 13** Movement on slope (Vibration test)**Fi. 14** Movement on slope (Rolling test)

例えば甲板面に平行な加速度) がどの位かを見出すことを主眼とした。実験で得られるデータは試験時間内(動揺 30 分, 振動 10 分)における移動の有無, 移動

した場合はその開始時間、および水平加速度（動揺の場合は動揺台表面に平行な加速度）である。移動の原因としては試験時間そのものよりも動揺および振動の繰返し数が影響するものと考えられるから、実験結果は Fig. 15 に示すように繰返し数  $N$  と水平加速度の関係で表示した。Fig. 15 は、含水分の高いものは低いものに比べ、高い加速度でないと移動しないことを示している。特に振動の場合にその差が大きく、水分 6% では  $0.3g$ 、10% では  $0.5g$  の値を得た。このことは輸送限界水分率（TML, 供試精鉱は 15%）以内であれば含水分の高い方が低いものより崩れにくいことを示している。また、動揺と振動を比較すると振動の方が崩れ易く、水分 6% の場合、動揺は  $0.5g$ 、振動は  $0.3g$  で崩れ出したことを示している。

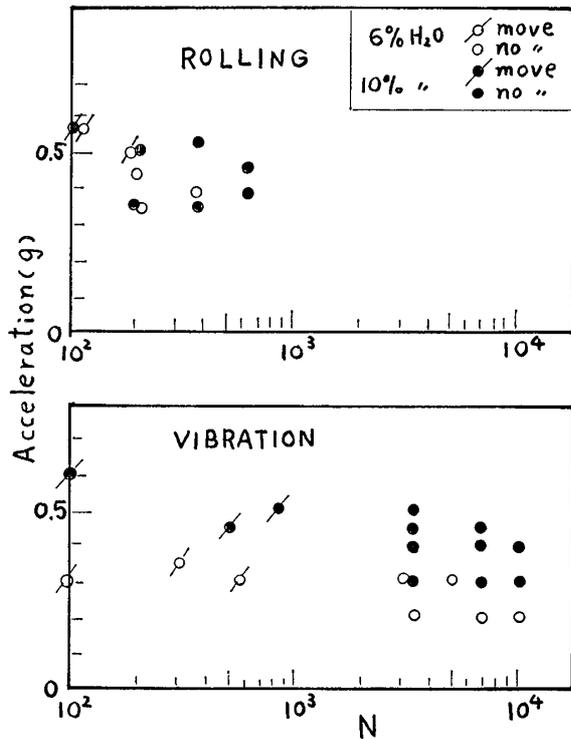


Fig. 15 Results of stability test for slope

船体運動と関連づけて粒状貨物の移動機構を論じた Jenkine<sup>4)</sup>の説くところによれば、貨物表面の粒子に働く力  $P$  (重力と慣性力の合力) を表面に垂直な力  $P_n$  と平行な力  $P_t$  とに分けて、

$$P_t/P_n \geq \tan \phi \quad (\phi: \text{安息角})$$

の条件を満たすとき移動を生じるとしている。

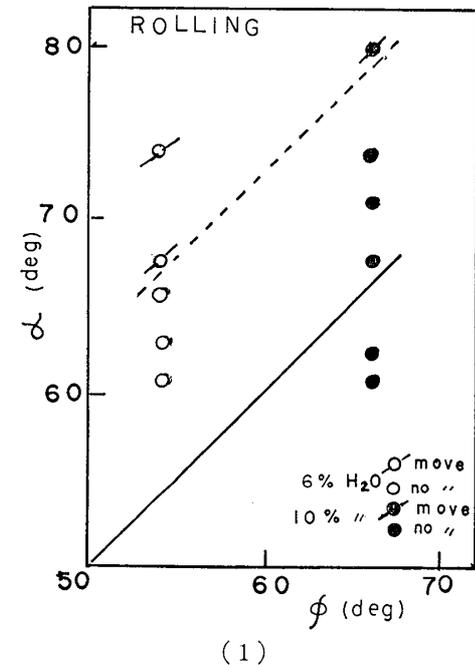
本実験結果を上記理論と比較検討してみる。本実験

(160)

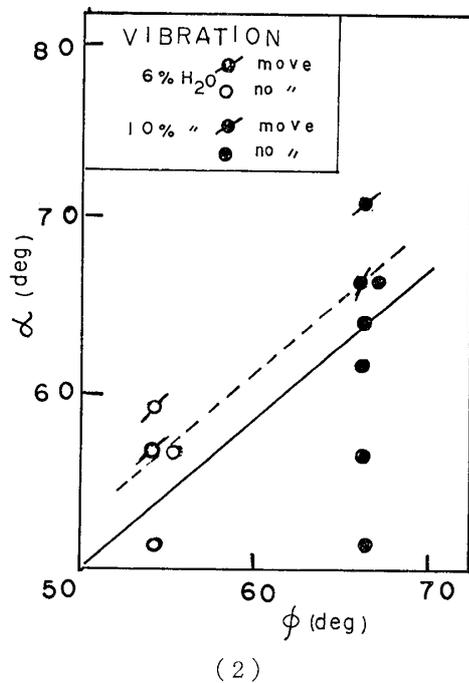
で使用した精鉱の安息角を計測\*した結果は、水分 6% の場合  $54^\circ$ 、10% の場合  $66^\circ$  であった。各実験ケースごとに  $P_n$  と  $P_t$  を算出し

$$\alpha = \tan^{-1} P_t/P_n$$

によって  $\alpha$  を求め、安息角と比較した結果が Fig. 16



(1)



(2)

Fig. 16 Relation between  $\alpha$  and rest angle

\* 注) 安息角の測定法は数種あるが、対象とする現象を考え現象に近似した箱を静かに傾斜させ箱内の精鉱がすべり出す角を測った。

である。精鉱が移動を開始したときの  $\alpha$  は点線で示した。Fig. 16 を見ると、動揺および振動状態において供試精鉱は Jenkin の与える理論式 (実線で示す) よりも移動が生じにくいことを示している。特に動揺実験の場合にその傾向が大きく出ている。これは、粒子間の付着力を無視してもよい粒体と異なり、精鉱のような粉体においては付着力の影響を考慮すべきことを示していると考えられる。

### 3.3 腐食実験

Table 8 は、動揺および振動実験をしている精鉱中に試験片を埋設して行った実験結果である。表に示すように埋設位置が浅いもの程腐食速度が大きい値となっている。この腐食速度の差は試験片埋設位置の精鉱温度の違いによるもので、温度が高い程腐食速度が大

きくなったものと判断される。

次に示す Table 9 は恒温槽中における実験結果を示したもので、\* 印を付けたデータは工業技術院公害資源研究所の測定値<sup>2)</sup>を引用したものである。この表を見ると水分率の増加によって腐食速度が大きくなり、また海水 (実験では 3% 食塩水で代用) を添加した場合は、清水だけの同一含水量の場合に比べ腐食速度が増加したことが認められる。この実験で得られた腐食面の写真を Fig. 17 に示す。含水量の違いによる腐食の差は試験片表面の腐食状況にも現われており、海水添加精鉱による腐食面は激しい孔食状の腐食であったことを示している。

参考のために精鉱と物理的性状の類似している土壤中での鋼材の腐食促進因子を調べると、導電率、溶解

Table 8 Results of corrosion test

Concentrate	Temp. °C	Depth cm	Initial Moisture %	Corrosion Rate mm/year	Test Period day
Musoshi Cu	40	10	—	1.7	11
	37	20	—	1.55	"
	36	30	—	1.05	"
Kuga Fe	34	10	—	2.3	11
	32	20	—	1.5	"
	29.5	30	—	1.0	"

Table 9 Results of corrosion test

Concentrate	Temp. °C	Depth cm	Initial Moisture %	Corrosion Rate mm/year	Test Period day
Musoshi Cu	40	8	6.3	1.1	15~30
	"	"	12.6	1.25	"
	"	"	12.0	1.56	"
	"	10	7.3	1.64 *	18
	"	5	"	1.07 *	"
Kuga Fe	40	10	10.6	1.1 *	18
	"	5	"	1.0 *	"
Bougainville Cu	40	10	6.8	1.08 *	18
	"	5	"	1.06 *	"
Gibraltar Cu	40	10	7.6	1.6 *	18
	"	5	"	1.1 *	"
Huanzala Zn	40	10	7.9	0.4 *	18
	"	5	"	0.3 *	"

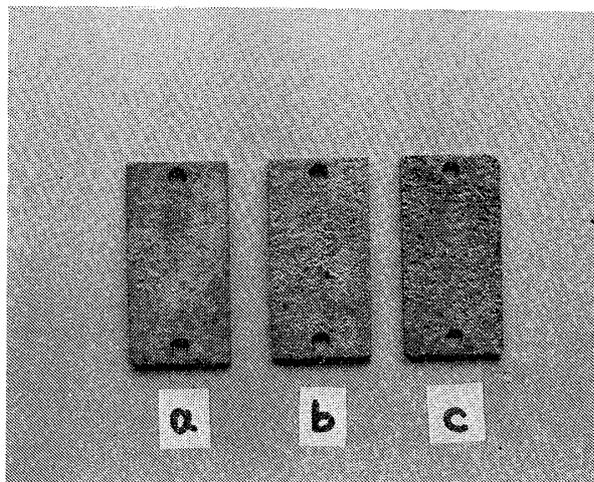


Fig. 17 Appearance of corroded specimens  
(a) 6% moisture, (b) 12% moisture,  
(c) 12% moisture (with sea water)

イオン, pH 等が関係している<sup>5)</sup>。精鉱の場合もほぼ同様に上記因子が腐食性を高めていることを本実験結果は示している。

まず、水分率が高くなると腐食速度が増加することを示しているが、これは精鉱の導電率が高くなった結果といえよう。更に水分に溶解イオンが含まれることによって精鉱の腐食性が増加していることも認められる。土壌の例では  $\text{Cl}^-$  イオンが最も有害で、 $\text{SO}_4^{2-}$  イオンがそれに次ぐ<sup>5)</sup>とみなされている。精鉱の場合  $\text{Cl}^-$  イオンの影響は海水の添加により腐食性が強くなることによって示されており、また精鉱は酸化に伴い水溶性硫酸根が増加することは 3.1 項で述べた成分分析結果が示すとおりで、精鉱の腐食性を強める要因になっていることが考えられる。

次に鉱種による腐食性の違いについて考察する。Table 9 に示す恒温槽中で得られたデータで比べると、銅精鉱は 1.0~1.6 mm/yr, 磁硫鉄精鉱は 1.0 mm/yr, 亜鉛精鉱が 0.4 mm/yr の腐食速度である。このように鉱種間に腐食差がある要因の一つは pH によるものと考えられる。Table 9 の精鉱の中から 3 鉱種を選び pH を測定した結果は、ムンシ銅精鉱が 3.7 と一番酸性が強く、次いで磁硫鉄精鉱の 5.0, 亜鉛精鉱は 5.5 と 3 種の中では一番酸性が弱いことを示した。また pH の影響の他に水溶性の金属イオンも関係しているものと考えられる。すなわち、 $\text{Cu}^{2+}$  イオンは腐食性を強めるのに対し  $\text{Zn}^{2+}$  イオンは防食作用をもつ<sup>5)</sup>と認められており、本実験結果にもそれらの効果が出たものと考えられる。

#### 4. あとがき

本研究は IMCO (政府間海事協議機構) の危険物小委員会で提起されたものであり、これを受けて科学技術庁が採り上げ、研究実施を工業技術院公害資源研究所と当所で分担したものである。本報告は当所が担当した実船調査と実験的研究のうち後者の部分をまとめたものである。本研究の目的は、早急に具体的な対策を確立すると共に対策の根拠を明らかにすることであった。本報告でとり上げた精鉱の酸化発熱現象、移動現象、腐食現象について現象の本質的理解を得るためには更に掘り下げた検討を必要とするが、ここで述べた実験的検討により定性的には精鉱の輸送中に起る問題を明確にできたものと考えられる。得られた結果を要約すると次のようになる。

- (1) 動揺および振動が精鉱の酸化に与える影響は、粒状性によって異なり、粒度の大きいものでは酸化速度の上昇が認められた。
- (2) 精鉱の水分率が TML 以下であれば、水分率が高い方が移動が起りにくいことを示した。
- (3) 銅精鉱は腐食性が強く、水分率の増加によって鋼材の腐食速度が増加した。特に海水の混入は激しい腐食をひき起す。

終りに、本研究の実施に当り東京大学今泉常正教授、同後藤佐吉教授、東京商船大学西山安武教授にご指導を頂き、また協同研究の実施者として公害資源研究所森川薫淳課長には有益な助言を頂いた。さらに、実験用精鉱の提供の面で製錬所関係各位のご協力を得た。ここに深く謝意を表する次第である。

#### 参考文献

- 1) 翁長一彦 他, 特殊ばら積み貨物輸送の安全性に関する実船実験, 船舶技術研究所報告, 16 巻 4 号, 昭和 54 年 7 月
- 2) 精鉱の海上輸送における安全対策に関する総合研究成果報告書, 科学技術庁, 昭和 54 年 3 月
- 3) 翁長一彦 他, 繰返し浸漬による鋼材の腐食について, 船舶技術研究所報告, 13 巻 2 号, 昭和 51 年 3 月
- 4) 渡辺恵弘, 船舶横揺れによる粒状貨物移動の研究, 九州帝国大学工学彙報, 16 巻 6 号
- 5) 金属防食技術便覧, 腐食防食協会編, 日刊工業新聞社