神岡鉱山におけるON-LINE蛍光X線 分析装置の導入経過と使用状況*

長 野 郁 男**

Researches and Development ON-LINE X-Ray Analyzer in Kamioka Mine

Ikuo NAGANO

Kamioka Mine, in 1966, decided to introduce an on-stream X-Ray Analyzer as a part of the instrumentation at Shikama Mill and started researches and development for the apparatus in co-operation with Rigaku Denki Kōgyo Co. Ltd.

In this project, Kamioka undertook to develop a sampling device and Rigaku did the X-Ray Analyzer.

Since deciding to introduce, it took about three years to operate this apparatus for 24 consecutive hours.

But, now, these were nearly completed and have become very effective weapon to control and to analyze flotation process.

Detailed specifications of apparatus were already published.

So on this report, the writer describes about various problems, mainly, problems of making calibration curve and operating for 24 consecutive hours, on researches and development.

1. ま え が き

現在、鹿間選鉱工場では、バルク浮選の浮選元鉱、尾鉱を蛍光X線分析装置によって24時間連続自動分析している。

装置はまだ若干の問題も残しているが、浮選の操業管理および技術的解析の面で非常に有効な武器となっている。この装置の仕様、性能などについてはすでに発表されているので^{1),2)}今回は、装置が導入され実際に稼働し始めるまでの経過をふりかえり、その間に発生した主な問題点などについて記すこととしたい。

2. 装置の概要

(1) サンプルング系

パルプの流れから所要のサンプルを得るため、木屑除去、縮分、脱泡、定圧化をさせる。(第1図参照)

(2) X-RAY 分析機

分析原理

サンプルの濃度(P. D)変化とサンプルセルのカドミタルのX線強度Icdの間に $I_{cd} = aP.D + b$ なる関係

第1図 ブロックダイアグラム

があると、測定元素の化学分析値 C_E とX線強度 I_E の間には、品位のある範囲で $C_E = a'I_E + b'I_{cd} + c'$ なる関係が成立する。(第2図参照)

* 昭和44年10月22日 第43回浮選研究会例会 特別講演発表

** 三井金属鉱業株式会社 神岡鉱業所 選鉱課

PHILIPS 製, XP-1010 光
電子増倍管, 4 式

3. 導入経過

(装置の開発から稼働に至るまでの経過)

当所の場合, ON-LINE 連続使用にこぎつけるのに約3年の日時を要した。このように実際に稼働するまでに多年月を要したのは, もちろん新しい装置の研究開発のためであるが, この期間を大別して区切って眺めてみると, およそ次のように考えられる。

(1) 装置の計画および研究開発に要した期間

(S. 40.6 ~ S. 41.9 約1年2カ月)

S. 40.6 に三井, 理学間に ON-LINE 蛍光 X 線分析装置に関する共同研究開発の契約が結ばれ, X 線分析装置本体は理学, サンプルング系は三井が分担し,

この間の実施項目は

- (イ) 分析元素の決定および装置の大略仕様の検討, 開発
- (ロ) 濃度補正方式の検討, 開発
- (ハ) サンプルング系の開発
- (ニ) 研究用 X 線分析装置による神岡産鉛石に対する分析精度の検討 (主に共存元素および濃度変化の影響のチェック)

(ホ) 装置の製作
などである。

(2) 現場と装置の結合の調整に要した期間

(S. 41.10 ~ S. 42.3 約6カ月)

S. 41.10 に当所に装置が仮設され,

- (イ) 装置の設計, 性能のチェック
- (ロ) 分光角 2θ セット, アンプ, デスクリミネーターセットなど, 使用条件の仮設定
- (ハ) マイラーの耐久性向上
- (ニ) ゴニオメーター, シーケンス, コントロール系の手直し

S.C	シンチレーション 計数管	INT	積分回路
DISCRI	波高選別回路	α SEL	濃度補正 α 選択
EA-IS	パルス増幅回路	T.CSEL	積分時定数選択
UB	計数遅延回路	ZERO.SHI	ゼロシフト C_i 選択
CF	位相反転回路	EXP. SEL	拡大率 β_i 選択
PS	波形整形回路	RE. SEL	レコーダー選択
PUMP	ポンプ回路		

$$I_1 = (I_{pb} + \alpha_1 I_{cd}) \beta_1 + C_1 \quad I_2 = (I_{zn} + \alpha_2 I_{cd}) \beta_2 + C_2$$

第2図 ブロックダイアグラム

検 出 X 線 Pb-LB₁ 0.928Å 12.64KeV
28.22° LiF 2θ Zn-Kα 1.436Å
8.64KeV 41.81° LiF 2θ
濃度補正用 X 線 Cd-Kα 0.536Å 23.1KeV
15.31° LiF 2θ

モニター X 線 Ni
X 線 管 球 Machlett 製, W 対陰極, 最大負荷 50kV 50mA (全波整流)
分 光 器 LiF 分光結晶とソーラーズリットを組合せた平行法, 3 式
検 出 器 X 線用シンチレーション計数管, シンチレーター NaI (TI),

など、初期調整および問題点の摘出が行なわれた。

(3) 装置の初期故障およびその処置に要した期間

(S. 42. 4～S. 42. 12 約 8 カ月)

S. 42. 4 に装置が本設される。

- (i) 装置の使用条件のセット
- (ii) 主に原鉱、尾鉱の検量線の作製テスト
- (iv) 装置の安定性向上、施策

(4) 装置の最終調整および整備

(S. 43. 1～S. 43. 7 約 7 カ月)

- (i) 24時間連続運転のためのサンプリング系の整備
- (ii) バルク浮選制御方法の開発
- (iv) 主に精鉱系の検量線作製テスト
- (v) 鉱質変化に対する検量線のチェック (4, 400 t/ 日で、鹿間に枋洞上部鉱および円山下部鉱が混入する)
- (vi) 現場作業員の教育

(5) 連続自動運転 (S. 43. 8～)

S. 43. 8 4, 400t/ 日 増産起業完成

バルク浮選の自動制御のため連続運転に入る。

以上のような経過をたどっているが、これを大きく分類してみると、

(1), (2) 項の 1 年 8 カ月が装置の計画、研究、開発期間

(3), (4) 項の 1 年 3 カ月が装置の使用条件の設定期間

と言えよう。

(1), (2) 項は別として、(3), (4) 項に 1 年 3 カ月も要した原因は、大別すると、サンプリング系および分析系の安定性に関する点と、検量線作製における濃度補正の点であった。

4. 装置の安定性に関する問題

当所の装置は、測定系 1 系で原鉱、尾鉱、鉛精鉱、亜鉛精鉱、予備、標準試料の 6 系統を分析しているため、非常に切替回路が多い。

測定系をリサイクルさせるだけの機能をとっても、試料位置選択、防 X 線シャッター動作、防 X 線カバー動作、アブソーバー動作、マルチプ라이어セレクト、エクспанションセレクト……など、約 200 個のリレーが組込まれている。これらが 24 時間連続に 4～8 分の間隔で切替るため、当初はこれらリレーの動作不良によるトラブルがかなりあったが、現在は理学の努力でほとんど問題なく動作している。

現在、安定性に関して一番問題になっているのは、装置に約 180 本の真空管を使っているため、真空管の劣化に対する調整を比較的頻繁にやらなければならないことである。

この点については、当装置の開発が決定した時点ではまだトランジスター化がむずかしいというやむを得ない事情もあった。したがって、今後、適当な機会を見付け

て内部のソリッドステート化を図っていく必要があると考えている。

なお、日常的な点検は Pb, Zn, Cd の粉末試料を標準試料として、一つの試料セルに詰めておき、これを 1 サイクルに 1 回分析しレコードするので、この値が変わらないかどうか見ていけば、装置の異状の有無を一日でチェックできる。

5. 検量線作成における問題

検量線を作成するには、分析試料をポンプで循環させてこれに精鉱あるいは水を加えて品位変化、濃度変化させて、そのときの X 線強度と化学分析値および実測濃度の関係を求める。

いま、実測濃度 (P. D.) が Cd の X 線強度 Icd に対して

$$P.D. = AI_{cd} + B \quad (A, B : \text{Const.})$$

なる関係にあるとすると、化学分析値 C_A は、ある範囲で Zn の X 線強度 I_{zn} および Icd に対して

$$C_A = CI_{zn} + DI_{cd} + E \quad (C, D, E : \text{Const.})$$

となり、測定をくりかえすことにより C, D, E を求めることができる。しかし、化学分析値には、サンプリング誤差、分析誤差が、また I_{zn} , Icd には鉱質の変化によるマトリックス効果による誤差などがはいつてくるため、検量線は測定の都度わずかず変わってくる。

これらの誤差について、サンプリング回数、分析回数、試験日を変えるなどの操作を行なって各誤差を分離してみると、下表のようになる。

データ附表 参照

	原 鉱	尾 鉱
品位の変動範囲	Zn 3.3～6.3%	Zn 0.04～0.23%
σ_T^*	0.301%	0.020%
σ_S^{**}	0.112%	0.012%
σ_M^{***}	0.087%	0.008%
σ_{cd}^{****}	0.004%	0.004%
σ_X^{*****}	0.265%	0.013%
変 動 係 数	$\frac{0.30}{4.09} \times 100$ = 7.30%	$\frac{0.0210}{0.0758} \times 100$ = 27.7%

* X-RAY 分析による誤差

** 検量線作成のためのサンプリング誤差

*** 化学分析の誤差

**** $P.D. = AI_{cd} + B$ とすることによる誤差

***** 鉱質などによる誤差

このうち、 σ_S が比較的大きいのは、装置には 20～40 秒の積分時定数がいっているが、試料はポンプ系統の

脈動の影響を受けているためと考えられる。

σ_x については、現在のところ適当な補正方法が見当たらないので、適当な周期でサンプリングして、X線分析結果と化学分析結果を比較して検量線のチェックを行っている。

以上、原鉱、尾鉱におけるマトリックス効果は実用上ほとんど問題とならないが、精鉱など高品位の試料になると、Icd が試料の吸収の影響を受けマトリックス効果が強くなってくるため、 $P.D=A I_{cd}+B$ なる関係が一意に成立しなくなり、P.D 補正が困難である。

6. 連続24時間運転時の問題

24時間連続運転となると、1の方は計測員がいるので問題ないが、2の方、3の方は装置の管理をいかにするかが問題となった。このため、現場作業員3名にX線作業主任技術者の資格をとらせ、X線装置の管理を行なわせることとした。

実際の作業は、マイラー破損の場合マイラーを取替える程度のもので、標準試料の指示が異状の場合は、1の方で点検・修理することとした。

マイラーの耐久性は、当初は2時間程度であったが、試料ホルダーを改良することにより最高160時間程度に延ばすことができた。現在は、マイラーのパラツキを見込んで3日に1回定期的に取替えることにしているため、マイラー破損はほとんどおこっていない。

また、マイラーが破損すると、自動的にパルプを停めるようにしてあるため、漏液による事故は現在まで一度もおきていない。

24時間連続運転の場合の問題は、X線関係よりもむしろサンプリング系を安定させることであった。

たとえば、ポンプが詰るとか、サンプルカッターに木屑が詰るとか、あるいは木屑除去スクリーンが破れるとか、少量のパルプを扱うことによるトラブルの除去が主なものであった。

7. む す び

以上、述べてきたように、いろいろの問題があったがほぼ解決され、現在は24時間連続運転が可能となり、浮選操業管理の大きな武器となっている。

企画以来、3年余の長期にわたり、熱心に開発・調整に当たられた理学電機工業 K.K. の関係者各位および終始装置の調整・運転に従事してきた大坪福二君に、この機会をかりて深く敬意を表します。

参 考 文 献

- 1) 新井智也「浮選用 ON-LINE 螢光X線分析装置」日鉱誌 1968. Vol. 84. No. 959 p. 348
- 2) 石須章「神岡鉱山における浮選操業管理用 ON-LINE 螢光X線分析装置について」日鉱誌 1968. Vol. 84. No. 959 p. 350

附表 原鉱、尾鉱の分析品位、X線強度、パルプ濃度の関係

日 付	原 鉱							尾 鉱						
	Zn-K α	Cd-K α	P.D	分 析 値			X-RAY 分析値	Zn-K α	Cd-K α	P.D	分 析 値			X-RAY 分析値
	強 度	強 度	% Sol	1	2	平均		強 度	強 度	% Sol	1	2	平均	
7-13	66.0	23.0	48.9	4.2	3.9	4.05	4.04	58.9	39.0	41.3	0.04	0.05	0.045	0.054
	66.2		49.2	4.0	4.0	4.00	4.06	59.0		41.5	0.08	0.06	0.070	0.055
	65.0	20.0	49.9	4.1	3.8	3.95	4.01	64.0	46.5	39.5	0.06	0.07	0.065	0.059
	64.8		49.6	4.0	4.2	4.10	3.99	63.8		39.4	0.06	0.06	0.060	0.059
	67.3	17.5	51.7	4.1	4.5	4.30	4.28	65.0		36.6	0.05	0.05	0.050	
	67.3		51.5	4.4	4.4	4.40	4.28	65.0		36.6	0.09	0.07	0.080	
	68.2	16.5	51.4	4.4	4.4	4.45	4.39	62.2	48.5	37.9	0.08	0.07	0.075	0.051
	68.3		51.6	3.9	4.5	4.20	4.40	62.3		38.4	0.07	0.05	0.060	0.052
	68.0	18.0	50.3	4.3	4.5	4.40	4.34	67.5	41.5	41.3	0.08	0.09	0.085	0.075
	68.0		49.6	4.3	4.2	4.25	4.34	67.3		41.4	0.11	0.10	0.105	0.075
	72.0	16.2	49.9	4.9	4.6	4.75	4.76	76.8	55.5	35.3	0.08	0.08	0.080	0.083
	72.0		49.6	4.8	4.6	4.70	4.76	76.8		35.6	0.09	0.06	0.075	0.083
7-14	67.7	14.0	51.2	4.4	4.4	4.40	4.39	79.0	46.2	37.5	0.07	0.09	0.080	0.102
	68.0		51.4	4.5	4.5	4.50	4.42	78.8		37.0	0.09	0.10	0.095	0.101

神岡鉱山における ON-LINE 蛍光 X 線分析装置の導入経過と使用状況

日 付	原 鉱							尾 鉱						
	Zn-K α	Cd-K α	P.D	分 析 値			X-RAY*	Zn-K α	Cd-K α	P.D	分 析 値			X-RAY**
	強 度	強 度	% Sol	1	2	平均	分析値	強 度	強 度	% Sol	1	2	平均	分析値
7-14	67.0	12.0	52.1	4.3	4.3	4.30	4.36	79.5	58.0	37.2	0.09	0.09	0.090	0.088
	67.0		52.2	4.2	4.4	4.30	4.36	80.4		36.4	0.09	0.09	0.090	0.090
	63.0	13.7	52.7	4.1	4.0	4.05	3.94	84.5	46.5	38.0	0.11	0.09	0.100	0.117
	63.0		51.8	4.0	4.0	4.00	3.94	85.2		38.1	0.09	0.10	0.095	0.119
	61.5	16.0	50.1	3.8	3.8	3.80	3.75	79.2		37.6	0.08	0.07	0.075	
	61.4		50.5	3.7	3.4	3.55	3.74	78.8		37.8	0.07	0.08	0.075	
7-15	67.0	19.0	48.7	3.9	4.0	3.95	4.22	70.8	62.9	33.3	0.05	0.07	0.060	0.057
	67.0		48.8	3.9	3.6	3.75	4.22	70.3		33.3	0.05	0.06	0.055	0.056
	69.1	16.0	50.0	4.1	4.2	4.15	4.48	66.5		35.6	0.12	0.06	0.090	
	69.5		50.1	4.1	4.1	4.10	4.52	66.6		35.7	0.06	0.04	0.050	
	62.5	20.8	47.4	3.4	3.4	3.40	3.75	68.0	53.0	38.2	0.07	0.05	0.060	0.062
	62.5		47.5	3.4	3.4	3.40	3.75	68.2		38.4	0.05	0.07	0.060	0.062
7-18	71.8	18.5	48.4	4.4	4.3	4.35	4.69	65.0	50.6	37.6	0.04	0.04	0.040	0.057
	71.8		48.4	4.1	4.1	4.10	4.69	64.5		37.7	0.05	0.07	0.060	0.055
	66.2	20.8	45.5	4.1	3.9	4.00	4.11	62.0	53.0	39.5	0.06	0.06	0.060	0.045
	66.2		46.3	3.9	4.1	4.00	4.11	62.2		39.7	0.05	0.06	0.055	0.046
	71.0	14.7	49.8	5.2	5.0	5.10	4.69	66.2	48.5	38.1	0.05	0.05	0.050	0.063
	71.0		50.1	5.4	5.5	5.45	4.69	66.8		38.0	0.07	0.06	0.065	0.064
7-21	74.0	1.70	47.4	5.5	5.4	5.45	4.94	75.8	41.5	41.1	0.12	0.14	0.130	0.098
	74.5		47.5	5.4	5.6	5.50	4.98	75.8		41.5	0.14	0.14	0.140	0.098
	78.0		49.4	6.2	6.3	6.25		85.0	43.8	38.6	0.18	0.23	0.205	0.122
	78.0		49.4	6.2	6.3	6.25		84.0		38.0	0.18	0.18	0.180	0.119
	62.0	29.0	43.1	3.9	4.0	3.95	3.53	67.3	62.5	32.8	0.05	0.06	0.055	0.048
	62.0		42.5	4.0	4.3	4.15	3.53	67.3		33.2	0.05	0.05	0.050	0.048
7-22	60.0	22.5	46.2	4.0	4.1	4.05	3.47	69.7	54.4	35.2	0.06	0.06	0.060	0.065
	60.0		45.6	4.2	4.0	4.10	3.47	70.5		34.9	0.05	0.06	0.055	0.067
	62.5	24.0	46.6	3.6	3.8	3.70	3.68	75.5	52.5	36.4	0.06	0.07	0.065	0.084
	62.5		46.5	3.8	3.7	3.75	3.68	76.0		36.2	0.07	0.06	0.065	0.085
	64.8	23.5	46.3	3.8	3.8	3.80	3.91	70.3	52.5	37.0	0.06	0.06	0.060	0.069
	64.8		46.1	3.8	3.8	3.80	3.91	70.8		36.6	0.06	0.05	0.055	0.070
7-22	64.5	22.5	46.3	3.9	4.0	3.95	3.91	73.2	50.0	37.6	0.08	0.05	0.065	0.080
	64.5		46.6	3.8	3.8	3.80	3.91	73.2		37.8	0.05	0.07	0.060	0.080
	66.0	18.5	49.6	3.9	4.0	3.95	4.13	79.0	49.5	36.6	0.09	0.11	0.100	0.097
	66.2		49.5	3.9	3.9	3.90	4.15	79.0		36.6	0.07	0.06	0.065	0.097
	60.1	21.2	46.7	3.5	3.3	3.40	3.51	81.5	46.7	37.9	0.06	0.06	0.060	0.108
	60.1		47.1	3.3	3.6	3.45	3.51	81.7		37.9	0.09	0.10	0.095	0.109
	62.5	26.0	45.7	3.6	3.6	3.60	3.64	77.7	66.0	34.3	0.07	0.07	0.070	0.072
	62.5		45.7	3.5	3.5	3.50	3.64	77.4		33.1	0.08	0.07	0.075	0.071
	64.0	26.0	44.7	3.5	3.7	3.60	3.78	76.0	61.6	33.5	0.10	0.10	0.100	0.073
	64.0		44.4	3.6	3.6	3.60	3.78	75.7		34.0	0.07	0.08	0.075	0.072
7-22	64.5	26.5	44.8	3.7	3.6	3.65	3.82	75.2	65.5	34.1	0.06	0.08	0.070	0.066
	64.5		44.7	3.7	3.7	3.70	3.82	75.0		33.5	0.09	0.07	0.080	0.065

* 原鉱, X-RAY, 分析値 = 0.096523 (Zn-K α) - 0.020695 (Cd-K α) - 1.855315

** 尾鉱, X-RAY, 分析値 = 0.0028085 (Zn-K α) - 0.001295 (Cd-K α) - 0.0604

備考 1 回の測定は, 2 度サンプリングして各々を 2 度分析する