



ΧΗΜΙΚΑ ΝΕΑ

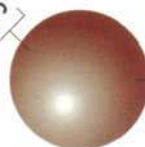
ΙΟΥΛΙΟΣ 2001 • ΤΕΥΧΟΣ 31 • ΤΙΜΗ £1.50

ISSN 1019-5254



[Λευκωσία - Κύπρος]

7ο Συνέδριο Χημείας Κύπρου - Ελλάδας



[8 - 11 Νοεβρίου 2001]



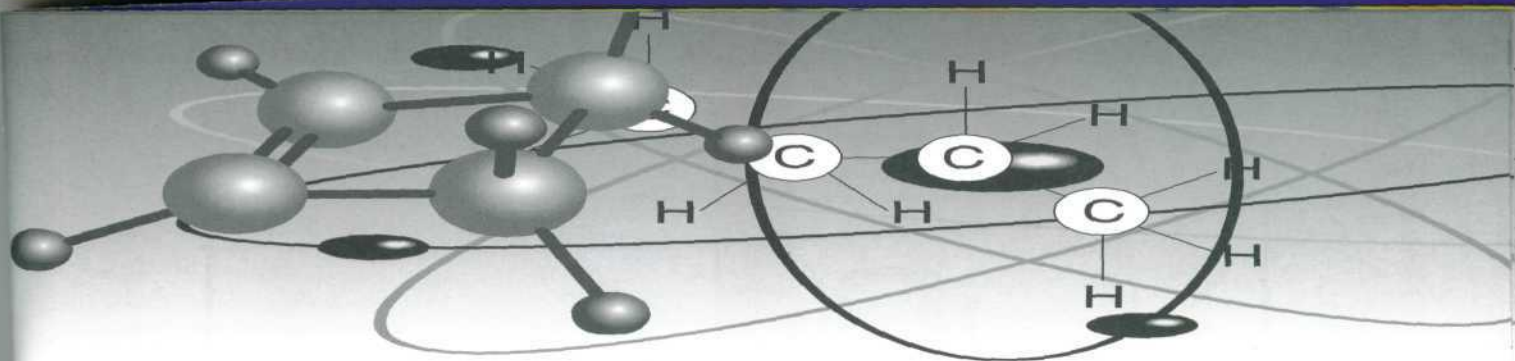
"Χημεία και Υδάτινοι Πόροι"

Οργανωτές
Παγκύπρια Ένωση Χημικών
Ένωση Ελλήνων Χημικών
Πανεπιστήμιο Κύπρου
Πανεπιστήμιο Κρήτης

Συνεδριακό Κέντρο Αρχής Κρατικών Εκθέσεων Κύπρου



PUBLISHED BY THE PANCYPRIAN UNION OF CHEMISTS
ΕΚΔΙΔΕΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΠΑΓΚΥΠΡΙΑ ΕΝΩΣΗ ΧΗΜΙΚΩΝ



ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ HELLENIC COPPER MINES LTD

Παντελής Ζαχαροπλάστης, Νίκος Μέσιος, Γιαννάκης Βεννιώτης
Εργαστήριο της Hellenic Copper Mines Ltd

Η αξιοπιστία των εργαστηριακών μετρήσεων που εκτελούνται στο εργαστήριο της Hellenic Copper Mines Ltd επηρεάζεται από πλήθος προαναλυτικών και αναλυτικών παραγόντων. Οι προαναλυτικοί παράγοντες λόγω των ποικιλόμορφων μεταβλητών που επιδρούν σ' αυτό προσδίδουν ένα σημαντικό σφάλμα στο εργαστηριακό αποτέλεσμα. Αντίθετα, οι αναλυτικοί παράγοντες προσδίδουν ένα αυστηρά καθορισμένο σφάλμα λόγω του ότι βρίσκονται υπό τον άμεσο έλεγχο του εργαστηρίου. Οι προαναλυτικοί παράγοντες που επηρεάζουν την αξιοπιστία των εργαστηριακών αποτελεσμάτων είναι:

- α) Τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά του μεταλλεύματος που αντιπροσωπεύει το προς ανάλυση δείγμα.
 - β) Η τεχνική της δειγματοληψίας και
 - γ) Η μεθοδολογία μείωσης του αρχικού βάρους του δείγματος κατά στάδια, μέχρι το βάρος μερικών γραμμαρίων που θα χρησιμοποιηθούν για τη χημική ανάλυση.
- Οι αναλυτικοί παράγοντες που επηρεάζουν είναι:

- α) Οι μέθοδοι ανάλυσης και
- β) Η κατάσταση των οργάνων

Το μεταλλείο Φοίνιξ είναι επιφανειακό και βρίσκεται στην περιοχή Σκουριώτισσας. Διαθέτει γύρω στα 40.000.000 τόνους μεταλλεύματος το οποίο από πλευράς ποιότητας μπορεί να διαχωριστεί ως ακολούθως:

Πλούσιο μέταλλευμα: >0.50% Cu	-
12.000.000 τόνοι	
Πλούσιο μέταλλευμα: >0,50% Cu	-
12.000.000 τόνοι	

Στείρα: <0.1% Cu -12.000.000 τόνοι
Τα κύρια χαλκούχα ορυκτά που υπάρχουν στο μεταλλείο Φοίνιξ είναι:

Κοβελλίνης CuS
Χρυσοκόλλα $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$
Χαλκοσίνης Cu_2S
Κυπρίτης Cu_2O
Μαλαχίτης $Cu_2(OH)_2CO_3$
Χαλκοπυρίτης $CuFeS_2$
Δελαφοσίτης $CuO \cdot FeO$
Αυτοφύης χαλκός

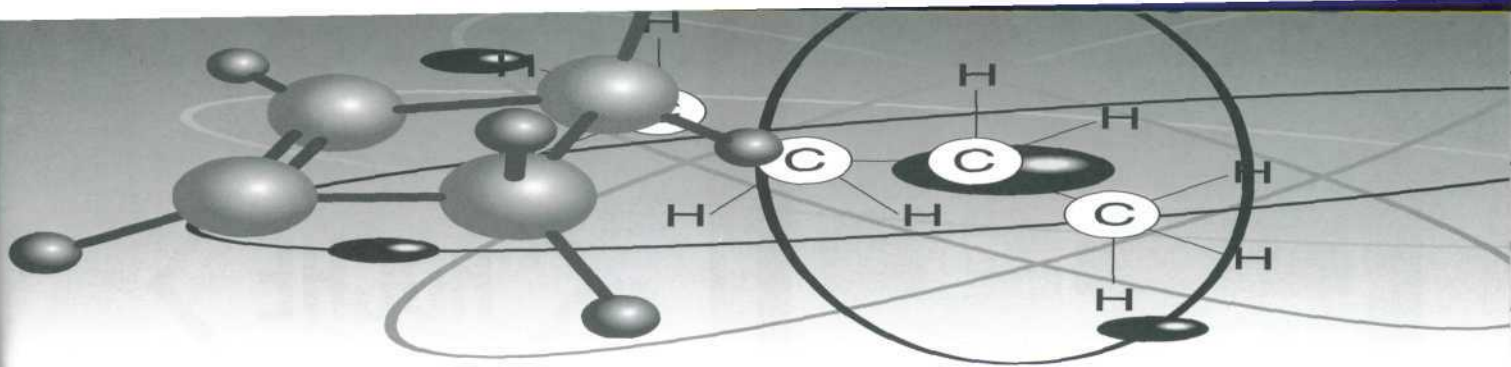
Καθημερινά εκτελούνται διεγματολειψίες με γεωτρήσεις στο μέτωπο εξορύξεως του μεταλλείου. Από τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων των δειγμάτων αυτών γίνεται διαχωρισμός του μεταλλεύματος σε πλούσιο και σε φτωχό.

Το πλούσιο μέταλλευμα, μεταφέρεται στο σπαστήρα όπου γίνεται θραύση του μεταλλεύματος σε μέγεθος κάτω των 75mm (-75)mm με ρυθμό 5000 trpd. Το θραυσμένο μέταλλευμα (-75, +15)mm καθώς και το ξεπλυμένο ψιλομερές μέταλλευμα (-15, +0.3)mm που είναι το προϊόν της διαδικασίας απίλυσης μεταφέρονται στο χώρο όπου υπάρχουν οι σωροί εκχύλισης ψηλής ποιότητας. Εκεί το μέταλλευμα θα εκχυλιστεί με διάλυμα 5-6 gr/l H_2SO_4 με ειδικούς καταβρεκτήρες.

Το φτωχό μέταλλευμα, μεταφέρεται απευθείας από το μεταλλείο χωρίς να υποστεί θραύση και αποτίθεται στους σωρούς εκχύλισης χαμηλής ποιότητας με ρυθμό 4000 trpd.

Λαμβάνοντας υπόψιν τα πιο πάνω είναι φανερό ότι μέσα σε χρονικό διάστημα 24 ωρών από τη στιγμή της εξόρυξης του μεταλλεύματος, θα πρέπει να είναι γνωστή η περιεκτικότητα του σε χαλκό έτσι ώστε να αποφασισ-





ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ HELLENIC COPPER MINES LTD

■ στεί πια διαδικασία επεξεργασίας του μεταλλεύματος θα ακολουθηθεί. Θα πρέπει λοιπόν μέσα σε 24 ώρες να γίνει δειγματοληψία που να είναι αντιπροσωπευτική για περίπου 10,000 τόννους μεταλλεύματος και ανάλυση αυτών των δειγμάτων. Έτσι, οι επιπτώσεις από μια λανθασμένη δειγματοληπτική διαδικασία μπορεί να οδηγήσουν αρκετούς τόννους μεταλλεύματος σε διαφορετικούς σωρούς εκχύλισης. Αυτό αν συνέβαινε θα είχε σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις στη βιομηχανία. Είναι γι' αυτό κυρίως το λόγο που η δειγματοληψία είναι μια πολύ σημαντική δραστηριότητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας.

Στην εργασία αυτή θα γίνει αναφορά στο σύστημα διεγματοληψίας που εφαρμόζει η H.C.M Ltd στο μεταλλείο Φοίνιξ, δηλαδή, τους τρόπους συλλογής και προετοιμασίας των δειγμάτων καθώς και τους τρόπους ελέγχου της ακρίβειας της δειγματοληψίας.

2. ΣΤΑΔΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

α) Εξαγωγή Δειγμάτων (Συλλογή)

Η εξαγωγή των δειγμάτων γίνεται με γεωτρήσεις στο μέτωπο εξορύξεως του μεταλλείου. Τα σημεία δειγματοληψίας αποτελούν τις κορυφές παραλληλόγραμμου όπως φαίνεται στο σχήμα:

Ο όγκος του δείγματος που εξάγεται από κάθε γεώτρηση είναι:

$$V = \pi R^2 h = 3.14 \times (4,4\text{cm})^2 \times 360\text{cm} = 21884,5\text{cm}^3$$

Το βάρος τους δείγματος είναι: $(V) \times (\text{ειδικό βάρος}) = (21884,5)\text{cm}^3 \times (2,5) \text{g/cm}^3 = 54711\text{g} = 54,7\text{kg}$

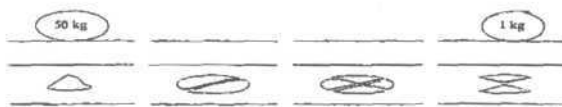
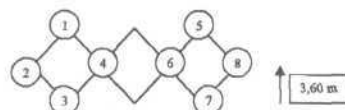
Από σημείο στο μέτωπο εξορύξεων παίρνεται δείγμα των 50kg περίπου. Κάθε τέτοιο δείγμα ακολουθεί τη διαδικασία της τεταρτοδιαίρεσης μέχρι να μείνει 1kg:

Ακολουθως τα δείγματα ανά τέσσερα (π.χ. 1,2,3,4) αναμειγνύονται καλά και σχηματίζονται έτσι τα δείγματα των 4kg.

Δηλαδή, από κάθε 400 τόννους μεταλλεύματος παίρνουμε περίπου $4 \times 50 = 200\text{kg}$ δείγματος και μετά τη διαδικασία τεταρτοδιαίρεσης μένουν 4kg.

β) Προετοιμασία Δειγμάτων

Τα δείγματα των 4 κιλών μεταφέρονται στο τμήμα δειγμάτων του Χημείου όπου ταξινομούνται και καταγράφονται. Ακολουθεί η διαδικασία μείωσης του βάρους μέχρι 200gr όπου θα χρησιμοποιηθούν για



τη χημική ανάλυση. Η διαδικασία αυτή γίνεται γιατί είναι αντισυμβατικό να λειοτριβηθούν ολόκληρες οι ποσότητες των δειγμάτων στη κοκκομετρία που θα γίνουν οι αναλύσεις.

Σαν μέσο διαχωρισμού χρησιμοποιείται ο διαχωριστής Jones, μήκους 50cm, 10 αυλακώσεων και 15mm πλάτος ή κάθε αυ-

λάκωση. Το δείγμα των 4kg υποδιαιρείται σε δυο τμήματα με το διαχωριστήρα Jones, από τα οποία λαμβάνεται το ένα, το δε δεύτερο απορρίπτεται. Το δείγμα που παίρνεται υποδιαιρείται και πάλι σε δύο και ούτω καθ' εξής μέχρι να μείνουν 200gr:

Στο πιο κάτω διάγραμμα παρουσιάζονται όλα τα στάδια από την εξαγωγή του δείγματος μέχρι της ποσότητας που θα χρησιμοποιηθεί για τη χημική ανάλυση του χαλκού. Ο άξονας Χ παριστάνει τη διάμετρο του κόσκινου σε mm από το οποίο διέρχεται το 95% της εκάστοτε ποσότητας. Οι άξονες Ψ παριστάνουν την εκάστοτε ποσότητα του δείγματος σε κιλά.

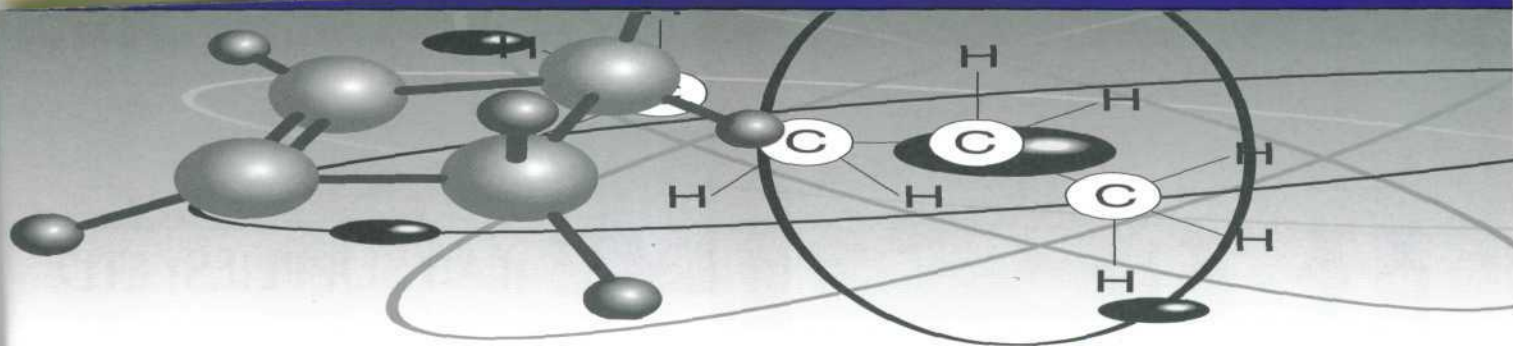
Το διάγραμμα διαβάζεται ως εξής: Από το αρχικό δείγμα των 200 κιλών λαμβάνονται 4kg μέσω της διαδικασίας της τεταρτοδιαίρεσης. Στη συνέχεια από τα 4kg και μέσω του διαχωριστή Jones μειώνονται στα 200gr. Το δείγμα αυτό τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για 2h ώστε να φύγει η υγρασία του. Τέλος λειοτριβείται στο Tema mill σε μέγεθος - 150 micron και είναι έτοιμο πλέον για τη χημική ανάλυση.

3. ΕΛΕΓΧΟΣ ΑΞΙΟΠΙΣΤΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Από τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων αυτών των δειγμάτων θα εκτιμηθεί το κοίτασμα και θα σχεδιαστούν τα προγράμματα εκμετάλλευσης του. Για τον σωστότερο όμως προγραμματισμό πρέπει να είναι γνωστές οι αποκλίσεις από τη πραγματική τιμή. Τα βασικά σφάλματα αυτής της διαδικασίας είναι τα εξής:

α) Σφάλμα χημικής ανάλυσης

Στο σφάλμα αυτό εμπίπτουν όλοι οι αναλυτικοί παράγοντες που επηρεάζουν το εργαστηριακό αποτέλεσμα, δηλαδή, τα όργανα και η μεθοδολογία της ανάλυσης.



ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ HELLENIC COPPER MINES LTD

Κατ' αρχάς πρέπει να αναφερθούμε ότι οι μέθοδοι ανάλυσης του χαλκού που χρησιμοποιούμε είναι οι εξής:

- Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός του χαλκού. Η μέθοδος αυτή είναι η πρότυπη, βάση της οποίας ελέγχονται οι υπόλοιπες.
- Μέθοδος χώνευσης και μέτρησης στην Ατομική Απορρόφηση (AAS)
- Ισδομετρικός προσδιορισμός του χαλκού
- Μέθοδος XRF (X-Ray Fluorescences)

Για τον έλεγχο της ακρίβειας των μεθόδων αυτών έχει γίνει μια σειρά συγκριτικών αναλύσεων 54 διαφορετικών δειγμάτων. Τα αποτελέσματα παρατίθενται στη πιο κάτω γραφική παράσταση:

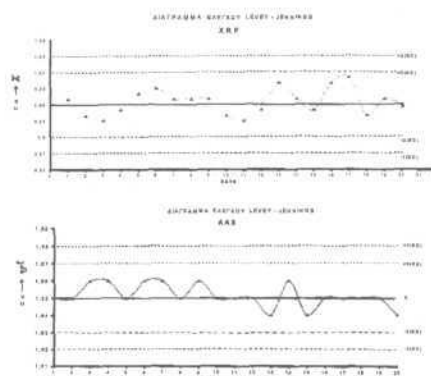
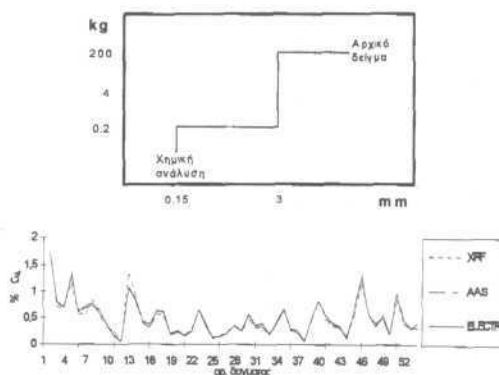
Λόγω της πληθώρας των αναλύσεων που είναι επιφορτισμένο να κάνει κάθε μερά το Χημείο, χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα οι μέθοδοι με XRF και AAS που δίνουν γρηγορότερα αποτελέσματα. Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας των δύο αυτών μεθόδων προσδιορίζεται ως εξής:

Ετοιμάζονται δείγματα ελέγχου με τις εξής προδιαγραφές:

- Να είναι σταθερά για όλο το διάστημα που θα χρησιμοποιηθούν
- Να μοιάζουν όσο είναι δυνατό με τα προς εξέταση δείγματα στα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά ώστε η επίδραση των πρόσθετων ουσιών στις μετρήσεις να είναι η ίδια.
- Να είναι διαθέσιμα για ένα μεγάλο χρονικό διάστημα π.χ. για ένα χρόνο.

Για το XRF το δείγμα ελέγχου προέρχεται από το μεταλλείο, έχει κοκκομετρία - 150 microms και είναι τοποθετημένο μόνιμα στο δοχείο μέτρησης. Έχει μετρηθεί σε μια μέρα 20 φορές κάτω από τις ιδανικότερες συνθήκες. Η μέση τιμή του αποτελέσματος του είναι $X = 0.96\%Cu$ και η τυπική απόκλιση (S.D.) = 0.03. Το δείγμα ελέγχου μετρείται στο XRF κάθε πρωί μετά τη διακρίβωση του οργάνου. Εάν η μέτρηση είναι εντός ± 2 (S.D.) τότε ο αναλυτής μπορεί να συνεχίσει με τα άγνωστα δείγματα του. Τιμή εντός ± 3 (S.D.) επιτρέπεται μόνο μία κάθε 20 μετρήσεις (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Σε καμία όμως περίπτωση δεν συνεχίζουμε αν η μέτρηση του δείγματος είναι εκτός ± 3 (S.D.). Σ' αυτή τη περίπτωση διακριβώνουμε ξανά το όργανο και μετρούμε εκ νέου το δείγμα ελέγχου. Τα αποτελέσματα αυτά τοποθετούνται στο διάγραμμα ελέγχου Levely - Jennings όπως φαίνεται πιο κάτω:

Για την AAS το δείγμα ελέγχου προέρχεται από

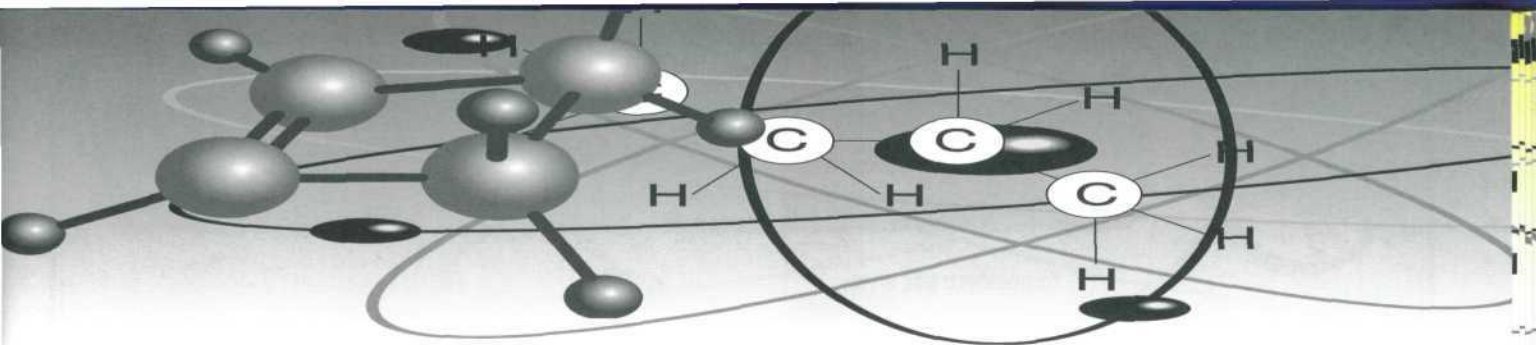


χώνευση ενός δείγματος και αραίωσης του στα 2 Lt. Μετρήθηκε και αυτό 20 συνεχόμενες φορές υπό τις ιδανικότερες συνθήκες λειτουργείας και από τον εμπειρότερο χειριστή. Η μέση τιμή του αποτελέσματος βρέθηκε: $X = 1,65gpl Cu$ και η τυπική απόκλιση (S.D.) = 0.01. Το διάγραμμα ελέγχου Levely - Jennings για την AAS φαίνεται πιο κάτω:

β) Σφάλμα κατά τη διαδικασία μείωσης του δείγματος:

Είναι το σύνολο των σφαλμάτων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διαδικασία της τεταρτοδιαίρεσης, τη διαδικασία μείωσης του βάρους του αρχικού δείγματος με το διαχωριστή Jones και τη δειγματοληψία στο εργαστήριο. Για τον υπολογισμό του σφάλματος αυτού έγιναν τα εξής πειράματα:

Από δείγματα των 50kg γίνεται η διαδικασία μείωσης με τις δύο διαφορετικές μεθόδους. Από 20 τέτοιες μετρήσεις πήραμε: διαδικασία της τεταρτοδιαίρεσης $x=0.61\%Cu$, (S.D.)=0,04, διαδικασία μέσω

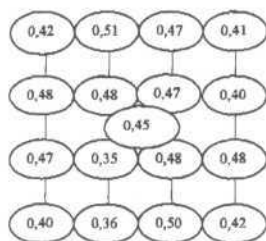


ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ ΤΗΣ HELLENIC COPPER MINES LTD

του διαχωριστή Jones
 $X=0,62\%Cu$, (S.D.)=0,03.

Από ένα αρχικό δείγμα των 4kg πήραμε ακολουθώντας τη διαδικασία μείωσης με το διαχωριστή Jones, 20 διαφορετικά δείγματα των 200gr τα οποία μετρήθηκαν στο XRF. Δηλαδή το μέταλλευμα κατά τη διαδικασία της μείωσης αντί να απορρίπτεται, χρησιμοποιείται σαν καινούργιο δείγμα. Αυτό επαναλαμβάνεται μέχρι να πάρουμε 20 δείγματα των 200gr. Οι αναλύσεις των δειγμάτων αυτών έδωσαν: $x=0,60\%Cu$, (S.D.)=0,04.

Επίσης από ένα δείγμα των 200 gr πήραμε 6 φορές δείγμα για ανάλυση. Οι αναλύσεις των δειγμάτων αυτών έδωσαν: $x=0,61\%Cu$, (S.D.)=0,03.



Cu και τυπική απόκλιση: (S.D.) = 0,05. Η συνηθισμένη δειγματοληψία και ανάλυση από τις 4 γωνίες του παραλληλογράμμου έδωσε 0,41% Cu ενώ ο μέσος όρος από τις επιμέρους αναλύσεις (0,42- 0,41-0, 40-0, 43) δίνει 42%.

4 . ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ερμηνεύοντας τα πιο πάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στα εξής:

Τα όρια εμπιστοσύνης για ένα ομοιογενές μέταλλευμα με στάθμη εμπιστοσύνης 95% είναι $x \pm 2(S.D.)$

Όπου μ – πραγματική τιμή

x – μετρούμενη τιμή

Για μέτρηση στο XRF : $\mu = x \pm 0,06$

Για μέτρηση στην AAS: $\mu = x \pm 0,02$

Τα όρια εμπιστοσύνης για ένα ανομοιογενές μέταλλευμα με στάθμη εμπιστοσύνης 95% είναι: Για μέτρηση στο XRF: $\mu = x \pm 0,10$.

Με λίγα λόγια, η ακρίβεια του συστήματος δειγματοληψίας ελάχιστα επηρεάζεται από τη χημική ανάλυση. Κυρίως επηρεάζεται από τους προαναλυτικούς παράγοντες που αναφέραμε στην εισαγωγή. Τα σύγχρονα όργανα χημικών αναλύσεων δεν προσφέρουν και πολλά στην αξιοπιστία του αποτελέσματος αν τελικά το δείγμα μερικών γραμμάρων στο φιαλίδιο έπαψε να αντιπροσωπεύει τον αρχικό πληθυσμό. Κάθε μέταλλευμα θέλει ειδικό δειγματολήπτη, ειδική τεχνική γεώτρησης και ειδική διαδικασία μείωσης που να ταιριάζει με τις ορυκτολογικές τους σταθερές.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Μεταλλευτική δειγματοληψία, Κ. Μαστόρης, Κ. Σακκάς
2. Προαναλυτικοί παράγοντες και εργαστηριακή αξιοπιστία, Δρ. Αναστάσιος Γερμένης
3. Αναλυτική διακύμανση αποτελεσμάτων, Κ.Η. Ευσταθίου
4. Εσωτερικός έλεγχος ποιότητας, Όθων Παναγιωτάκης
5. SME Mineral Processing Handbook, N.L. Weiss, Editor

γ) Σφάλμα λήψεως του δείγματος

Το σφάλμα αυτό συνδέεται με τη τεχνική λήψεως του δείγματος και τη πιθανότητα συλλογής των δοκιμών μονάδων του μεταλλεύματος. Να σημειώσουμε ότι από το γεωτρήπανο εξάγονται δύο κοκομετρήσεων δείγματα, το χονδρόκοκκο (-3, +1)mm το οποίο και συλλέγεται και το λεπτόκοκκο (-1)mm το οποίο απορρίπτεται.

Για τον υπολογισμό του σφάλματος αυτού έγιναν 15 δειγματοληψίες διαφόρων ποιοτήτων μεταλλεύματος και ανάλυσης τόσο του χονδρόκοκκου όσο και του λεπτόκοκκου μεταλλεύματος που εξάγεται από το γεωτρήπανο.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων αυτών έδωσαν τους εξής μέσους όρους: Χονδρόκοκκου 0,61% Cu, Λεπτόκοκκου 0,43% Cu. Η τυπική απόκλιση λαμβάνοντας υπόψιν τις αναλογίες χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου είναι S.D.=0,03.

δ) Σφάλμα εκτίμησης ή διαφοροποίησης της περιεκτικότητας μεταλλεύματος σε χαλκό

Το σφάλμα αυτό οφείλεται στη γενίκευση του εργαστηριακού αποτελέσματος στη γύρω περιοχή. Είναι αντιπροσωπευτικό δηλαδή το δείγμα των 200kg στους τόνους;

Για τον υπολογισμό του σφάλματος αυτού διενεργήσαμε πιο πυκνές γεωτρήσεις, συνολικά 17, στην ίδια επιφάνεια που συνήθως παίρνουμε 4 δείγματα από τις γωνίες:

Η μέση τιμή των 17 γεωτρήσεων έδωσε $X=0,44\%$