

6^ο Συνέδριο Χημείας
Ελλάδας - Κύπρου

2 - 5 Σεπτεμβρίου 1999
ΡΟΔΟΣ



**ΧΗΜΕΙΑ
ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ
ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ
ΤΟΝ ΕΛΕΓΧΟ**



ΠΡΑΚΤΙΚΑ

Ενωση Ελλήνων Χημικών (ΕΕΧ)
Παγκύπρια Ενωση Επιστημόνων Χημικών (ΠΕΕΧ)
Γενικό Χημείο του Κράτους (ΓΧΚ) Ελλάδα
Γενικό Χημείο του Κράτους (ΓΧΚ) Κύπρου

ΣΥΣΤΗΜΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΤΟ ΜΕΤΑΛΛΕΙΟ THE HELLENIC COPPER MINES LTD

Παντελής Ζαχαροπλάστης, Νίκος Μέσιος, Γιαννάκης Βουνιώτης
Εργαστήριο της HELLENIC COPPER MINES LTD, τ.κ.1510 Λευκωσία, 1510 Κύπρος

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η αξιοπιστία των εργαστηριακών μετρήσεων που εκτελούνται στο εργαστήριο της εταιρείας μας επηρεάζεται από πλήθος προαναλυτικών και αναλυτικών παραγόντων. Οι προαναλυτικοί παράγοντες λόγω των ποικιλόμορφων μεταβλητών που εκάδρουν 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 στη περιοχή Σκουριάτσας. Διαθέτει γύρω στους 40.000.000 τόνους μεταλλεύματος το οποίο από πλευράς ποιότητας μπορεί να διαχωριστεί ως ακολούθως:

Πλούσιο μέταλλευμα	: > 0.50% Cu	→ 12.000.000 τόνοι
Φτωχό μέταλλευμα	: 0.10% - 0.50% Cu	→ 25.000.000 τόνοι
Στείρα	: < 0.1% Cu	→ 5.000.000 τόνοι

Τα κύρια χαλκώδη ορυκτά που υπάρχουν στο μεταλλείο Φοίνιξ είναι:

Κοβελίτης	CuS
Χρυσκόλλα	CuSiO ₃ · 2H ₂ O
Χαλκοσίτης	Cu ₂ S
Κυπρίτης	Cu ₂ O
Μαλαχίτης	Cu ₂ (OH) ₂ CO ₃
Χαλκοπιρίτης	CuFeS ₂
Λελαφοσίτης	CuO · FeO
Αυτοφυής χαλκός	

Καθημερινά εκτελούνται δειγματοληψίες με γκοπή στους μεταλλεύματα 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 tpd. Το θραυσμένο μέταλλευμα (-75, +15)mm καθώς και το ξεκλιμένο 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 g/l H₂SO₄ με ειδικούς καταβρεκτήρες.

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

Λαμβάνοντας υπόψη 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 αποφασιστεί και διαδικασία επεξεργασίας του μεταλλεύματος θα ακολουθηθεί. Θα πρέπει λοιπόν μέσα σε 24 ώρες να γίνει δειγματοληψία που να είναι αντιπροσωπευτική για περίπου 10,000 τόνους μεταλλεύματος και ανάλυση αυτών των δειγμάτων.

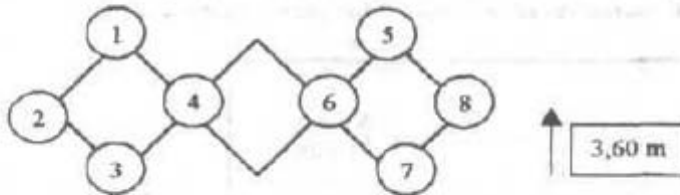
Έτσι, οι επιπτώσεις από μια λανθασμένη δειγματοληπτική διαδικασία μπορεί να οδηγήσουν αρκετούς τόνους μεταλλεύματος σε διαφορετικούς σωρούς εκχύλισης. Αυτό αν συνέβαινε θα είχε σημαντικές οικονομικές επιπτώσεις στη βιομηχανία μας. Είναι γι' αυτό κυρίως το λόγο που η δειγματοληψία είναι μια πολύ σημαντική δραστηριότητα της μεταλλευτικής βιομηχανίας.

Στην εργασία αυτή θα γίνει αναφορά στο σύστημα δειγματοληψίας 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 μέταλλο εξορύξεως του μεταλλείου.
Τα σημεία δειγματοληψίας αποτελούν τις κορυφές παραλληλογράμμου όπως φαίνεται στο σχήμα :

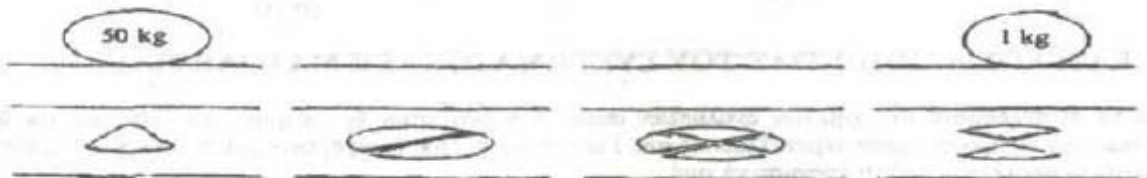


Ο όγκος του δείγματος που εξάγεται από κάθε γεωτρήση είναι :

$$V = \pi R^2 \cdot h = 3,14 \times (4,4 \text{ cm})^2 \times 360 \text{ cm} = 21884,5 \text{ cm}^3$$

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

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



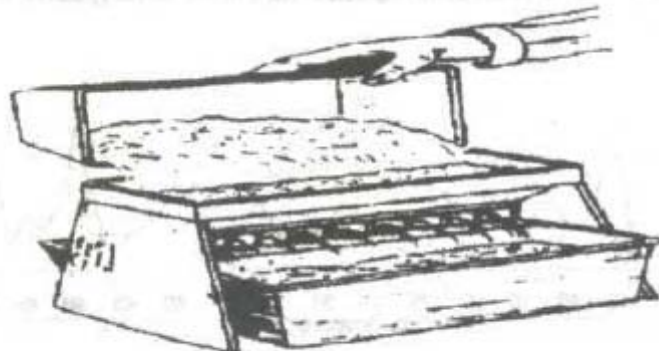
Ακολουθώντας τα δείγματα ανά τέσσερα (π.χ. 1,2,3,4) αναμιγνύονται καλά και σχηματίζονται έτσι δείγματα των 4 kg.

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

β) Προετοιμασία Δειγμάτων

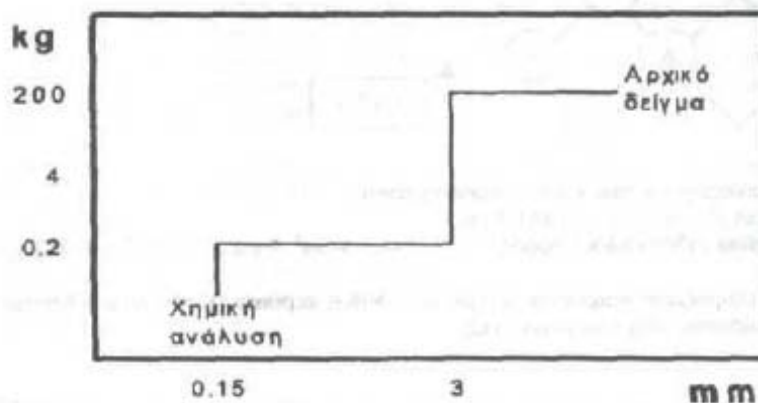
Τα δείγματα των 4 κιλών μεταφέρονται στο τμήμα προετοιμασίας δειγμάτων του Χημείου, όπου ταξινομούνται και καταγράφονται. Ακολουθεί η διαδικασία μείωσης του βάρους μέχρι 200 gr όπου θα χρησιμοποιηθούν για τη χημική ανάλυση. Η διαδικασία αυτή γίνεται γιατί είναι ανπoικονομικό να λειoτριβηθούν oλόκληρες οι ποσότητες των δειγμάτων στη κοκομετρία που θα γίνουν οι αναλύσεις.

Σαν μέσο διαχωρισμού χρησιμοποιείται ο διαχωριστής Jones, μήκους 50cm, 10 αυλακώσεων και 15mm πλάτος η κάθε αυλάκωση. Το δείγμα των 4 kg 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 δυο και ούτω καθ' εξής μέχρι να μείνουν 200 gr :



Στο πιο κάτω διάγραμμα παρουσιάζονται όλα τα στάδια από την εξαγωγή του δείγματος μέχρι τη ποσότητα που θα χρησιμοποιηθεί για τη χημική ανάλυση του χαλκού. Ο άξονας X 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 4 kg μέσω της διαδικασίας της τεταρτοδιαίρεσης. Στη συνέχεια από τα 4 kg και μέσω του διαχωριστή Jones μειώνονται στα 200 gr. Το δείγμα αυτό τοποθετείται σε φούρνο στους 105 °C για 2h ώστε να φύγει η υγρασία του. Τέλος λειοτριβείται στο Τεμα mill σε μέγεθος - 150 μίκρον 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 κόστος και θα σχεδιαστούν τα προγράμματα εκμετάλλευσής 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:

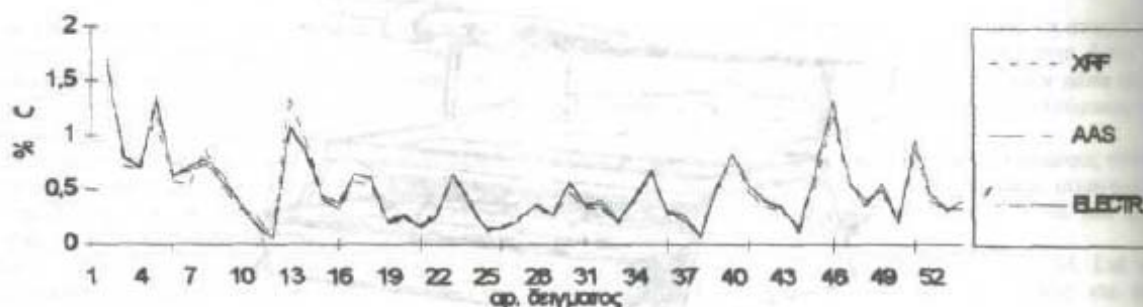
α) Σφάλμα χημικής ανάλυσης

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

Και' αρχάς πρέπει να αναφέρουμε ότι οι μέθοδοι ανάλυσης του χαλκού που χρησιμοποιούμε είναι οι εξής:

- Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός του χαλκού. Η μέθοδος αυτή είναι η κρότυπη, βάση της οποίας ελέγχονται οι υάλουες.
- Μέθοδος χώνευσης και μέτρησης στην Ατομική Απορρόφηση (AAS)
- Ιωδομετρικός προσδιορισμός του χαλκού
- Μέθοδος XRF (X-Ray Fluorenceses)

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:

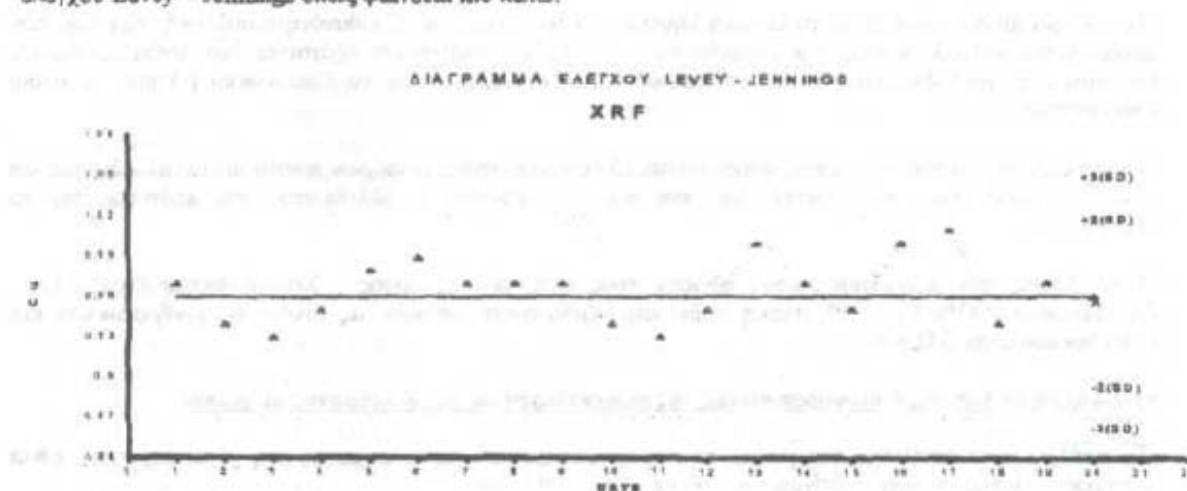


4
 Λόγω της πληθώρας των αναλύσεων που είναι επιφορτισμένο να κάνει κάθε μέρα το Χημείο, χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα οι μέθοδοι με XRF και AAS που δίνουν γρηγορότερα αποτελέσματα. Ο έλεγχος της επαναληψιμότητας των δυο αυτών μεθόδων προσδιορίζεται ως εξής :

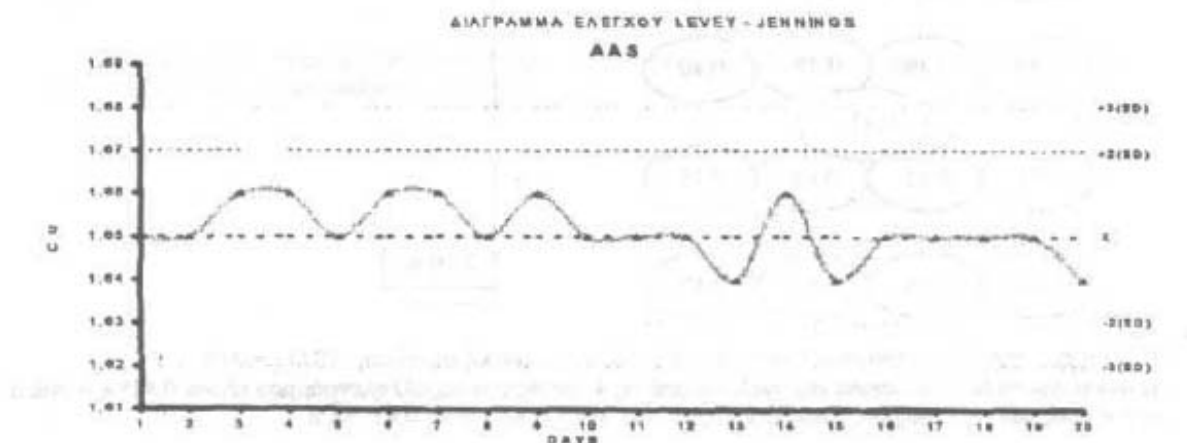
Ετοιμάζονται δείγματα ελέγχου με τις εξής προδιαγραφές:

- 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 microns 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 $X = 0.96\% \text{ Cu}$ 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 $\pm 2(S.D.)$ τότε ο αναλυτής μπορεί να συνεχίσει με τα άγνωστα δείγματα του. Τιμή εντός $\pm 3(S.D.)$ επιτρέπεται μόνο μία κάθε 20 μετρήσεις (επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Σε καμιά όμως περίπτωση δεν συνεχίζουμε αν η μέτρηση του δείγματος είναι εκτός $\pm 3(S.D.)$. Σ' αυτή τη περίπτωση διακρίβωνουμε ξανά το όργανο και μετράμε εκ' νέου το δείγμα ελέγχου. Τα αποτελέσματα αυτά τοποθετούνται στο διάγραμμα ελέγχου Levey - Jennings όπως φαίνεται πιο κάτω:



Για την AAS το δείγμα ελέγχου προέρχεται από χώνευση ενός δείγματος και αραιώσης του στα 2 Ll. Μετρήθηκε και αυτό 20 συνεχόμενες φορές υπό τις ιδανικότερες συνθήκες λειτουργίας και από τον εμπειρότερο χειριστή. Η μέση τιμή του αποτελέσματος βρέθηκε: $X = 1.65\% \text{ Cu}$ και η τυπική απόκλιση $(S.D.) = 0.01$. Το διάγραμμα ελέγχου Levey - 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 50 kg γίνεται η διαδικασία μείωσης με τις δύο διαφορετικές μεθόδους. Από 20 τέτοιες μετρήσεις πήραμε: διαδικασία της τεταρτοδιαίρεσης $X=0,61\% \text{ Cu}$, $(S.D.)=0,04$, διαδικασία μέσω του διαχωριστή Jones $X=0,62\% \text{ Cu}$, $(S.D.)=0,03$.

Από ένα αρχικό δείγμα των 4 kg πήραμε ακολουθώντας τη διαδικασία μείωσης με το διαχωριστή Jones, 20 διαφορετικά δείγματα των 200 gr 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 200 gr. Οι αναλύσεις των δειγμάτων αυτών έδωσαν: $X=0,60\% \text{ Cu}$, $(S.D.)=0,04$.

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

γ) Σφάλμα λήψεως του δείγματος

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

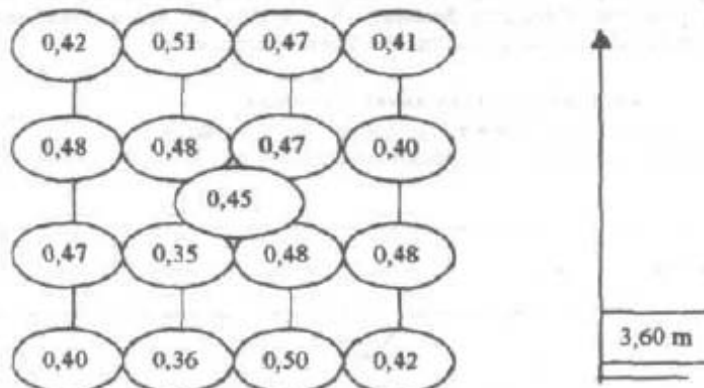
Για τον υπολογισμό του σφάλματος αυτού έγιναν 15 δειγματοληψίες διαφόρων ποιοτήτων μεταλλεύματος και ανάλυσης τόσο του χονδρόκοκκου όσο και του λεπτόκοκκου μεταλλεύματος που εξάγεται από το γεωτρήσανο.

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

δ) Σφάλμα εκτίμησης ή διαφοροποίησης της περιεκτικότητας μεταλλεύματος σε γαλκό.

Το σφάλμα αυτό οφείλεται στη γενίκευση του εργαστηριακού αποτελέσματος στη γύρω περιοχή. Είναι αντικρουστικό δηλαδή το δείγμα των 200 kg στους 400 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 $X = 0,44\% \text{ Cu}$ 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 εκμέρους αναλύσεις (0,42 0,41 0,40 0,43) δίνει 0,42 % Cu

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

6

Ερμηνεύοντας τα πιο πάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στα εξής:

Τα όρια εμπιστοσύνης για ένα ομοιογενές μέταλλευμα με στάθμη εμπιστοσύνης 95% είναι: $\mu = X \pm 2$ (S.D.)
 Όπου $\mu \rightarrow$ πραγματική τιμή
 $X \rightarrow$ 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 γραμμαρίων στο φιαλίδιο έπαινε να αντιπροσωπεύει τον αρχικό πληθυσμό. Κάθε μέταλλευμα θέλει ειδικό δειγματολήπτη, ειδική τεχνική γωάτρησης και ειδική διαδικασία μείωσης που να ταιριάζει με τις ορυκτολογικές του σταθερές.

5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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

SUMMARY

The hydrometallurgical plant of Skouriotissa is the only project in Europe which uses the heap leaching SX-EW technology for the production of Copper Cathodes.

About 12000 tons of ore, 7000 tons high grade and 5000 tons low grade copper content ore are excavated from Phoinix open mine per day. High grade ore (Cu:75%) is crushed and reduced to - 75mm and then is stacked on the high grade ore heaps.

On the other hand, low grade ore (Cu:15%) is taken directly to the dumps for dump leaching. The two leaching techniques mentioned above have great differences in terms of Cu recovery and operating cost.

It is essential for the company to know accurately the Cu content of the ore before it is removed from the mine.

For this reason our company has developed a fast, accurate and cost effective sampling and analysis program, which has been applied successfully the last three years.