

GS, TSKH ĐÌNH PHẠM THÁI
TS NGUYỄN VĂN KHÁNH HÀ

Luyện và tái chế Vàng

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



GS. TSKH. ĐÌNH PHẠM THÁI ❖ TS. NGUYỄN VĂN KHÁNH HÀ

LUYỆN VÀ TÁI CHẾ VÀNG



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI**

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình "Luyện và tái chế vàng" trình bày những nét cơ bản về tính chất và công dụng của vàng, nguồn nguyên liệu, các phương pháp luyện, tinh luyện và tái chế vàng.

Với nội dung đó giáo trình được dùng cho sinh viên đại học, cao đẳng chuyên ngành Luyện kim màu và Luyện kim bột. Ngoài ra giáo trình còn được dùng làm tài liệu tham khảo cho kỹ sư và sinh viên ngành Luyện kim và Công nghệ vật liệu cũng như kỹ sư các ngành Hóa học, Điện và Điện tử, ...

Đây là công trình biên soạn đồng tác giả, với sự phân công như sau: GS-TSKH Đinh Phạm Thái viết các chương 1, 6, 7, 8, 9, 10; TS Nguyễn Văn Khánh Hà - viết các chương 2, 3, 4, 5.

Mặc dầu đã có nhiều cố gắng, nhưng do khả năng hạn chế của người viết, chắc rằng giáo trình không tránh khỏi thiếu sót. Rất mong nhận được sự góp ý của độc giả.

CÁC TÁC GIẢ

MỤC LỤC

Trang

LỜI NÓI ĐẦU.....	3
------------------	---

Chương 1. ĐẠI CƯƠNG

1.1. Lịch sử phát triển	9
1.2. Tình hình khai thác và sản xuất vàng.....	10
1.3. Tính chất của vàng	13
1.3.1. Tính chất vật lý.....	13
1.3.2. Tính chất hóa học.....	14
1.3.3. Các hệ hợp kim vàng.....	16
1.4. Công dụng của vàng	19
1.4.1. Trang sức, mỹ nghệ	20
1.4.2. Công nghiệp điện và điện tử.....	21
1.4.3. Công nghiệp hàng không và vũ trụ.....	23
1.4.4. Công nghiệp hóa học.....	24
1.4.5. Y học.....	24
1.4.6. Các lĩnh vực khác.....	24
1.5. Các phương pháp luyện vàng	25

Chương 2. NGUYÊN LIỆU LUYỆN VÀNG

2.1. Quặng vàng.....	27
2.1.1. Khoáng vật vàng.....	27
2.1.2. Các loại quặng vàng.....	28
2.1.3. Dạng tồn tại của vàng trong quặng	34

2.2. Nguyên liệu chứa vàng khác	35
2.2.1. Bã pyrit	35
2.2.2. Bã quá trình thủy luyện kẽm từ quặng sphalerit.....	36
2.2.3. Bùn cực dương của quá trình điện phân đồng chì, niken, antimon.....	36
2.2.4. Phế liệu chứa vàng.....	37
2.2.5. Vàng trong nước biển.....	37
2.3. Quặng vàng ở Việt Nam	37
2.3.1. Quặng vàng sa khoáng	37
2.3.2. Quặng vàng gốc.....	39
2.3.3. Các quặng vàng phức hợp cộng sinh khó xử lý	40

Chương 3. LÀM GIÀU QUẶNG VÀNG

3.1. Làm giàu quặng vàng bằng tuyển trọng lực.....	44
3.1.1. Nguyên lý của phương pháp tuyển trọng lực	44
3.1.2. Các thiết bị tuyển trọng lực.....	45
3.2. Làm giàu quặng vàng bằng tuyển nổi	49
3.2.1. Cơ sở lý thuyết quá trình tuyển nổi	50
3.2.2. Thiết bị tuyển nổi quặng vàng	53
3.3. Một số thí dụ thực tế tuyển quặng vàng.....	56
3.4. Tinh quặng vàng.....	59

Chương 4. LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP AMANGAM

4.1. Cơ sở lý thuyết	61
4.2. Các phương pháp amangam.....	63
4.2.1. Phương pháp hỗn hống trong	64
4.2.2. Phương pháp hỗn hống ngoài	66
4.3. Xử lý hỗn hống để thu hồi vàng	68
4.4. Ưu nhược điểm của phương pháp hỗn hống.....	70
4.5. Ví dụ thực tế sản xuất vàng bằng hỗn hống thủy ngân	70

Chương 5. LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP XIANUA

5-1. Cơ sở lý thuyết.....	75
5.1.1. Nhiệt động học của quá trình luyện vàng bằng xianua.....	75
5-1.2. Bản chất điện hóa của quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua	77
5.1.3. Động học của quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua.....	81
5.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan vàng trong dung dịch xianua	83
5.2. Các phương pháp xianua.....	88
5.2.1. Phương pháp hòa tách thẩm thấu ngâm chiết.....	88
5.2.2. Phương pháp hòa tách khuấy tan	90
5.3. Tách vàng từ dung dịch xianua.....	91
5.3.1. Tách vàng bằng ximăng hóa	91
5.3.2. Tách vàng bằng trao đổi ion.....	94
5.3.3. Tách vàng bằng than hoạt tính.....	99
5.3.4. Tách vàng bằng điện phân	105

Chương 6. CÁC PHƯƠNG PHÁP LUYỆN VÀNG ĐẶC BIỆT

6.1. Phương pháp tuyển nổi.....	109
6.2. Phương pháp thiêu oxi hóa.....	110
6.3. Phương pháp clorua hóa.....	112
6.3.1. Clorua hóa ướt	112
6.3.2. Clorua hóa khô.....	115
6.4. Phương pháp nấu luyện.....	116
6.4.1. Nấu luyện cùng với tinh quặng chì	116
6.4.2. Nấu luyện thành sten.....	117
6.5. Phương pháp hòa tách cao áp.....	118
6.6. Phương pháp nung phân hủy	118

6.7. Phương pháp vi sinh.....	119
-------------------------------	-----

Chương 7. LUYỆN THÀNH VÀNG THÔ TỪ CÁC BÁN SẢN PHẨM

7.1. Luyện từ các bán sản phẩm của quá trình luyện quặng vàng.....	123
7.2. Luyện từ các sản phẩm trung gian chứa vàng.....	124
7.2.1. Bùn cực dương tinh luyện đồng.....	124
7.2.2. Bã và bùn cực dương của các quá trình tinh luyện chì.....	129
7.2.3. Sản phẩm trung gian của quá trình xử lý quặng antimon.....	131

Chương 8. TINH LUYỆN VÀNG

8.1. Đối tượng và các phương pháp tinh luyện vàng.....	133
8.2. Điện phân tinh luyện vàng.....	133
8.2.1. Cơ sở lý thuyết.....	133
8.2.2. Thực tế điện phân tinh luyện vàng.....	138
8.3. Tinh luyện vàng bằng phương pháp clorua hóa.....	139
8.3.1. Cơ sở lý thuyết.....	139
8.3.2. Thực tế tinh luyện clorua hóa.....	140

Chương 9. TÁI CHẾ VÀNG

9.1. Tái chế vàng từ các dung dịch.....	141
9.2. Tái chế vàng từ phế liệu của xưởng kim hoàn.....	143
9.3. Tái chế vàng từ các hợp kim.....	146
9.4. Tái chế vàng từ các lớp mạ.....	149

Chương 10. ĐỘC HẠI TRONG QUÁ TRÌNH LUYỆN VÀNG VÀ BIỆN PHÁP KHẮC PHỤC

10.1. Thủy ngân.....	153
10.1.1. Độc tính của thủy ngân.....	153
10.1.2. Biện pháp để phòng nhiễm độc thủy ngân.....	154
10.2. Xianua.....	155

10.2.1. Độc tính của xianua.....	155
10.2.2. Biện pháp để phòng nhiễm độc xianua	155
10.2.3. Tái sinh và khử độc xianua từ dung dịch thải	156
10.3. Chì.....	159
10.3.1. Độc tính của chì	159
10.3.1. Biện pháp để phòng nhiễm độc chì.....	160
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	161

Chương 1

ĐẠI CƯƠNG

1.1. LỊCH SỬ PHÁT TRIỂN

Vàng là một trong số ít kim loại tồn tại trong thiên nhiên ở dạng nguyên tố tự sinh. Các hạt vàng và khối vàng có màu sắc đẹp đã làm cho con người thời xa xưa chú ý tới. Theo tài liệu lịch sử việc tìm ra và khai thác vàng đã có cách đây khoảng 6000 - 7000 năm do người Atxyri, Babylon, Hy Lạp và La Mã. Trong thời kỳ này việc khai thác vàng hoàn toàn bằng lao động chân tay do các chủ nô đứng ra chỉ huy đông đảo người nô lệ. Ở các mỏ vàng cổ ở Ai Cập quặng vàng được đập bằng tay, sau đó được nghiền, xay trong cối đá, cối xay đá. Để tách các hạt vàng người ta tiếp tục rửa trong các máng hoặc âu thô sơ, đôi khi trong bộ da thú. Tiếp đó người ta nấu và tinh lọc vàng bằng phương pháp oxi hóa, có nghĩa là đã bắt đầu biết tách các oxit kim loại khác thành dạng xỉ nổi lên bề mặt vàng lỏng trong bình nấu làm bằng tro xương.

Trung tâm khai thác vàng thời cổ xưa thuộc về Ai Cập, Tây Ban Nha, vùng lãnh thổ thuộc Hunggari, Rumani, Bungari ngày nay, một số vùng thuộc Tiểu Á, Cápcadơ. Cũng có tài liệu cho rằng trong thời gian này vàng được khai thác ở Trung Hoa và Mỹ.

Vào thời trung đại nền kinh tế còn mang tính tự cung tự cấp, sự trao đổi hàng hóa không có ý nghĩa, vì vậy trải qua nhiều thế kỷ việc khai thác vàng vẫn giữ nguyên tình trạng cũ. Tuy nhiên ở thời kỳ này một số kiến thức hóa học về vàng, bạc được bổ sung nhờ các công trình nghiên cứu của các nhà giả kim học.

Thời kỳ phục hưng được đặc trưng bằng một số tiến bộ về phương pháp khai thác vàng. Người ta đã chế tạo được thiết bị rửa thủy lực các quặng vàng sa khoáng và máy nghiền để nghiền ướt quặng và tiếp đó dùng phương pháp amangam. Nhờ vậy lượng vàng khai thác được tăng lên một cách đáng kể.

Đến thế kỷ 16, sau khi tìm ra châu Mỹ, công nghiệp khai thác vàng được xem như bắt đầu phát triển và có bước nhảy ở giai đoạn từ 1681 đến 1760, khi phát hiện và khai thác mỏ quặng sa khoáng giàu ở Braxin. Tiếp đó vào những năm đầu của thế kỷ 19 công suất khai thác vàng tăng lên rõ rệt liên quan với việc tìm ra và xử lý quặng sa khoáng ở Uran và Xibêri. Kể từ đây, sự tăng trưởng kinh tế tư bản, phát triển giao thông liên lạc đã thúc đẩy việc tìm kiếm các mỏ quặng vàng sa khoáng giàu như vùng quặng ở California (1848) và ở Australia (1851).

Sau đó tốc độ xử lý quặng vàng bắt đầu chững lại. Ở giai đoạn này người ta tập trung vào việc hoàn thiện kỹ thuật. Việc cơ giới hóa khai thác và rửa quặng đã cho phép xử lý quặng sa khoáng nghèo mà trước đây cho là không có ý nghĩa công nghiệp. Phương pháp nghiền amangam cơ giới đã được ứng dụng để xử lý quặng vàng gốc. Ngoài ra người ta đã tìm ra một vài phương pháp mới như thiêu oxi hóa, nấu thành sten để xử lý các loại quặng vàng gốc sunfua.

Đến cuối thế kỷ 19, việc tìm ra mỏ vàng gốc rất lớn ở Nam Phi (chiếm 80% lượng khai thác vàng của thế giới) cùng với quặng vàng có trữ lượng đáng kể ở Ấn Độ (1880) và ở Alatca (1890) đã làm cho công nghiệp vàng phát triển mạnh mẽ. Sự cạn kiệt nguồn quặng vàng sa khoáng và việc tìm ra nguồn trữ lượng lớn quặng vàng gốc nảy sinh yêu cầu phải tìm ra phương pháp mới hoàn hảo hơn để xử lý. Phương pháp xianua ra đời trong bối cảnh đó. Phương pháp này được phát minh từ năm 1843 và được đưa vào ứng dụng công nghiệp năm 1890.

1.2. TÌNH HÌNH KHAI THÁC VÀ SẢN XUẤT VÀNG

Các số liệu cụ thể về khai thác và sản xuất vàng xem như chỉ mới được thống kê ở thế kỷ 20 này.

Trong những năm giữa thế kỷ 20 sản lượng vàng khai thác được của thế giới tư bản đạt tới gần 1300 t/năm, trong đó Nam Phi chiếm vị trí thứ nhất khoảng 900 t/năm, thứ hai là Canada khoảng 100 t/năm và thứ ba là Mỹ khoảng 50 t/năm (bảng 1.1). Ở Liên Xô cũ không có số liệu cụ thể về khai thác vàng trong thời kỳ này, tuy nhiên ngay ở thời Nga Hoàng vào năm 1913 đã đạt sản lượng khai thác vàng tới 60 t, chiếm gần 10% sản lượng của toàn thế giới lúc bấy giờ.

Trong thời gian gần đây sản lượng vàng trên thế giới đạt trên 2000 t/năm, tuy nhiên vẫn chưa đáp ứng được nhu cầu của thị trường (bảng 1.2). Trong số đó có 7 nước sản lượng trên 100 t/năm: Nam Phi trên 600 t/năm, Nga và Mỹ mỗi nước khoảng 300 t/năm, Australia 250 t/năm, Canada 200 t/năm, Braxin 150 t/năm, Trung Quốc 130 t/năm. Những nước có sản lượng 20-50 t/năm gồm: Papua

Tânghinê, Philipin, Colombia, Chi Lê, Gana; Sản lượng 5-20 t/năm gồm: Zimbabwe, Mêhicô, Ecuvado, Đôminic, Nhật, Pêru, Tây Ban Nha.

Bảng 1.1. Tình hình khai thác vàng của các nước, t

Châu và nước	Năm					
	1940	1945	1961	1966	1967	1968
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Châu Phi						
Nam Phi	438,5	380,0	713,5	960,5	949,7	969,4
Gana	27,6	17,0	25,9	21,3	23,7	23,0
Nam Rôđêdi	25,7	18,7	17,7	16,3	16,2	15,6
Công gô	17,3	10,8	7,2	4,8	4,8	5,3
Tandania	4,4	1,6	3,1	1,7	0,6	1,3
Các nước khác	12,5	4,2	3,2	3,2	3,2	2,0
Tổng	526,0	432,3	770,6	1007,8	998,20	1016,6
Châu Mỹ (Các nước phát triển)						
Canada	165,9	84,3	139,1	103,1	92,7	85,4
Hoa kỳ	151,3	28,5	48,2	56,0	49,1	47,6
Tổng	317,2	112,8	187,3	159,1	141,8	133,0
Châu Mỹ (Các nước đang phát triển)						
Côlômbia	19,7	15,8	12,5	3,7	8,0	7,6
Mêhicô	27,5	15,5	8,4	6,9	5,1	5,5
Nicaragoa	5,2	6,4	7,1	5,3	4,6	4,5
Braxin	8,2	6,6	3,7	6,5	6,2	6,2
Pêru	8,7	5,4	4,3	3,0	0,8	1,1
Chi Lê	11,6	5,0	1,7	2,4	2,4	2,4
Các nước khác	12,5	6,9	4,7	4,2	2,7	2,7
Tổng	93,4	61,6	42,4	37,8	29,8	30,0
Châu Úc						
Australia	51,5	21,7	33,5	28,5	24,9	24,8
Đảo Phigi	3,5	5,0	2,6	3,5	3,5	3,2

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
Các nơi khác	15,9	3,3	2,2	1,2	0,9	1,0
Tổng	70,5	30,0	38,3	33,2	29,3	29,0
Châu Á						
Philipin	35,5	0,4	13,2	14,1	15,2	15,6
Nhật	9,3	1,0	9,1	8,0	7,8	7,9
Ấn Độ	9,0	5,2	4,9	3,7	3,2	3,7
Hàn Quốc	3,0	0,3	2,6	1,9	2,0	1,9
Các nước khác	58,3	1,2	1,0	1,7	1,4	1,4
Tổng	115,1	8,1	30,8	29,4	29,6	30,5
Châu Âu						
Thụy Điển	6,2	2,7	2,7	3,7	3,7	3,1
Pháp	-	0,8	1,5	1,8	2,0	1,7
Các nước khác	2,3	5,2	1,7	1,2	1,2	1,2
Tổng	8,5	8,7	5,9	6,7	6,9	6,0
Tổng các nước	1130,7	653,5	1075,3	1273,2	1235,6	1245,1

Bảng 1.2. Sản lượng vàng và nhu cầu tiêu thụ vàng trên thế giới, t

Năm	Nguyên sinh	Tái sinh	Tổng	Nhu cầu
1980	958	360	1318	1500
1985	1373	400	1773	1800
1990	1667	560	2227	2400
1995	1745	720	2465	2850

Trong suốt quá trình lịch sử, loài người đã khai thác khoảng 116.000t vàng, trong đó Nam Phi khoảng 43.898 t, Liên bang Nga 16.679 t, Mỹ 5.750t, Australia 7.169 t, Braxin 2.482 t, Côlômbia 2.086 t, Trung Quốc hàng ngàn tấn v.v...

Trước đây vàng được khai thác chủ yếu từ quặng sa khoáng. Hiện nay quặng vàng sa khoáng hầu như đã cạn kiệt và nhường chỗ cho việc khai thác quặng vàng gốc. Tỷ lệ khai thác: quặng vàng gốc 80%, quặng vàng sa khoáng 2%, quặng đa kim chứa vàng 18%.

Trên thế giới vàng có ở nhiều nơi nhưng tập trung ở Nam Phi, Mỹ, Australia, Liên bang Nga, Canada. Trữ lượng vàng chắc chắn hiện nay (có thể lấy ra bằng công nghiệp) của các nước tư bản và các nước đang phát triển là 25,2 nghìn tấn.

trong đó (nghìn tấn): Nam Phi 18,7, Mỹ 2,6, Canada 0,8, Úc 0,5, các nước còn lại 2,6. Trữ lượng vàng dự báo là 62 nghìn tấn.

Ở nước ta có nhiều khu vực có triển vọng về vàng. Mỏ vàng tập trung chủ yếu ở Bồng Miêu, Trà Dương (Quảng Nam); Ngân Sơn, Pắc Lạng (Cao Bằng); Kim Bôi (Hòa Bình); Trà Nặng (Lâm Đồng); Hiếu Liêm, Vĩnh An (Đồng Nai). Các mỏ vàng (gốc và sa khoáng) nói chung bé, thường trên dưới 1 t vàng. Loại mỏ trên 5 t vàng chiếm 8,3 %, loại mỏ 4-5 t vàng chiếm 5,5 %. Ở một số mỏ hàm lượng vàng trung bình trong quặng đạt tới 10 g/t Au, có nơi đạt tới 23-24 g/t Au (Pắc Lạng).

Theo tài liệu đã được công bố trữ lượng vàng của nước ta đã phát hiện là 108,85 t, trữ lượng vàng dự báo 297,4 t. Sản lượng vàng khai thác hàng năm khoảng 1 t, bằng 0,065 % sản lượng vàng thế giới và 0,85 % sản lượng vàng của các nước châu Á.

1.3. TÍNH CHẤT CỦA VÀNG

1.3.1. Tính chất vật lý

Vàng là kim loại có tính mềm dẻo, có màu sắc đẹp - màu vàng. Vàng kết tinh ở dạng lập phương diện tâm với thông số mạng $a = 4,0704 \text{ \AA}$.

Các tính chất vật lý quan trọng của vàng như sau:

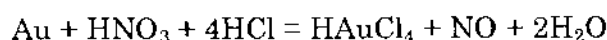
- Khối lượng nguyên tử	: 196,967
- Mật độ, g/cm ³	: 19,3
- Bán kính nguyên tử, \AA	: 1,44
- Bán kính ion, \AA	: 1,37 (Au ⁺)
- Nhiệt độ chảy, °C	: 1063
- Nhiệt độ sôi, °C	: 2947
- Nhiệt chảy, cal/g	: 15,5
- Nhiệt bay hơi, cal/g	: 415
- Tỷ nhiệt, cal/g. độ	: 0,0306
- Độ dẫn nhiệt 0 - 100°C cal/cm.độ.s	: 0,744
- Điện trở suất, ở 20°C, Ω cm	: $2,25 \cdot 10^{-6}$
- Modul đàn hồi, kG/mm ²	: 7900
- Giới hạn bền, kG/mm ²	: 14

- Độ giãn dài tương đối, %	: 30-50
- Độ cứng Brinen, kG/mm ²	: 18
- Độ cứng Mooc	: 2,5

1.3.2. Tính chất hóa học

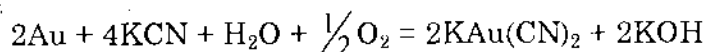
Vàng có hoạt tính hóa học yếu. Do có ái lực lớn đối với electron nên vàng thuộc loại kim loại trơ. Ngay ở nhiệt độ cao vàng cũng không phản ứng với oxi, hidro, nitơ và cacbon. Ở trong hợp chất hóa học vàng có hóa trị 1 và hóa trị 3. Hợp chất vàng không bền vững, dễ dàng bị hoàn nguyên thành kim loại.

Thế điện cực của vàng trong dung dịch nước, đối với phản ứng $\text{Au} = \text{Au}^+ + e$ có $\varphi_0 = 1,68 \text{ V}$, đối với phản ứng $\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3e$ có $\varphi_0 = 1,50 \text{ V}$. Vì vậy vàng không hòa tan trong các chất kiềm cũng như trong các axit như: sunfuric, nitric, clohidric, fluoric và các axit hữu cơ. Nhưng vàng có thể hòa tan trong hỗn hợp axit clohidric và nitric, sunfuric và nitric. Vàng hòa tan tốt nhất trong nước cường thủy:



Từ dung dịch vàng trong nước cường thủy sau khi cho bay hơi cẩn thận sẽ thu được tinh thể $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ có màu vàng.

Vàng cũng hòa tan trong dung dịch nước xianua (Na, K, Ca) khi thổi oxi (không khí) hoặc có mặt các chất oxi hóa khác.



Trong không khí vàng không bị oxi hóa mà chỉ có một màng mỏng oxi hấp phụ được phát hiện bởi các nghiên cứu quang học đặc biệt. Vàng oxit Au_2O và Au_2O_3 có thể thu được bằng cách nung các hidroxit tương ứng AuOH và $\text{Au}(\text{OH})_3$. Các hidroxit này được tạo thành bởi tác động của cacbonat kim loại kiềm hoặc magie hidroxit lên vàng clorua.

♦ **Vàng oxit Au_2O** - bột màu tím xám, phân hóa thành nguyên tố ở nhiệt độ lớn hơn 200°C .

♦ **Vàng oxit Au_2O_3** - bột màu nâu đen, dễ dàng bị hoàn nguyên trong dòng khí hidro hoặc cacbon oxit khi nung nhẹ. Khi cho tác động kiềm lên $\text{Au}(\text{OH})$ và $\text{Au}(\text{OH})_3$ sẽ tạo thành muối, trong đó vàng ở dạng anion.

♦ **Vàng fluorua**

- AuF_3 - bột màu vàng da cam, dễ dàng bị thủy phân trong dung dịch HF 40 %. Nhiệt độ phân hóa thành nguyên tố là 500°C . AuF_3 thu được khi nung AuBrF_6 tới 180°C , chất này thu được khi hòa tan vàng trong BrF_3 .

- AuF - ở trạng thái hơi, thu được khi phân hủy AuF₃.

♦ **Vàng clorua**

- AuCl₃ - tinh thể hình kim màu đỏ, mật độ 4,67; nhiệt độ chảy 288°C (dưới áp lực của khí clo); nhiệt tạo thành $\Delta H^\circ_{298} = -28,3$ kcal/mol. AuCl₃ thu được khi nung bột vàng tới 140-150°C trong môi trường khí clo.

- AuCl - bột màu trắng phớt vàng, thu được khi phân hủy AuCl₃ ở nhiệt độ 185 - 200°C. AuCl không tan trong nước, nhưng khi có nước nó sẽ phân ly thành Au và AuCl₃.

♦ **Vàng bromua**

- AuBr₃ - bột màu nâu sẫm, hòa tan trong nước và ête. Nhiệt tạo thành $\Delta H^\circ_{298} = -13,0$ kcal/mol. AuBr₃ thu được khi cho vàng mới kết tủa tác dụng với brom ở nhiệt độ phòng. Khi nung nóng AuBr₃ bị phân ly thành AuBr, rồi sau đó ra Au và Br. Khi xử lý AuBr₃ bằng nước brom có chứa KBr sẽ tạo thành kali bromaurat K[AuBr₄].

- AuBr - bột màu vàng xám, thu được khi nung AuBr₃ tới 140°C. Khi nung lên đến 270°C AuBr bị bay hơi, và nếu tiếp tục nung nóng thì nó sẽ phân ly ra Au và Br.

♦ **Vàng iodua**

- AuI₃ - bột màu xanh sẫm gần như đen, không hòa tan trong nước. AuI₃ thu được khi cho tác động KI lên dung dịch AuCl₃. Ở nhiệt độ thường AuI₃ bị phân hóa tạo thành AuI.

♦ **Phức vàng xianua**

Các phức vàng xianua K[Au(CN)₂], Na[Au(CN)₂], Ca[Au(CN)₂]₂ hòa tan tốt trong nước. Chúng có ý nghĩa thực tế lớn. Khi cho phân hủy phức vàng xianua, thí dụ Na[Au(CN)₂], bằng axit sẽ tạo thành vàng xianua hóa trị 1 AuCN - bột màu vàng chanh. Trong không khí khô và có ánh sáng AuCN không bị biến đổi nhưng chuyển sang màu xanh khi ẩm. AuCN không hòa tan trong nước, không bị phân hủy bởi đại đa số các axit ngay cả khi đun sôi. Vàng xianua hóa trị 3 Au(CN)₃.3H₂O và phức xuất xứ của nó, thí dụ K[Au(CN)₄].1,5H₂O không bền vững, dễ dàng phân hủy tạo thành vàng kim loại và không có ý nghĩa thực tế. Axit tương ứng H[Au(CN)₄].3H₂O có thể thu được khi cho tác động HCN lên dung dịch AuCl₃. Chất này ở dạng tinh thể không màu, hòa tan nhiều trong nước, trong rượu và ête. Khi nung nóng H[Au(CN)₄].3H₂O sẽ tạo thành vàng kim loại.

Ngoài ra còn có phức vàng rodanhin hóa trị 1 AuSCN . Phức này không hòa tan trong nước và các dung môi hữu cơ. AuSCN phân hủy ở 140°C và khi cho tác dụng với nước sẽ chuyển thành vàng rodanhin hóa trị 3 $\text{Au}(\text{SCN})_3$ bền vững hơn. Phức này tạo thành phức axit tương ứng $\text{H}[\text{Au}(\text{SCN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và các muối tương ứng.

♦ **Vàng sunfua**

- Au_2S - chất rắn màu nâu sẫm, không tan trong các dung dịch loãng HCl , H_2SO_4 , thực tế không tan trong nước. Nó hòa tan trong các dung dịch có tính oxi hóa mạnh như nước cường toan và nước clo. Nó cũng hòa tan trong các dung dịch xianua kim loại kiềm tạo thành các muối tương ứng và hòa tan trong dung dịch sunfua kim loại kiềm. Au_2S thu được do tương tác của dung dịch đậm đặc $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ với H_2S và HCl dư.

- Au_2S_2 được điều chế do tác dụng của H_2S với muối vàng hóa trị 3 ở nhiệt độ thường. Khi nung nóng Au_2S_2 sẽ phân ly ra Au và S .

- Au_2S_3 - bột màu đen, thu được nhờ tác dụng gián tiếp của $\text{Li}(\text{AuCl}_4)$ với H_2S ở 263°K .

♦ **Vàng telur** AuTe_2 - hợp chất tự nhiên chứa trong quặng vàng (khoáng vật calaverit).

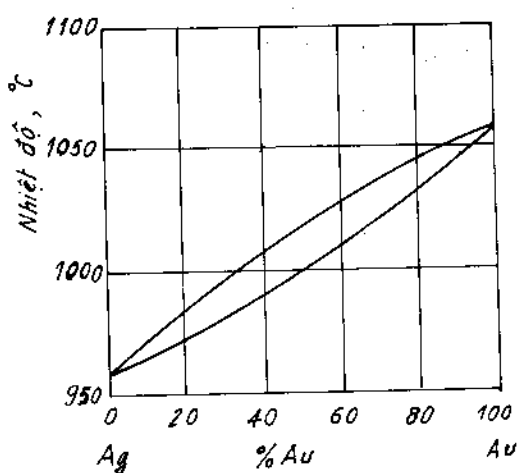
1.3.3. Các hệ hợp kim vàng

Vàng tạo thành hợp kim với nhiều kim loại. Trong số các hệ hợp kim có một số hệ hợp kim quan trọng như: vàng - bạc, vàng - đồng, vàng - kẽm, vàng - chì, vàng - telur và vàng - thủy ngân.

♦ **Hệ vàng - bạc**

Do sự gần giống nhau về thông số mạng nên vàng và bạc tạo thành hàng loạt dung dịch rắn liên tục (hình 1.1) loại 1. Nhiệt độ bắt đầu kết tinh tăng lên từ bạc tới vàng. Dung dịch rắn chứa 20-40 %/Ag có màu vàng xanh, chứa 50 %/Ag có màu vàng xám.

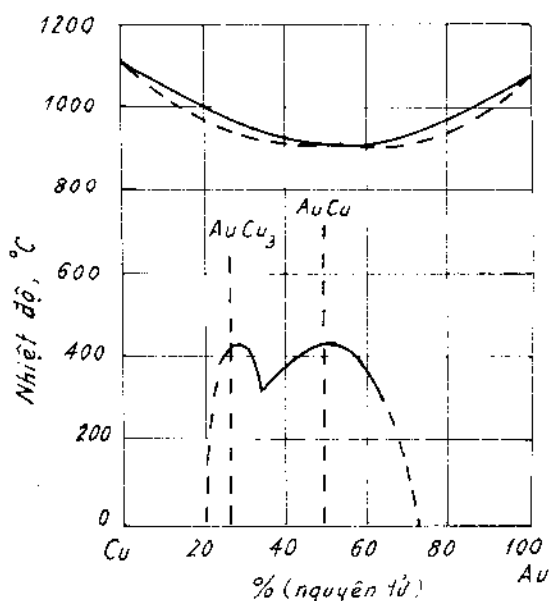
Hợp kim vàng - bạc mềm dễ gia công.



Hình 1.1. Hệ vàng - bạc.

• **Hệ vàng - đồng**

Vàng với đồng cho hàng loạt dung dịch rắn liên tục loại 3 (hình 1.2) với cực tiểu ở 884°C và 18 %Cu. Sau khi ủ lâu ở $500 - 670^{\circ}\text{C}$ dung dịch rắn bị biến pha tạo thành pha có điểm kỳ dị tại các điểm tương ứng với thành phần CuAu và Cu_3Au . Điều này có thể giả thiết rằng có sự chuyển hóa dung dịch rắn thành hợp chất hóa học (liên kim). Hợp kim vàng - đồng có màu vàng hơi đỏ. Ủ ở nhiệt độ bé hơn $425 - 450^{\circ}\text{C}$ cho hợp kim chứa liên kim AuCu cứng, giòn, nhưng nếu tôi thì trở nên mềm và có thể dát được. Hợp kim vàng - đồng cứng và đàn hồi, khó gia công hơn so với vàng. Trong thực tế người ta pha đồng vào vàng để tạo thành hợp kim đúc tiền và kim hoàn, vì hợp kim này làm tăng tính cơ học và giảm tính mài mòn. Nếu hàm lượng đồng trong hợp kim bé hơn 6,5% thì nó không chịu tác động của axit (sunfuric và nitric). Hợp kim chứa nhiều đồng sẽ bị hòa tan khi cho tác động axit nitric.



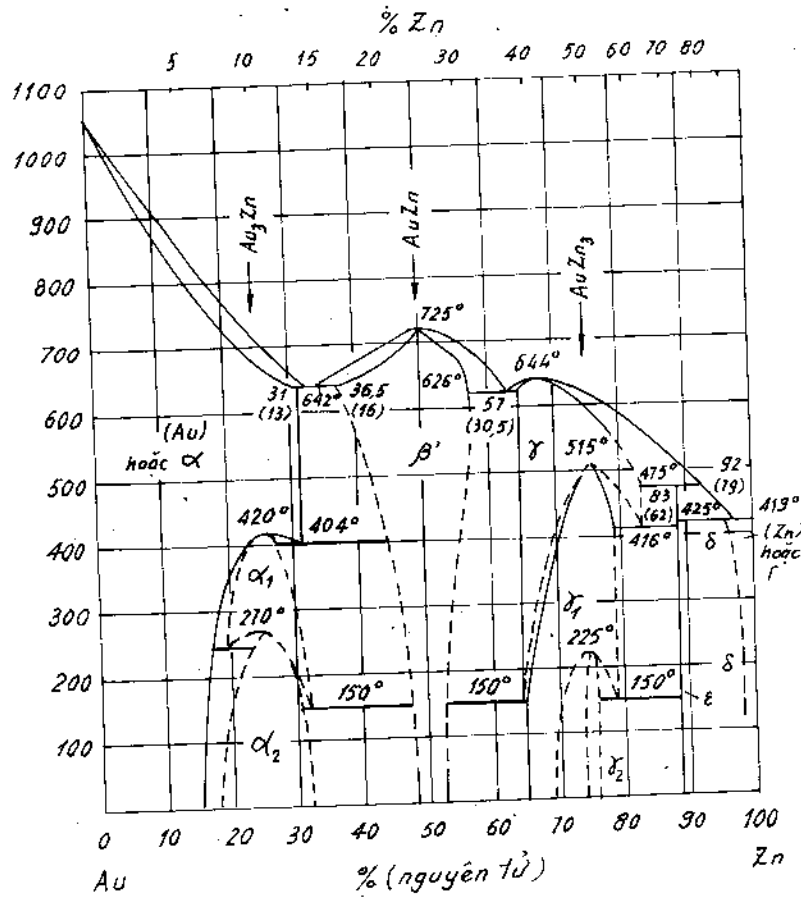
Hình 1.2. Hệ vàng - đồng.

• **Hệ vàng - kẽm**

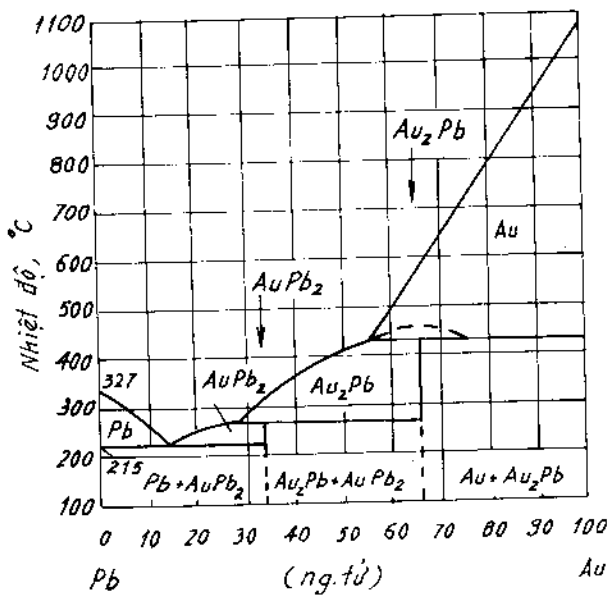
Vàng và kẽm tạo thành ba liên kim: Au_3Zn , AuZn và AuZn_3 (hình 1.3). Trong thực tế người ta dùng kẽm để thu hồi vàng từ chì thô dựa trên nguyên lý tạo thành các liên kim trên. Cụ thể là khi cho kẽm vào chì thô có chứa vàng sẽ tạo thành hợp chất liên kim khó chảy nổi lên trên bề mặt chì thô ở dạng bã. Từ bã đó người ta tiếp tục xử lý để thu hồi vàng.

• **Hệ vàng - chì**

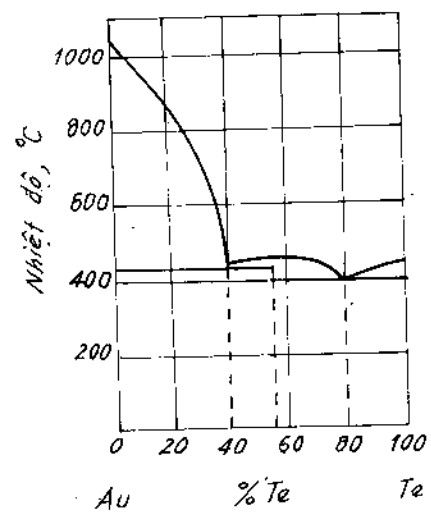
Vàng và chì tạo thành hai liên kim Au_2Pb và AuPb_2 , chảy và phân hóa tương ứng ở 418°C và 254°C . AuPb_2 và Pb tạo thành cùng tinh ứng với thành phần 15% Au với nhiệt độ chảy 215°C (hình 1.4). Ngay cả khi lượng tạp chất chì ở trong vàng bé cũng làm cho vàng giòn. Điều này được giải thích rằng chì dễ chảy, không hòa tan trong vàng và khi đông đặc sẽ nằm ở giữa các tinh thể vàng. Hợp kim vàng - chì được quan tâm với quan điểm thực tế dùng chì để hòa tan thu hồi vàng (phương pháp Cupen).



Hình 1.3. Hệ vàng - kẽm.



Hình 1.4. Hệ vàng - chì.



Hình 1.5. Hệ vàng - telur.

♦ **Hệ vàng - telur**

Vàng và telur tạo thành hợp chất liên kim AuTe_2 (hình 1.5). Độ hòa tan telur trong vàng rất bé. Chỉ 0,1%Te trong vàng cũng đã có ảnh hưởng xấu đến việc cán vàng vì pha AuTe_2 giòn. Hợp kim vàng - telur được các nhà luyện kim quan tâm vì AuTe_2 là hợp chất thiên nhiên duy nhất của vàng. Ngoài ra telur thường chứa trong hợp kim vàng bạc cần phải tinh luyện.

♦ **Hệ vàng - thủy ngân**

Giải đồ trạng thái (hình 4.1) hệ Au-Hg chỉ ra rằng vàng và thủy ngân tạo thành các hợp chất liên kim, và dung dịch rắn thủy ngân trong vàng.

Hệ vàng - thủy ngân có ý nghĩa khoa học và thực tế lớn. Phương pháp amangam dựa trên cơ sở dùng thủy ngân để hòa tách vàng từ quặng hoặc tinh quặng vàng.

1.4. CÔNG DỤNG CỦA VÀNG

Vàng có nhiều tính chất rất đặc biệt mà không một kim loại nào khác có được. Đó là kim loại có màu sắc đẹp, không bị oxi hóa và bền vững trong điều kiện thiên nhiên. Do tính chất mềm dẻo vàng dễ dát mỏng và kéo sợi nhất trong số các kim loại. Người ta có thể dát vàng thành lá mỏng tới 0,1 μm hoặc kéo thành sợi có đường kính bé hơn 1 μm (một gam vàng có thể kéo thành sợi dây dài 3 km). Vàng là kim loại có độ dẫn nhiệt và dẫn điện vào loại cao nhất cũng như có khả năng phản xạ rất lớn các loại tia sáng. Tuy vàng rất mềm dẻo nhưng khi pha thêm một lượng bé các kim loại khác như bạc, đồng, niken, platin v.v... sẽ thu được hợp kim vàng có độ cứng đáng kể.

Do có hấp dẫn về màu sắc và nhiều tính chất quý giá nêu trên nên vàng được dùng phổ biến làm đồ trang sức, mỹ nghệ và các chi tiết trong nhiều ngành công nghiệp như: điện kỹ thuật, điện tử, viễn thông, hàng không - vũ trụ và các kỹ thuật mới khác. Ngoài ra vàng còn được dùng trong công nghiệp răng và y học. Mặt khác do vàng rất quý, hiếm nên được xem là biểu tượng của giàu sang và quyền lực và được dùng làm chức năng bảo đảm cho tiền tệ của mọi quốc gia. Theo tài liệu thống kê, tỷ trọng các lĩnh vực sử dụng vàng hiện nay như sau:

- Trang sức và mỹ nghệ	: 40%
- Dự trữ chống lạm phát	: 30%
- Công nghiệp và y tế	: 30%

1.4.1. Trang sức (kim hoàn), mỹ nghệ

Do độ cứng của vàng thấp nên đa số các sản phẩm trang sức (kim hoàn) đều làm từ hợp kim cơ sở vàng. Dùng ở dạng hợp kim như vậy các sản phẩm vừa bảo đảm thẩm mỹ, có tính chống ăn mòn hóa học cao, vừa có độ bền cơ học lớn.

Chính vì lý do trên khi chế tạo các sản phẩm kim hoàn không nhất thiết phải trực tiếp từ vàng nguyên chất mà là các hợp kim vàng có thành phần vàng xác định. Cụ thể là trên thị trường thuộc lĩnh vực kim hoàn người ta phân ra nhiều loại vàng và dùng từ cara (K) để chỉ chất lượng. Với quy ước rằng vàng nguyên chất 1000‰ Au là vàng 24 cara. Trên cơ sở đó có các loại vàng sau:

Vàng loại 1 chứa 920‰ Au là Vàng 22 K

Vàng loại 2 chứa 840‰ Au là Vàng 20 K

Vàng loại 3 chứa 750‰ Au là Vàng 18 K

Vàng loại 4 chứa 583‰ Au là Vàng 14 K

Trong ngành kim hoàn, ngoài các tính chất cần thiết khác, màu sắc của sản phẩm hết sức quan trọng. Vấn đề này con người có thể tạo nên được bằng cách pha chế hợp kim vàng theo những thành phần khác nhau. Theo kinh nghiệm lâu đời màu sắc hợp kim vàng rất phong phú, bao gồm: đỏ, hồng, vàng, xanh, trắng tùy thuộc vào nguyên tố hợp kim. Cụ thể như sau.

Vàng đỏ là loại vàng có pha thêm đồng. Vàng hồng là vàng pha thêm đồng và bạc với tỷ lệ: 75% Au + 19% Cu, 6% Ag. Vàng vàng được chế tạo bằng cách pha thêm đồng và bạc với nhiều tỷ lệ khác nhau, song bắt buộc hàm lượng đồng và bạc phải tương đương, ví dụ loại 75% Au, 12,5% Cu, 12,5% Ag. Vàng xanh lục chứa 75% Au, 25% Ag. Vàng xanh nhạt chứa 70% Au, 30% Ag. Vàng xanh nước chứa 60% Au, 40% Ag. Vàng trắng có thể được chế tạo bằng cách pha thêm bạc, đồng, paladi với tỷ lệ bạc nhiều hơn so với đồng. Thông thường vàng trắng còn là hợp kim của vàng với đồng, niken, kẽm (bảng 1.3).

Trong ngành kim hoàn vật liệu dùng để hàn các phần của đồ trang sức có một vai trò quan trọng như bản thân vàng dùng làm đồ trang sức đó. Vật liệu hàn phải có các tính chất cơ học và màu sắc rất gần với hợp kim vàng được dùng, đặc biệt phải có nhiệt độ chảy thấp hơn. Như vậy vật liệu hàn chủ yếu là kim loại quý có pha thêm các kim loại thông thường với thành phần bé. Người ta thường dùng hợp kim hàn có thành phần như sau (%):

Au	Ag	Cu	Zn
33,3 - 66,7	15 - 31	15 - 28	3,4 - 7,7

Bảng 1.3. Thành phần hợp kim vàng trắng, %

Thứ tự	Loại	Au	Cu	Ni	Zn
1	10 K	41,7	30,8	15,2	12,3
2	10 K	41,7	32,8	17,1	8,4
3	14 K	58,3	22,2	10,8	8,7
4	14 K	58,3	23,5	12,2	6,0
5	18 K	75,0	2,2	17,3	5,5

Trong mỹ nghệ vàng được dùng ở dạng lá nguyên chất để chế tạo các tác phẩm nghệ thuật cũng như để phục chế bìa sách trong các thư viện Quốc gia. Đối với những trường hợp này dùng lá vàng mỏng cỡ 0,1 μm , mỗi cạnh khoảng 88 - 110 mm. Người ta đã tính ra rằng cứ 11844 lá vàng này chồng lên nhau chỉ cao tới 1 mm, và nếu đặt chúng cạnh nhau có thể bao phủ được một bề mặt 91.720 m².

Để làm đẹp cho các công trình kiến trúc như chùa chiền, thánh đường người ta cũng dùng vàng để dát lên mái và tường. Ví dụ ở Thái Lan, Miến Điện có tới hàng ngàn ngôi chùa dát vàng.

Ngoài ra vàng cũng còn được dùng để mạ lên các kim loại khác để tăng độ bền đẹp của các sản phẩm nghệ thuật và làm chất màu phủ lên đồ gốm, sứ.

1.4.2. Công nghiệp điện và điện tử

♦ Chế tạo tiếp điểm điện

Vàng dùng để sản xuất các tiếp điểm chịu được nhiệt độ cao, có khả năng vận hành tốt và sử dụng được lâu dài, công suất nhỏ và lực đóng bé. Tiếp điểm vàng thường có kích thước bé ở dạng khối hoặc lớp mạ điện (ví dụ mạ vàng lên trên tiếp điểm Ag-Pd).

So với các kim loại khác, vàng là kim loại tốt nhất để chế tạo tiếp điểm, vì nó hầu như không bị ăn mòn, không tạo thành màng bề mặt (do hiện tượng hấp phụ và xúc tác) chống lại dòng điện đi qua. Tuy nhiên tính chất cơ học của vàng yếu làm hạn chế việc sử dụng nó ở trạng thái nguyên chất. Pha thêm các kim loại khác như platin, paladi, bạc, đồng và đặc biệt niken và coban sẽ cải thiện rất rõ rệt các tính chất cơ học của vàng mà không làm giảm đáng kể độ chống ăn mòn cũng như không tạo nên màng bề mặt. Chính vì vậy tiếp điểm điện bằng vàng thường dùng ở dạng hợp kim vàng. Tất nhiên vì vàng và hợp kim của nó đắt tiền nên tiếp điểm loại này chỉ dùng trong các trường hợp có yêu cầu chất lượng cao như đã nêu trên.

Tiếp điểm bằng hợp kim vàng - bạc - platin

Người ta dùng hợp kim 69% Au, 25% Ag, 6% Pt để sản xuất tiếp điểm của role điện thoại.

Tiếp điểm bằng hợp kim vàng - platin hoặc vàng - paladi

Các hợp kim này thường dùng để chế tạo các tiếp điểm của các thiết bị kiểm tra, đo lường và điều khiển từ xa, tiếp điểm của role chính xác, role thời gian, tiếp điểm nhấp nháy cũng như tiếp điểm dùng trong môi trường ăn mòn.

Tiếp điểm bằng hợp kim vàng - đồng

Người ta thường dùng hợp kim 90% Au, 10% Cu để chế tạo tiếp điểm dương đối với tiếp điểm âm bằng platin - iridi.

Tiếp điểm bằng hợp kim vàng - niken

Hợp kim 95% Au, 5% Ni có độ cứng và độ bền lớn được dùng làm tiếp điểm trong môi trường hữu cơ dễ tạo thành polime.

Tiếp điểm bằng hợp kim vàng - coban

Các tính chất của hợp kim này có thể so sánh với hợp kim vàng - niken. Tuy nhiên nó còn có ưu điểm hơn về độ chống ăn mòn và cho tính chất cơ học tốt sau khi gia công nhiệt.

♦ Chế tạo ống điện tử

Các kim loại cấu thành ống điện tử làm việc trong môi trường ăn mòn, đặc biệt trong bán dẫn, cần có một lớp vàng bảo vệ phần kim loại bị lộ mặt. Lớp vàng này có thể bọc lên kim loại nền hoặc mạ điện với độ dày 2 μm .

Chỗ nối các ống điện tử được làm bằng hợp kim vàng - bạc, vàng - đồng để có tính trơ ở nhiệt độ cao. Ngoài ra vàng còn được mạ lên điện cực lưới của ống điện tử nhạy cảm khi nung để chống lại sự phát ra dao động của lưới.

♦ Chế tạo chất bán dẫn

Hợp kim bán dẫn Si - Au, chịu được nhiệt độ 370°C và hợp kim Ge - Au, chịu được nhiệt độ 365°C được dùng trong bóng bán dẫn, bảo đảm tính trơ ở nhiệt độ cao.

Để hàn các linh kiện trong thiết bị bán dẫn, ví dụ bộ chỉnh lưu có thỏi silic nhiều chỗ nối, người ta dùng hợp kim vàng - bo hoặc hợp kim 80% Au, 20% Sn và 4% hợp kim Ag - Ge. Đối với trường hợp này cần tiếp điểm có cùng một tính chất nhiệt như silic, đó là tấm tiếp điểm bằng molipden hoặc vonfram. Vật liệu hàn làm

từ các hợp kim vàng nêu trên bảo đảm tính thấm ướt tốt tạo nên sự dính bám tốt của molipden hoặc vonfram với thỏi silic ở nhiệt độ 300°C.

Các đầu ra của bóng bán dẫn hoặc thanh nối của phần đầu ra được làm bằng dây vàng. Các phần của bóng bán dẫn ở nơi bị ăn mòn cần có một lớp vàng mỏng để bảo vệ.

♦ **Chế tạo mạch in điện tử**

Các bộ phận trong mạch in điện tử (mạch in) như: dây dẫn, nền, đế bóng bán dẫn được làm bằng vàng. Các thanh nối cũng như các tiếp điểm role trong mạch in được bọc hoặc mạ vàng trên các nền bạc hoặc đồng thau. Việc sử dụng vàng như vậy bảo đảm tốt việc nối kết trong mạch in và cho phép làm việc ở nhiệt độ cao. Đặc biệt trong mạch in tiểu hình hóa cần có một hợp kim dẫn, được cố định tốt trên nền gốm hoặc thủy tinh. Trong trường hợp này nếu dùng bạc sẽ gặp khó khăn do lớp bạc dễ bị xê dịch do độ ẩm làm xuất hiện chênh lệch điện thế giữa hai vật dẫn gần nhau. Gần đây người ta dùng vàng hay bạch kim vì chúng không bị dịch chuyển trên mặt trơn nhẵn của nền sứ hoặc thủy tinh. Đó là vì vàng cũng như platin đều có thế điện cực lớn, không bị hòa tan anot như bạc. Hợp kim không dịch chuyển này thường có thành phần 80 - 85% Au, 5 - 19% Sn, 1 - 10% Ge, có nhiệt độ chảy 325°C.

♦ **Chế tạo điện thế kế**

Trong điện thế kế người ta dùng các dây điện trở bằng hợp kim vàng để bảo đảm có độ chống ăn mòn cao. Hợp kim thường dùng nhất có thành phần 45% Au, 45% Pd, 10% Fe, có điện trở 1100 Ω /cm. Công thức khác cũng được dùng trong công nghiệp chế tạo điện thế kế như hợp kim 10% Au, 10% Pt, 35% Pd, 14% Ag, 4% Cu, 1% Zn hoặc hợp kim 72,5% Au, 8,5% (Pt+Ag), 14% Cu, 1% Zn.

Con chạy của điện thế kế được chế tạo bằng hợp kim vàng - bạc - đồng mạ lên đồng thau.

♦ **Chế tạo cặp nhiệt**

Trong các thiết bị dùng để đo nhiệt độ cao (1000 - 3000°C) người ta dùng cặp nhiệt bằng hợp kim 14% Au, 55% Pd, 25 - 30% Pt với 3 - 5% Ir (hoặc W). Đối với nhiệt độ bé hơn 300°C thường dùng hợp kim vàng - coban - bạc. Để đo nhiệt độ rất thấp người ta dùng cặp nhiệt gồm một dây là hợp kim 98% Au, 2% Fe và dây kia là hợp kim 98% Au, 2% Mn.

1.4.3. Công nghiệp hàng không và vũ trụ

Hợp kim vàng dùng để hàn các chi tiết trong động cơ phản lực (mỗi máy bay phản lực dùng tới khoảng 8 kg vàng). Đầu đạn tên lửa được phủ một lớp vàng mỏng

20 - 200 μm để chống ma sát, chịu được nhiệt độ cao. Trong các con tàu du hành vũ trụ, vàng được phủ bên ngoài để chống các bức xạ mặt trời và phản xạ nhiệt tốt. Ngoài ra một số chi tiết trong con tàu vũ trụ cũng được làm bằng vàng và hợp kim của nó.

1.4.4. Công nghiệp hóa học

Vàng được sử dụng để tráng mạ các ống thép dùng để vận chuyển các dung dịch có tính ăn mòn hóa học mạnh (ví dụ hỗn hợp các muối; axit flohidric). Trong hóa dầu, hợp kim vàng với 3% Pd hoặc vàng với 20% Pd được dùng làm chất xúc tác. Trong hóa lý, người ta dùng đồng vị phóng xạ của vàng để nghiên cứu các quá trình hấp thụ hóa học hay vật lý, để xác định độ hòa tan của các hợp chất hóa học khác nhau. Trong bình điện phân dòng bé ≤ 1 A cực dương được làm bằng vàng.

1.4.5. Y học

Hợp kim vàng là vật liệu lý tưởng để chữa và thay thế răng. Nó có độ bền và không gây ra phản ứng đối với cơ thể con người. Vàng dùng trong lĩnh vực này cần bảo đảm độ sạch 99,5% Au. Các nguyên tố hợp kim (nhóm platin, Ag, Cu, Zn) cho thêm vào với mục đích tăng độ bền vững và cho những tính chất cần thiết để bảo đảm dùng được lâu dài và dễ gia công. Thành phần điển hình của hợp kim răng như sau: 79 - 92,5% Au, 3 - 12% Ag, 2 - 4,5% Cu, $\leq 0,5\%$ Pd, $\leq 0,5\%$ Pt, $\leq 0,5\%$ Zn. Để hàn răng người ta cũng dùng hợp kim vàng. Trường hợp này không yêu cầu có độ cứng lớn mà cần mềm dẻo và dính bám, vì vậy không pha thêm các nguyên tố nhóm bạch kim mà chỉ hợp kim hóa với bạc và kim loại nặng. Thành phần hợp kim hàn răng thông dụng: 45% Au, 30 - 35% Ag, 15 - 20% Cu, 2 - 3% Sn, 2 - 4% Zn.

Ngoài việc sử dụng vàng để chữa và thay thế răng người ta đã điều chế một số dược phẩm chứa muối vàng để chữa một số bệnh như lao phổi. Đặc biệt người ta đã dùng đồng vị phóng xạ vàng để phát hiện và điều trị bệnh ung thư (đồng vị Au^{198}). Ngoài ra gần đây ở một số nơi đang nghiên cứu điều chế thuốc chữa ung thư bằng các hợp chất có chứa vàng.

1.4.6. Các lĩnh vực khác

Vàng còn được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác như: vật lý hạt nhân, vật liệu học, khảo cổ, máy chính xác v.v...

Trong ngành vật lý hạt nhân, vàng được dùng để chiếm các neutron chậm trong các phản ứng hạt nhân. Nhờ đồng vị phóng xạ của vàng, người ta có thể nghiên cứu các quá trình khuếch tán trong kim loại và hợp kim trong ngành vật

liệu học. Trong khoa học khảo cổ, nhờ các đồng vị phóng xạ của vàng cho phép xác định được niên đại của các cổ vật mà không phải phá hủy chúng. Các đĩa hát điện có độ chính xác cao được làm bằng đồng thau bọc một lớp vàng 2 - 5 μm .

Nhờ có độ dẫn điện cao và ổn định vàng được dùng trên các bề mặt cộng hưởng của rada tần số cao.

1.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP LUYỆN VÀNG

Cho đến nay có hai phương pháp luyện vàng chủ yếu: phương pháp amangam và phương pháp xianua.

Các phương pháp này dùng để luyện các loại quặng vàng thông thường và phổ biến, bao gồm quặng vàng sa khoáng và quặng vàng gốc thạch anh.

Đối với các loại quặng vàng khó thu hồi như quặng vàng gốc thạch anh - sunfua, quặng vàng gốc sunfua, quặng vàng gốc đa kim, đều cần phải xử lý bằng các phương pháp đặc biệt, để trực tiếp thu được vàng hoặc tạo điều kiện thuận lợi cho việc tiếp tục luyện bằng phương pháp xianua.

Chương 2

NGUYÊN LIỆU LUYỆN VÀNG

Nguyên liệu luyện vàng gồm hai loại: quặng vàng và các sản phẩm phụ, các phế liệu chứa vàng. Trong đó quặng vàng là nguyên liệu chủ yếu.

2.1. QUẶNG VÀNG

Quặng vàng là hỗn hợp đất đá có chứa khoáng vật vàng với hàm lượng vàng mà với các điều kiện về khoa học, kỹ thuật và công nghệ hiện nay có thể xử lý một cách có hiệu quả kinh tế. Hàm lượng vàng trong quặng dao động trong một phạm vi lớn: từ nhỏ hơn 1g/t đến hàng trăm g/t. Trong vỏ quả đất hàm lượng vàng tính theo trị số Klark là $1 \cdot 10^{-7}\%$. Vàng là một trong những nguyên tố hiếm nhất. Vàng trong vỏ quả đất tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau: kim loại tự do, hợp kim, hợp chất hóa học. Từng dạng tồn tại này có tính chất vật lý, hóa học, cấu trúc riêng gọi là khoáng vật vàng. Cho đến nay người ta đã phát hiện được trên hai mươi khoáng vật chứa vàng.

2.1.1. Khoáng vật vàng

Các khoáng vật chứa vàng được chia thành các loại: vàng tự sinh, vàng hợp kim, khoáng sunfua, khoáng oxit, khoáng halogenhóa. Tên gọi, cấu trúc tinh thể, công thức hóa học, thành phần và tính chất vật lý của các khoáng vật vàng chủ yếu được thống kê trong bảng 2.1.

Trong thiên nhiên vàng phần lớn tồn tại dưới dạng tự sinh, nhưng người ta thường không tìm được vàng tự sinh ở dạng tự do nguyên chất hóa học. Vàng tự sinh thường xuyên nằm trong dung dịch đặc của vàng với bạc hay với một hay một số kim loại khác như đồng, paladi, tellua, platin v.v... Nổi bật nhất là vàng tự sinh chứa 60 ÷ 98% vàng, ngoài ra là bạc và nhiều kim loại khác.

Khoáng vàng hợp kim như electrum (hợp kim của vàng, bạc và một ít Pd, Cu, Se); Custilit, vàng amangam có chứa tới 40% vàng. Khoáng aucuprit (chứa $53 \div 56\%$ Au và $44 \div 46\%$ Cu), tetraaurecuprit, cuproaurit.v.v... Đặc biệt vàng thường kết hợp với tellua tạo thành một loạt khoáng vật nổi tiếng là sylvalit, calaverit, petzit, boocđanovit, crenerit, montreit... chứa vàng từ $24 \div 60\%$.

Khoáng vật vàng sunfua: thường không gặp các khoáng thuần khiết sunfua vàng mà là khoáng sunfua cộng kết cùng với nhiều kim loại khác nhất là vàng với bạc, vàng bạc với selen, chì đồng.v.v. Trong đó quan trọng nhất là pêt rôpxcail [Au, Ag, (Se, S)]; itenbogactit (Ag_3AuS_2), nagyagit, pengirit, chứa vàng từ $8 \div 60\%$.

Khoáng vật vàng oxyt thường rất ít gặp. Các khoáng này tạo thành do sự phong hóa của các khoáng sunfua. Có 2 loại khoáng oxyt điển hình là: bilibinatit ($\text{Au}_3 \text{Cu}_2 \text{Pb}_2 \text{TeO}_2$) và bexmecnovit ($\text{Au}_7 \text{Cu}_2 \text{Pb TeO}_2$) chứa vàng $40 \div 88\%$.

2.1.2. Các loại quặng vàng

Có thể chia quặng vàng thành hai loại: quặng vàng gốc và quặng vàng sa khoáng.

A. Quặng vàng gốc

Là quặng vàng nguyên sinh gồm các hạt vàng tự sinh phân bố dưới dạng riêng biệt hoặc xâm tán trong các đá cùng với các khoáng khác như thạch anh và các khoáng sunfua.

Dựa vào cấu trúc và tính chất khác nhau quặng vàng gốc được chia làm hai loại: quặng vàng gốc thực thụ và quặng vàng gốc phức hợp đa kim.

♦ Quặng vàng gốc thực thụ gồm các loại sau

- Quặng vàng thạch anh, quặng vàng thạch anh - sunfua:

Trong quặng này vàng ở dạng tự sinh tự do nằm trong thạch anh, một phần nằm trong sunfua phân bố không đều.

- Quặng vàng - pirit:

Trong quặng này vàng gắn chặt với các khoáng sunfua kim loại như pyrit, cancopyrit, asenôpyrit, pyrôtyl, sphalerit, galenit.

- Quặng vàng - bạc:

Quặng này chứa vàng nhiễm bạc cao hoặc bạc nhiễm vàng và nhiều khoáng vật riêng của bạc (dạng sunfua, muối sunfit) điển hình là telluarit.

♦ **Quặng vàng gốc phức hợp đa kim**

Loại quặng có cấu tạo phức tạp, cộng sinh với nhiều quặng sunfua khác hoặc xâm tán trong các quặng này tạo thành các quặng vàng phức hợp đa kim rất khó xử lý. Một số quặng điển hình như sau:

Bảng 2.1. Các khoáng vật vàng

Số thứ tự	Tên và công thức hóa học	Thành phần hóa học % trọng lượng	Hệ tinh thể, nhóm không gian, thông số mạng, vạch đặc trưng	Tính chất vật lý	
				Khối lượng riêng g/cm ³	Độ cứng Moosơ
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Khoáng vàng tự sinh và vàng hợp kim					
1	Vàng tự sinh, vàng hợp kim	Au 16 ÷ 98, Ag 2 ÷ 30, Pd 6,5, Bi, Pt, Cu, Fe, Ti, Mn 1 ÷ 3	Lập phương, Fm 3m 4,07 : 4 2,35 ÷ 1,23 ÷ 3,02 ÷ 0,9 ÷ 0,78	15,6 ÷ 18,3	2 ÷ 3 dẻo
2	Electrum AuAg	Au 37 ÷ 63, Ag 36 ÷ 69	Lập phương	12,5 ÷ 15,6	2 ÷ 3 dẻo
3	Hợp kim vàng - bạc	Pd đến 8, Co 0,5 ÷ 2, Se 1,2 ÷ 1,4			
3	Custelit và hợp kim bạc cao	Ag 61,8 ÷ 80, Au 20 ÷ 35,6 36 đến 15,4; Cu đến 2,7 Hg đến 2,7; Pb tới 1	Lập phương, 4,08	11,3 ÷ 13,1	2 ÷ 2,5
4	Vàng amangam	Au 40, Hg 60	Lục giác	15,5	-
5	Vàng bạc amangam Au ₅ Ag ₁₀ Hg	Au đến 90, Ag đến 95 Hg 1 ÷ 35; Cu 1	Lập phương, 4,08 2,36 ÷ 2,03 ÷ 1,44 ÷ 1,23 ÷ 1,18	-	-
6	Auricuprit AuCu ₃	Au 53 ÷ 56, Cu ÷ 46	Lập phương Fm 3m 3,75 2,17 ÷ 1,87 ÷ 1,33 ÷ 1,13 ÷ 1,08	-	2 ÷ 3 dẻo

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
7	Tetraaueuprit	Au 69,8 ÷ 72, Cu 21,6 ÷ 28,1	Lập phương 3,88	-	-
	AuCu	Ag 0,5 ÷ 0,8	$2,24 \div 1,44 \div 1,37 \div 1,1$		
8	Cuproaurit	Au 82,85, Cu 9 ÷ 25,	Hệ thoi, Pm.m.m	-	-
	Paladi	Pb 6,1 ÷ 6,5, Pt 5,1	$3,88 \div 2,88 \div 3,84$		
	(Cu, Pd) ₈ Au ₂		$2,23 \div 1,84 \div 1,92 \div 1,37$		
9	Aurostibit	Au 41,3 ÷ 50,59,	Lập phương: Pa 3, 6,66	9,9	3 ÷ 4 giờ
	AuSb ₂	Sb 48,1 ÷ 59,8	$3,33 \div 2,97 \div 2,34 -$ $2,00 \div 1,21$		
10	Mandônit	Au 65,9, Bi 34,1	Lập phương,	15,46	1,5 ÷ 2 giờ
	Au ₂ Bi		Fd.3m, 7,97, 8 $2,82 \div 2,41 \div 2,3 \div 2,54$ 1,41		
11	Boocđanôvit	Au 57,1 ÷ 63,2; Ag 1,7 ÷ 3,4	Giả lập phương; Fm 3m 4,09	-	-
	Au ₈ PbCuTe	Cu 4,1 ÷ 15,1; Pb 10,7 ÷ 14,4, Te 9	$2,39 \div 2,05 \div 1,45 \div 1,23$ ÷ 1,18		
12	Calavêlit	Au 37,8 ÷ 44,3; Te 52,7 ÷ 58,1 Ag đến 2,2	Đơn tà, C 2/m; 7,19 ÷ 4,4 ÷ 5,08 $3,01 \div 2,2 \div 2,1 \div 1,2 \div$ 0,89	9,1 ÷ 9,4	2,5 ÷ 3 giờ
13	Costôvit	Au 25 ÷ 27,4; Cu 9 ÷ 4,8 Te 84 ÷ 68	Hệ thoi, 16,5; 8,84; 4,42 $3,04 \div 2,94 \div 2,1 \div 2,05$	-	2 ÷ 2,5
14	Crinêrit	Au 30,7 ÷ 43,9; Ag 1,5 ÷ 6,7 Te 56 ÷ 62	Hệ thoi, Pma 2; 16,54; 8,82; 4,48; 8 $3,03 \div 2,94 \div 2,23 \div 2,11$ ÷ 1,32	8,6	2,5 giờ
15	Mônbrêrit	Au 37,9 ÷ 47,7; Ag tới 2,1 Te 47 ÷ 57,8	Tam tà, Pl; 12,10 ÷ 13,46 ÷ 14,8 $4,48 \div 2,96 \div 2,92 \div 2,08$ ÷ 1,72	-	-
16	Sylvalit	Ag 24 ÷ 24,8; Au 9,1 ÷ 15 Te 60 ÷ 64	Đơn tà 82/C 14,62 4,49; 8,96; 1	8,1 ÷ 8,2	1,5 ÷ 2 giờ
17	Petzit	Ag 36,8 ÷ 43,4; Au 21,6 ÷ 27,4 Te 21,3 ÷ 34,4	Lập phương, 14,32; 4,32; 10,38; 8 $2,77 \div 2,45 \div 2,23 \div 2,12$ ÷ 2,04	-	

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
18	Fisixerit Ag_3AuSe_2	Ag 47,5 ÷ 52,8; Au 24,5 ÷ 28,4; Se 12,8 ÷ 24,9; S tới 7,8, Cu tới 4	Lập phương; /4; 32 1,47; 8 $\frac{2,66}{\div 2,23 \div 2,04 \div 2,04}$ $\div 1,82 \div 1,27$	-	-
Khoáng vàng sunfua và ôxit					
19	Pêtropxcait Au, Ag(Se, S)	Au 55,9 ÷ 60,5; Ag 29,8 ÷ 33,3; S 9,1 ÷ 9,7; Se 1 ÷ 1,8	Đơn tà, 02/mm, 4,94 6,67; 7,22; 4 $\frac{2,77}{\div 2,63 \div 2,39 \div 2,25}$ $\div 1,47$	-	-
20	Itenbogacit Ag_3AuS_2	Ag 53,2 ÷ 57,1; Au 27,3 ÷ 35,3; S 10,3 ÷ 12,4; Cu tới 3,6	Bốn mặt; P_4 ; 9,76 ÷ 9,78; 4,33 ÷ 2,51; $\frac{2,71}{\div 2,6 \div 2,12}$	-	-
21	Nagyagit $\text{Pb}_7\text{Au}(\text{Te}, \text{Sb})_5\text{S}_6$	Au 8; Pb 56; Sb 11; Te 8, S 16	Bốn mặt, P_4 ; 4,15 ÷ 3,021 $\frac{3,02}{\div 2,82 \div 2,44 \div 2,07}$ $\div 1,51$	7,2 ÷ 7,5	1 ÷ 1,2
22	Pengynit $(\text{Ag}, \text{Cu})_4$ $\text{Au}(\text{S}, \text{Se})_4$	Ag 50,7 ÷ 52,3; Au 24,5 ÷ 25,4; Au 24,5 ÷ 25,4; Cu 3 ÷ 4; Se 12,8 ÷ 14,1	Khối sáu mặt; PC_{322} ; 13,22 ÷ 16,98; 18 $\frac{3,38}{\div 2,59 \div 2,14 \div 1,69}$ $\div 1,34$	-	-
23	Bilibinxkit $\text{Au}_3\text{Cu}_2\text{Pb}_2$ TeO_2	Au 40 ÷ 66,2; Ag 0,6 ÷ 3; Cu 7,1 ÷ 11,8; Pb 0 ÷ 22; Te 14,1 ÷ 22,9; Se 0 ÷ 1,3; O_2 3,5 ÷ 5,6	Giả lập phương Fm 3m 4,08 ÷ 3,06 ÷ $\frac{2,37}{\div 2,05 \div 1,45 \div 1,23}$	-	-
24	Bezecnôvit $\text{Au}_7\text{Cu}_2 - \text{PbTeO}_2$	Au 68 ÷ 88 Ag 3,2 ÷ 5,6; Cu 0,5 ÷ 7,8 Pb đến 11,6 Te 4,8 ÷ 7,5	Hệ thoi; 24,21 ÷ 4,02 ÷ 16,24 $\frac{3,3}{\div 2,61 \div 2,31 \div 1,74}$ $\div 1,14$	-	-

1. Quặng vàng antimoan

Quặng này chứa từ $1,5 \div 2\text{g}$ vàng/tấn trở lên, và từ $2 \div 15\%$ antimoan, thường quặng này còn chứa pyrit hoặc asenôpyrit. Quặng này còn được chia làm ba loại:

- Loại quặng trong đó vàng là chính, antimoan ít và coi như chất tạp. Xử lý quặng này không nhất thiết phải thu hồi antimoan. Thường mang thiêu oxy hóa + clorua hóa quặng ở nhiệt độ $500 \div 700^\circ\text{C}$ với lượng muối ăn tăng theo hàm lượng antimoan, sau đó đem xianua hóa để thu hồi vàng.

- Loại quặng chứa antimoan đáng kể và cần thu hồi, khi xử lý quặng này cần tuyển nổi tổng hợp và tuyển tách để được tinh quặng antimoan sạch và tinh quặng vàng.

- Loại quặng tổng hợp antimoan, bạc, vàng và kim loại có giá trị khác, trong đó antimoan là chính dưới dạng antimônit và chứa vàng dưới dạng đồng hình. Phần lớn vàng liên kết với pyrit, acsenôpyrit. Hàm lượng vàng khoảng $1 \div 2\text{g/tấn}$, bạc $20 \div 50\text{g/tấn}$.

Khi xử lý quặng này có thể tuyển trọng lực để tách khoáng sêlênit (vônfram) sau đó nghiền mịn rồi tuyển nổi sẽ tách được tinh quặng antimoan và tinh quặng vàng. Hoặc có thể xử lý bằng cách tuyển nổi tổng hợp rồi thiêu tinh quặng antimoan để bốc hơi antimoan, asen sau đó xianua hóa để thu hồi vàng.

2. Quặng vàng - đồng; vàng - đồng - pyrit

Nếu là quặng sunfua hoàn toàn dưới dạng pyrit và cancopyrit thì tương đối dễ xử lý, chỉ cần tuyển nổi. Nếu là quặng oxyt như crizôcôn, azurit, malakhit, ataconit và limonit thì rất khó xử lý. Thông thường phải hòa tan đồng bằng axit sunfuric hay nước amôn, sau đó mới tiến hành xianua hóa thu hồi vàng. Nếu là quặng lẫn vừa oxyt vừa sunfua thì nên hòa tan bằng nước hoặc axit để loại trừ đồng sunfua hay oxyt và các chất dễ tan khác, sau đó tiến hành tuyển nổi, hoặc xianua hóa bã hòa tan để thu hồi vàng.

3. Quặng vàng pyrit - asenôpyrit

Với quặng nghèo cần qua tuyển nổi để được tinh quặng có phẩm vị cao, sau đó đem thiêu oxy hóa biến pyrit và asenôpyrit thành hematit và oxy asen, SO_2 bay hơi sau đó tiến hành xianua hóa để thu hồi vàng. Với quặng phức tạp phải thiêu nhiều đoạn và rửa quặng sau đó xianua hóa mới đạt tỷ lệ thu hồi vàng cao. Tốt nhất là thiêu oxy hóa và clorua hóa rồi xianua hóa mới đạt tỷ lệ thu hồi vàng cao. Suất thực thu vàng cao nhất có thể đạt $94 \div 95\%$.

4. Quặng vàng sắt và mangan

Trong quặng vàng sắt oxyt, vàng thường nằm dưới dạng liên kết với oxyt sắt ngậm nước (limônit), với loại này tiến hành sấy mất nước ở $200 \div 300^{\circ}\text{C}$ sau đó xianua hóa.

Quặng vàng - bạc - mangan, vàng và bạc ở dạng liên kết chặt với oxyt mangan (MnO_2) là loại có cấu trúc rất bền chắc. Muốn xử lý xianua tốt phải phá vỡ tổ chức MnO_2 bên thành loại oxyt hóa trị thấp MnO bằng cách thiên hoàn nguyên. Nếu có chứa bạc cao phải thiêu clorua hóa trước, sau đó xianua hóa sẽ tăng hiệu suất thu hồi vàng và bạc.

Có thể xử lý quặng này bằng khí sunfuro và hòa tan. Dung dịch đem trung hòa bằng sữa vôi sẽ được hydroxyt mangan và hydroxyt sắt, sau đó đem xianua hóa thu vàng bạc.

5. Quặng vàng có than (graphit)

Loại quặng này chiếm khoảng 2% trữ lượng vàng trong thiên nhiên, xử lý loại quặng này rất phức tạp. Nếu xianua hóa trực tiếp thì suất thu hồi vàng rất thấp (do than là chất khử, vàng bị khử sẽ bám ngay trên hạt than gây thất thoát lớn). Biện pháp tốt nhất là vô hiệu hóa than trong quặng bằng cách cho thêm phụ gia để ngăn vàng bị hoàn nguyên và hấp phụ lên hạt than khi xianua hóa. Các chất phụ gia thường dùng là dầu hỏa, dầu tuyển nổi hoặc axit crêzôic.

6. Quặng vàng - bạc - đa kim

Trong quặng này ngoài vàng bạc có các kim loại: đồng, chì, kẽm, asen, vonfram molipden, bismut, tuômalin. Vàng phân bố trong quặng ở các dạng khác nhau trong pyrit, asenôpyrit, canôpirit ... Bạc phân bố nhiều trong galenit dưới dạng tạp chất cơ học hay phân tán mịn trong quặng hoặc ở dạng dung dịch đặc.

Khi xử lý quặng này cần thiết phải thu hồi các kim loại có ích triệt để. Nếu vàng tồn tại với cỡ hạt lớn thì cần tuyển trọng lực sau đó tuyển nổi hoặc xianua hóa nhằm tách kim loại có ích và tận thu vàng.

Nếu vàng bạc rất mịn xâm tán trong quặng đa kim thì phải tuyển tách từng loại quặng kim loại riêng sau đó thu hồi vàng trong phần tinh quặng canôpyrit, galenit, pyrit...

B. Quặng vàng sa khoáng

Là loại quặng thứ sinh, được tạo thành do sự tác động của thiên nhiên làm phong hóa, biến chất quặng vàng gốc. Trong quặng này các hạt vàng thường nằm lẫn với cát và đất sét. Quặng vàng sa khoáng được chia thành các hệ sau:

1. Sa khoáng eluvi

Các đới mạch hoặc các mạch nhiệt dịch bị phong hóa hủy hoại, vàng được giải phóng và tích tụ lại ngay tại vùng lộ quặng gốc. Trong quặng này hàm lượng vàng không cao.

2. Sa khoáng dêluvi

Sau khi bị phong hóa và tách khỏi đá mẹ, vàng bị cuốn trôi tích đọng lại ở các vườn đồi, hàm lượng vàng thay đổi không nhiều. Các hạt vàng thường có kích thước lớn, có hạt khá lớn ít bị mài mòn.

3. Sa khoáng proluvi

Các dòng lũ cuốn trôi, vận chuyển các hạt vàng đến lắng đọng ở các thung lũng, các nhánh suối thượng nguồn, hoặc nằm ở phần lót đáy trầm tích proluvi. Nói chung hàm lượng vàng không đều, thân quặng không ổn định, quy mô mỏ thường nhỏ.

4. Sa khoáng hỗn hợp

Gồm hỗn hợp các khoáng eluvi - dêluvi; prôluvi - aluvi... thường hàm lượng vàng không đều và không cao, quy mô mỏ nhỏ.

5. Sa khoáng karst

Sa khoáng này phân bố rải rác trong các đá vôi. Quặng thường tập trung thành ổ nằm trong lớp sét vàng phía trên bề mặt địa hình lồi lõm của thung lũng. Hàm lượng vàng không đồng đều.

6. Sa khoáng aluvi

Thường tập trung trong các trầm tích ở những bậc thềm có độ cao khác nhau và các trầm tích của các lòng sông lòng suối. Vàng được dòng chảy, nguồn lũ cuốn tích tụ lại trong các trầm tích aluvi cùng cuội, cát, sét tạo thành những sa khoáng tương đối ổn định về hàm lượng cũng như chiều dày thân quặng.

2.1.3. Dạng tồn tại của vàng trong quặng

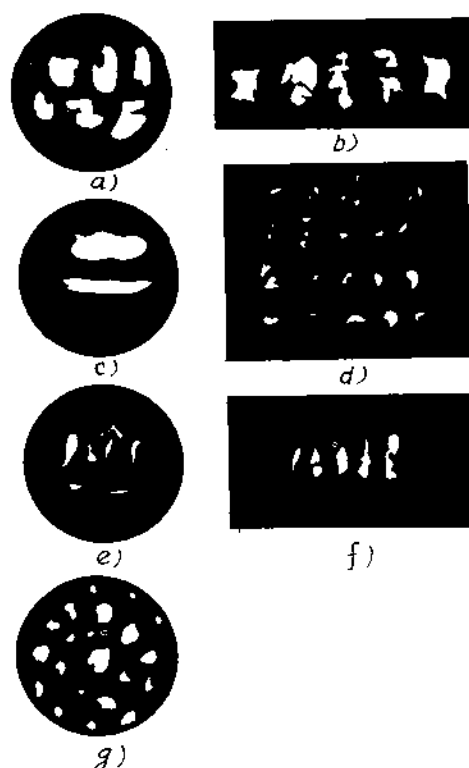
Khoáng vật vàng trong quặng gốc và quặng sa khoáng phần lớn ở dạng tự sinh. Vàng tự sinh nằm trong quặng dưới nhiều hình dạng khác nhau, trên hình 2.1 ta thấy 2.1. a dạng mảnh, 2.1.b nhánh cây, 2.1.c gân, 2.1.e sợi, 2.1.d vảy, 2.1.g cục, 2.1.f móc câu, v.v... Kích thước của chúng từ siêu mịn (bé hơn micromet), đến cục, tảng lớn (lớn nhất là cục vàng tìm thấy ở Australia năm 1872 nặng 214,32 kg).

Tùy theo công nghệ xử lý người ta chia ra ba loại hạt vàng khác nhau:

+ Vàng hạt lớn có kích thước lớn hơn 70 micromet. Khi gia công quặng đập, nghiền chúng dễ bị tách rời ra khỏi đá quặng, dễ tuyển tách bằng trọng lực; nhưng khó tuyển tách bằng tuyển nổi và rất chậm tan khi xử lý bằng xianua.

+ Vàng hạt nhỏ kích thước từ 1 đến 70 micromet. Khi nghiền những hạt này có thể bị tách riêng ra nhưng cũng có hạt gắn với đất đá và khoáng khác. Loại hạt tách riêng ra dễ tuyển tách bằng trọng lực, tuyển nổi, amangan hay xianua hóa. Loại gắn với đá và khoáng khác dễ tan trong xianua, khi tuyển nổi với thuốc tuyển phù hợp có thể tách ra. Loại vàng gắn kết này mất mát lớn khi tuyển tách.

+ Vàng hạt mịn kích thước dưới 1 micromet, siêu mịn dưới 0,1 micromet. Loại này vi tán trong đất đá và khoáng tạp, khi nghiền không tách ra được những hạt riêng rẽ. Phần lớn chúng nằm trong các khoáng pyrit, asenôpyrit, có thể dùng tuyển nổi hay tuyển trọng lực để tuyển tách quặng sunfua chứa vàng. Với một số quặng không phải quặng sunfua mà vàng xâm tán mịn như quặng hydroxit sắt hay cacbonat cần phải nghiền siêu mịn rồi xử lý bằng xianua. Với vàng xâm tán trong thạch anh thì cần thu hồi bằng hỏa luyện. Vàng xâm tán trong các khoáng sunfua khác thu được bằng tuyển nổi hay tuyển trọng lực, muốn thu hồi chúng phải qua quá trình thiêu oxyhóa, oxyhóa - clorua hóa rồi xianua hóa, hoặc xử lý bằng vi sinh vật hoặc áp suất cao.



Hình 2.1. Hình dáng các hạt vàng.

2.2. NGUYÊN LIỆU CHỨA VÀNG KHÁC

Các nguyên liệu chứa vàng khác là các bán sản phẩm của các quá trình sản xuất các kim loại màu khác, các loại phế liệu có chứa vàng. Đáng kể nhất là những nguyên liệu sau đây:

2.2.1. Bã pyrit

Trong quặng pyrit (FeS_2) thường xuyên chứa một số kim loại có ích như đồng, vàng, bạc ($2 \div 5 \text{ g vàng/tấn}$; $10 \div 50 \text{ g bạc/tấn}$; $0,5 \div 1\% \text{ Cu}$). Sau khi thiêu quặng

pyrit để sản xuất axit sunfuric ta thu được sản phẩm thiên dạng rắn là bã pyrit. Dùng phương pháp xianua hóa thông thường để xử lý bã pyrit người ta có thể thu hồi đến 80% vàng, 90% bạc và 70% đồng có trong bã. Với khối lượng pyrit hàng năm được xử lý từ trăm ngàn đến hàng triệu tấn ta thấy rõ bã pyrit được coi là một nguyên liệu có giá trị để thu vàng. Ngoài ra nguyên liệu bã pyrit còn có ưu điểm là không tốn kém khai thác, đập nghiền, tuyển và vận chuyển.

2.2.2. Bã hòa tan quá trình thủy luyện kẽm từ quặng sphalerit

Bã này thường chứa từ $10 \div 20\%$ Zn, ngoài ra có đồng, bạc, vàng. Khi xử lý người ta thiêu bã này ở $1100 \div 1200^\circ\text{C}$ để cho kẽm bị hoàn nguyên và bay hơi, sau đó xianua hóa thu hồi vàng, bạc.

2.2.3. Bùn cực dương của quá trình điện phân đồng chì, niken, antimoan

Trong tinh quặng kim loại màu nặng như đồng, chì, niken, antimoan thường có chứa vàng và bạc với các hàm lượng khác nhau tùy theo khoáng sàng quặng, phương pháp tuyển nổi và gia công. Thực tế người ta còn áp dụng phương pháp xử lý kết hợp quặng kim loại màu nặng với quặng vàng khó tuyển hoặc cặn bã của quá trình tuyển luyện vàng. Vì vậy trong các xí nghiệp luyện kim màu nặng phần lớn có phân xưởng riêng thu hồi vàng bạc.

Trong dây chuyền luyện đồng, vàng từ tinh quặng, tự dung hay các liệu chứa vàng khác tập trung vào sten, rồi vào đồng thô và đồng hỏa tinh luyện. Khi điện phân tinh luyện đồng, vàng, bạc, kim loại quý sẽ tập trung vào bùn cực dương. Có tới $95\% \div 98\%$ vàng có trong nguyên liệu nấu luyện (quặng, tự dung) tập trung vào bùn cực dương. Trong bùn cực dương điện phân đồng, kim loại tồn tại dưới hai dạng: dạng kim loại chủ yếu là bột vàng, bạch kim, bạc và một ít đồng; dạng hợp chất không tan có Cu_2S , Cu_2Se , Cu_2Te , Ag_2Te , NiO , SiO_2 , ngoài ra còn có PbSO_4 , SnO_2 , BiOCl , SbOCl , Sb_2O_5 , As_2O_5 ... Thành phần hóa học của bùn cực dương phụ thuộc vào thành phần đồng thô cực dương mang điện phân. Đặc tính của bùn cực dương luyện đồng là nếu không khuấy trộn và không có không khí tham gia thì chúng không tan trong axit sunfuric và axit clohydric loãng, nhưng tan trong axit nitric. Nếu có oxy tham gia (sục oxy, không khí hay khi có chất oxy hóa) thì đồng sẽ bị tan dần tạo thành sunfat đồng. Bùn cực dương có thể bị H_2SO_4 đậm đặc và nóng phân hủy và tạo thành các muối sunfat, trừ vàng và platin. Se và Te phản ứng với axit ở nhiệt độ cao tạo thành sunfat, nhưng nếu tăng nhiệt nữa thì chúng phân hủy tạo thành oxyt hóa trị 4 bay hơi. Nếu mang bùn cực dương thiêu oxy hóa thì vàng và platin không bị oxy hóa còn Se và Te bị oxy hóa và bay hơi.

Nhìn chung để xử lý bùn cực dương điện phân đồng thu hồi vàng bạc và kim loại quý có thể tiến hành bằng thủy luyện hoặc hỏa luyện hoặc kết hợp 2 phương pháp.

2.2.4. Phế liệu chứa vàng

Dung dịch điện phân vàng, dung dịch mạ vàng đã qua sử dụng thường chứa từ $1 \div 3\text{g Au/lít}$. Ngoài ra còn chứa kali xianua, xôđa và một số phụ gia khác. Thường thu hồi vàng từ dung dịch này bằng phương pháp kết tủa nhanh.

Ngành công nghiệp điện tử sử dụng $8 \div 10\%$ tổng lượng vàng sản xuất ra, hàng năm số đồ điện tử thải loại rất lớn, đó cũng là nguồn nguyên liệu tái sinh vàng có giá trị. Ở Nhật có một số cơ sở chuyên tái sinh vàng từ nguồn nguyên liệu này với sản lượng hàng chục tấn vàng/năm. Trong các lĩnh vực kinh tế quốc dân khác như đúc tiền vàng, đồ trang sức mỹ nghệ, mỹ thuật, công nghiệp hàng không chế tạo máy bay tên lửa... đều sử dụng lượng vàng rất lớn. Vì vậy việc thu hồi vàng từ các phế thải, vàng mạ, vàng trong bụi rác gia công ... ngày càng trở nên quan trọng.

2.2.5. Vàng trong nước biển

Trong nước biển có chứa hàng tỷ tấn kim loại, trong đó có vàng. Trung bình nước biển chứa 5 mg vàng trong một tấn. Cá biệt có nơi (như vùng biển gần Australia) hàm lượng vàng tới 250 mg/tấn. Một số hồ nước có hàm lượng vàng cao như hồ Mono (California - Mỹ) 540 mg vàng/tấn. Vàng trong nước biển chủ yếu ở dạng halozenua. Có thể dùng các phương pháp như trao đổi ion, ximăng hóa hoặc điện phân để thu hồi vàng trong nước biển.

2.3. QUẶNG VÀNG Ở VIỆT NAM

Theo các số liệu địa chất, quặng vàng ở Việt Nam có trữ lượng không nhỏ và được phân bố rất rộng. Trên toàn quốc có khoảng 500 vùng có sa khoáng và 100 vùng có vàng gốc. Các vùng mỏ vàng và điểm quặng tập trung theo khu vực địa lý đứt gãy sâu sông Hồng, sông Đà, sông Mã, sông Cả hoặc phần rìa của khối nâng Hòa Bình, Kontum. Quặng vàng Việt Nam rất đa dạng, chủ yếu là những thành hệ chính sau đây: vàng - thạch anh, vàng sunfit, vàng - thạch anh + sunfit và vàng sa khoáng.

2.3.1. Quặng vàng sa khoáng

Sa khoáng vàng êluvi phát hiện ở Thanh Hóa và Vinh Phú. Có mỏ đã đưa vào khai thác như mỏ Cẩm Tâm - Thanh Hóa. Sa khoáng êluvi có nhiều ở Bắc Thái.

Sa khoáng prôluvi ở Thanh Hóa và Bắc Thái, Sa khoáng karst ở Hòa Bình, Lạng Sơn. Sa khoáng aluvi phân bố rộng ở nhiều tỉnh: Sơn La, Hòa Bình, Thái Nguyên, Bắc Cạn, Cao Bằng, Lạng Sơn, Thanh Hóa, Nghệ An, Quảng Nam, Lâm Đồng.

Trên cơ sở những tài liệu thăm dò địa chất, có thể chia thành 4 vùng quặng vàng sa khoáng như sau:

a) Vùng Đông Bắc

Ở vùng này các yếu tố địa mạo tạo điều kiện thuận lợi cho việc hình thành các mỏ sa khoáng lớn. Vùng này có thể chia làm 5 khu chính như:

- Khu Trại Cau, Nari (Bắc Thái).
- Khu Pắc Lạng gồm các sa khoáng Yên Lạc, Lũng Tương.
- Khu Hà Hiệu gồm các sa khoáng Bắc Nậm, Napat, Hà Hiệu, Văn Dai...
- Khu Tĩnh Túc (Cao Bằng) vàng cộng sinh với sa khoáng thiếc.
- Khu Lạng Sơn, Mẫu Sơn, v.v...

Nhìn chung vàng sa khoáng vàng này có độ tinh khiết tương đối cao $92 \div 94\%$ Au. Một số mỏ đã đưa vào sản xuất công nghiệp như mỏ Trại Cau, Tĩnh Túc, Nari, v.v...

b) Vùng Tây Bắc

Vùng này bao gồm mấy khu vực chứa vàng chính sau đây:

Khu vực Mai Sơn được coi là có triển vọng lớn vì các thung lũng karst phát triển mạnh, chiều dày trầm tích đạt trên 20 m. Trước đây người Pháp và người Hoa đã khai thác nhiều nơi. Trữ lượng vàng tương đối lớn, độ tinh khiết rất cao $96 \div 97\%$ Au.

Khu vực Yên Bái có hàng chục điểm chứa vàng.

Khu vực Chợ Bến có rất nhiều sa khoáng vàng phân bố trong các thung lũng, các triền sông ở Kim Bôi, Thanh Hà và Sông Con.

Khu vực Bó Xình nằm ở phía Nam đối sông Đà có hàng chục vành chứa vàng, theo dự đoán địa chất có triển vọng khả quan về trữ lượng vàng sa khoáng và vàng gốc thành hệ vàng pyrit.

c) Vùng miền Trung

Vùng này chia làm ba khu vực sa khoáng

Khu vực Thường Xuân, Cẩm Thủy (Thanh Hóa): vàng có trong trầm tích kỷ Đệ tứ và trong các sa khoáng cổ tuổi Trias và Nêogen.

Khu vực Quỳnh Châu: Phát hiện nhiều vành phân tán vàng.

Khu vực Cửa Rào: chiều dày trầm tích không lớn nhưng địa hình bằng phẳng có thể khai thác dễ dàng.

d) Vùng miền Nam

Có thể tạm chia thành mấy khu vực

Khu vực Quảng nam - Đà Nẵng: mỏ vàng ở đây được phát hiện sớm và được khai thác từ lâu như Bồng Miêu, ngoài ra còn có Phước Bàng, Cò Bay, Trung Mang và một số mỏ nhỏ ở sông Hinh, Trà Năng, Klang Ba, v.v...

Khu vực Bắc Kontum: bao gồm các vành PôCô, Đắc Mìn, Đắc Pết, Sơn Giang và các vành phụ cận thuộc An Khê, Gia Rai.

Khu vực đông nam Đà Lạt: nổi tiếng nhất là sa khoáng Trà Năng. Vàng ở đây có trong trầm tích dòng suối và ở thềm bậc cao. Triển vọng có trữ lượng vàng khá, vàng độ tinh khiết cao. Hiện nay đang được công ty khoáng sản tỉnh Lâm Đồng khai thác.

2.3.2. Quặng vàng gốc

Theo kết quả thăm dò địa chất sơ bộ có thể chia ra mấy vùng sau.

a) Vùng Pắc Lạng (Cao Bằng)

Mỏ vàng Pắc Lạng được phát hiện 1908, chạy dọc theo thung lũng lên tới đỉnh 400 ÷ 450 m. Các mạch thạch anh chứa vàng phát triển trong đá diệp thạch, cát kết có tuổi Trias. Các mạch quặng thường dài, rộng và dày. Trong mạch thường thấy pyrit trên 60%, Sphalerit 2 ÷ 5%, galenit 3%, asenopyrit 2 ÷ 3%, hàm lượng vàng từ 0,3 ÷ 32 g/tấn.

Vùng này bao gồm cả khu vực Ngân Sơn, Đức Vân với trữ lượng vàng rất đáng kể.

b) Mỏ vàng Na Pai

Mỏ nằm trong địa phận Bình Gia, khoáng hóa với đặc trưng của loại nhiệt dịch thời kỳ sau núi lửa, dọc theo vùng đứt gãy kiến tạo. Các thân quặng dài rộng và dốc. Vàng tồn tại dưới dạng tự sinh, có kích thước 0,02 ÷ 2 mm và hàm lượng từ 0,2 đến vài trăm gam trong một tấn quặng. Các khoáng vật đi kèm có pyrit, cancopyrit, sfalerit, asenopyrit.

c) *Mỏ vàng Bồng Miêu huyện Tam Kỳ*

Khoáng sàng vàng nằm ở độ cao 200 ÷ 500 m. Mỏ tạo thành do cấu trúc nếp lồi, đá tuổi tiền Kambri như gơnai, biôtít, silimanis, v.v... vàng tồn tại ở dạng tự sinh, có các khoáng khác như pyrit, aseropirit, galenit, hematit,... thạch anh chiếm tới 80 ÷ 90%, ngoài ra còn có canxi, hydromica và graphit. Thân quặng có dạng mạch, thấu kính, hàm lượng vàng thay đổi từ 1 ÷ 37 g/tấn, trữ lượng vào loại khá.

d) *Mỏ Trà Năng*

Mỏ quặng Trà Năng thuộc tỉnh Lâm Đồng, phân bố dọc theo đứt gãy phương Tây Bắc - Đông Nam 10 -15 km. Thân quặng dạng mạch, hàm lượng vàng khoảng vài gam đến chục gam/tấn. Những khoáng vật vàng là vàng tự sinh loại nhánh cây, dạng tấm 0,1 - 0,5 mm. Khoáng cộng sinh có pyrit, asenôpyrit, cancopyrit, thạch anh (80 - 90%) muscovit và xêrutsit...

d) *Mỏ vàng Kim Bôi*

Nằm trong vòm kiến tạo thuộc phức nếp lồi Fanxipăng trong vùng phát triển các loại đá phun trào, các trầm tích tuổi Trias và đá granit. Các mạch quặng chính gồm thạch anh - vàng và có sunyit.

e) *Mỏ Định Quả, Bồ Cu*

Có thành tạo địa chất gồm quazit, xerutxit, đá phiến thạch anh, thạch anh, cuội kết, đá cacbonat và các thành tạo phun trào từ bazơ đến axit. Quặng trong đới chủ yếu là tuốcmalin, thạch anh hóa, tuốcmalin hóa, pyrit hóa. Tuốcmalin chiếm 60 ÷ 70%, thạch anh 20 ÷ 25%, mutcovit 2 ÷ 3%; oxyt sắt 5 ÷ 7%. Vàng trong quặng ở dạng tự sinh có kích thước 0,04 ÷ 0,3 mm xâm tán trong thạch anh và tuốcmalin.

2.3.3. Các quặng vàng phức hợp cộng sinh khó xử lý

Các kết quả khảo sát thăm dò địa chất đã phát hiện nhiều khoáng sàng vàng phức hợp cộng sinh tương đối khó xử lý, vàng xâm tán trong asenopyrit, pyrit, antimônit, sphalerit, galenit, cancopyrit,... có ít ở dạng tự do. Điển hình có các loại sau:

a) *Vàng pyrit - asenôpyrit* được phát hiện ở nhiều nơi như vùng Bắc Giang, Tây Cốc, Bồng Miêu ...

b) *Vàng antimônit - thạch anh* phát hiện ở vùng Làng Vài, Na Sơn, Đồng Quặng, Tà Sỏi.

c) *Vàng quặng đa kim: sphalerit - galenit* - vàng có ở vùng Lũng Nong, Đèo Gió, Phía Phương v.v...

d) Vàng - thạch anh - pyrit - cancopyrit ở các vùng Đắc Phú, Núi Voi, Phước Hiệp, Cao Bằng, Suối Trát.

Các kết quả điều tra, thăm dò địa chất chứng tỏ Việt Nam ta là một trong những nước có trữ lượng vàng khá nhiều. Quặng vàng có ở trên ba mươi tỉnh. Tuy nhiên do điều kiện kinh tế và xã hội, phần lớn mỏ vàng chưa được nghiên cứu đầy đủ, chính xác.

Chương 3

LÀM GIÀU QUẶNG VÀNG

Do hàm lượng vàng trong quặng bé nên thường phải làm giàu để thu được tinh quặng vàng. Quá trình luyện vàng từ tinh quặng sẽ thuận lợi hơn nhiều so với luyện trực tiếp từ quặng. Để làm giàu quặng vàng thường dùng phương pháp tuyển bằng trọng lực và tuyển nổi.

Quặng khai thác từ các mỏ quặng gốc có kích thước rất khác nhau, phụ thuộc vào phương pháp khai thác, kết cấu của vỉa quặng, mạch quặng và tính chất hóa lý của quặng. Độ lớn của các hạt khoáng vật có ích được đưa vào nhà máy tuyển phụ thuộc vào độ xâm nhiễm của quặng. Dựa vào độ xâm nhiễm người ta phân ra các loại sau:

- Quặng xâm nhiễm thô có kích thước hạt khoáng vật $2 \div 20$ mm.
- Quặng xâm nhiễm vừa có kích thước hạt khoáng vật $0,2 \div 2$ mm.
- Quặng xâm nhiễm mịn có kích thước hạt khoáng vật $0,2 \div 0,07$ mm.

Quặng sa khoáng thường có kích thước nhỏ hơn quặng khai thác từ quặng gốc và có kích thước $0,1 \div 5$ mm.

Trước khi làm giàu cần phải đập, xay, nghiền để được kích thước phù hợp với đặc điểm của từng loại quặng và yêu cầu của quá trình tuyển. Phải giải phóng hạt khoáng vật vàng ra dạng tự do, mức độ tự do của các hạt khoáng vật vàng tỷ lệ thuận với hiệu quả quá trình tuyển.

Về nguyên tắc, quá trình đập, xay, nghiền quặng không có gì khác nhau. Người ta quy ước quá trình đập, xay cho kích thước hạt quặng ≤ 5 mm quá trình nghiền cho hạt quặng có kích thước $- 0,5$ mm $\div + 0,074$ mm.

Quá trình đập, xay, nghiền từ quặng nguyên khai cho tới sản phẩm có kích thước dùng được phải trải qua nhiều giai đoạn, phụ thuộc vào quặng ban đầu và

sản phẩm cuối. Người ta chia quá trình đập, xay nghiền quặng thành các giai đoạn sau (bảng 3.1).

Quá trình đập, xay, nghiền là quá trình phức tạp, tốn năng lượng, sức lực và phụ thuộc nhiều yếu tố như độ cứng, độ bền, độ giòn của quặng. Trong các nhà máy tuyển khoáng, giá thành của khâu đập, xay và nghiền quặng chiếm khoảng 40% tổng giá thành. Vốn đầu tư mua sắm thiết bị đập, xay và nghiền quặng chiếm 60% tổng số vốn của toàn bộ trang thiết bị của nhà máy tuyển.

Bảng 3.1. Các giai đoạn đập và nghiền quặng

Các giai đoạn đập, xay, nghiền	Kích thước quặng (mm)		Mức đập xay (i)	Thiết bị
	Ban đầu	Sản phẩm		
Đập thô	400 ÷ 1500	150 ÷ 250	3 ÷ 6	Đập hàm
Đập vừa	150 ÷ 300	20 ÷ 100	3 ÷ 8	Đập hình nón
Đập nhỏ	20 ÷ 100	5 ÷ 15	3 ÷ 8	Đập trục
Nghiền thô	20 ÷ 40	0,3 ÷ 1,0	20 ÷ 60	Nghiền đĩa
Nghiền mịn	0,3 ÷ 20	0,1 ÷ 0,074	60 ÷ 100	Nghiền bi

3.1. LÀM GIÀU QUẶNG VÀNG BẰNG TUYỂN TRỌNG LỰC

Quặng vàng gốc sau khi đã nghiền mịn để tách rời các hạt vàng xâm nhiễm, và quặng vàng sa khoáng được tuyển trọng lực trên máy lắng và bàn đãi.

3.1.1. Nguyên lý của phương pháp tuyển trọng lực

Tuyển trọng lực là phương pháp làm giàu quặng dựa vào sự khác nhau về tỷ trọng của các hạt khoáng vật có ích với khoáng tạp hay đất đá. Trong các môi trường tuyển khác nhau, chúng có tốc độ vận chuyển khác nhau, vì vậy có thể chia tách riêng biệt ra từng loại. Những môi trường thường dùng để tuyển trọng lực gồm:

- Môi trường nước.
- Môi trường nặng (huyền phù).
- Môi trường không khí.

Trong đó tuyển trọng môi trường nước được dùng phổ biến nhất.

Phương pháp tuyển trọng lực trong môi trường nước được chia theo thiết bị như sau:

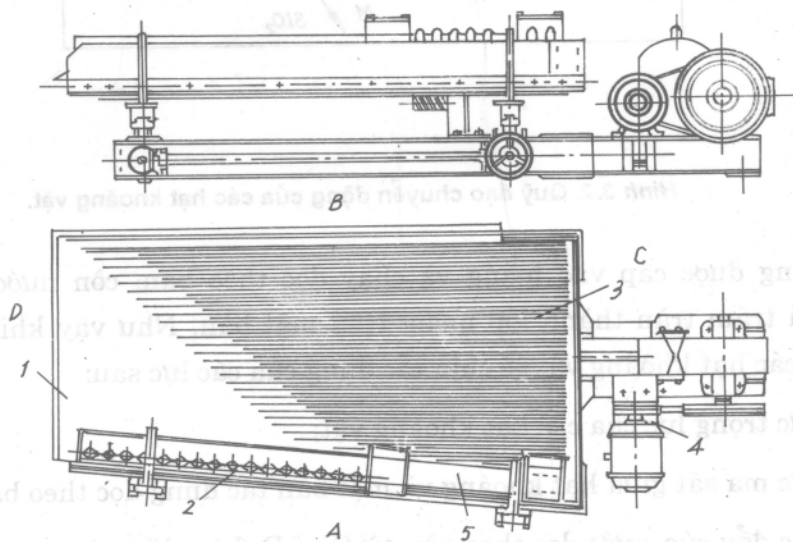
- Tuyển bằng bàn đãi gầu.

- Tuyển bằng máy đãi lắng.
- Tuyển bằng xyclon thủy lực.
- Tuyển bằng máng đãi.

Để phân chia khoáng vật có hiệu quả cao, trước khi đưa đi tuyển trọng lực cần thiết phải phân cấp thủy lực. Quá trình phân cấp thủy lực sẽ chia tách được các loại hạt có tốc độ rơi khác nhau. Những hạt khoáng vật có kích thước và tỷ trọng khác nhau nhưng có vận tốc cuối như nhau gọi là rơi đồng đều. Khi phân cấp thủy lực, trong mỗi cấp hạt, các khoáng vật nhẹ nhưng có đường kính lớn có cùng tốc độ rơi với các khoáng vật nặng nhưng có đường kính nhỏ. Điều đó tạo điều kiện cho quá trình phân lớp trên mặt bàn đãi đạt hiệu quả cao, là điều kiện tốt để tiến hành tuyển trọng lực.

3.1.2. Các thiết bị tuyển trọng lực

a. Bàn đãi gần



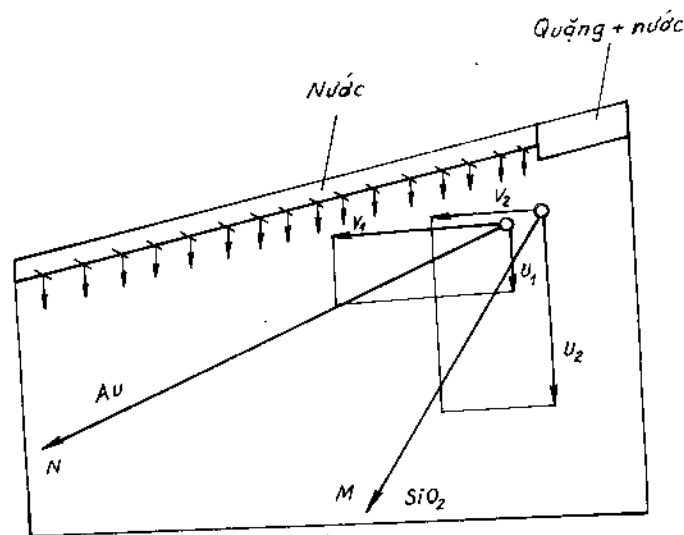
Hình 3.1. Bàn đãi gần:

- 1- mặt bàn; 2- máng nước; 3- các đường gờ;
4- máng cấp liệu và nước; 5- bộ truyền động.

Mặt bàn đãi gần là mặt phẳng (có thể hình thang, hình chữ nhật hoặc hình thoi) được đặt nghiêng từ A → B và dốc từ C → D. Mặt bàn được phủ lớp nhựa hoặc cao su, có các rãnh, gờ để tạo dòng chảy rối. Các đường gờ có chiều dài tăng dần từ A → B, chiều dày giảm dần từ C → D. Mặt bàn chuyển động theo nguyên lý lắc -

gần và tiến lùi (khi lùi giạt mạnh để các hạt nặng không lùi kịp) nhờ cơ cấu truyền động kiểu cam - khuỷu.

Quỹ đạo chuyển động của các hạt khoáng vật trên bàn đãi như trên hình 3.2.



Hình 3.2. Quỹ đạo chuyển động của các hạt khoáng vật.

Quặng được cấp vào máng và chạy dọc theo bàn, còn nước được cấp theo máng quả trám tràn thành lớp mỏng trên mặt bàn. Như vậy khi di chuyển trên mặt bàn, các hạt khoáng vật sẽ chịu tác dụng của các lực sau:

- + Lực trọng lực của các hạt khoáng vật;
- + Lực ma sát giữa hạt khoáng và mặt bàn tác dụng dọc theo bàn;
- + Lực đẩy của nước dọc theo bàn từ C → D (bàn dốc) và ngang theo bàn từ A → B (bàn nghiêng).

Dưới tác dụng của trọng lực và lực ma sát, các hạt khoáng vật chuyển động dọc theo bàn với tốc độ khác nhau $V_1 > V_2$, trong đó V_1 là tốc độ di chuyển theo hướng ngang của các hạt khoáng nặng (hạt khoáng nặng lực ma sát lớn, trọng lực lớn, khi bàn giạt lùi đột ngột nó lùi chậm hơn). Dưới tác dụng của dòng nước chảy ngang trên mặt bàn $U_2 > U_1$, vì các hạt khoáng vật nhẹ sẽ trôi nhanh hơn.

Tổng hợp tác dụng và 2 vectơ vận tốc, ta được quỹ đạo ON cho các hạt khoáng nặng và OM cho các hạt khoáng nhẹ.

Những đường gờ mặt bàn có tác dụng hỗ trợ việc phân chia khoáng vật. Dòng chảy trên bề mặt sẽ cuốn các hạt khoáng nhẹ ra mép bàn, trong khe dòng chảy rồi sẽ đưa các hạt nặng ra cuối bàn.

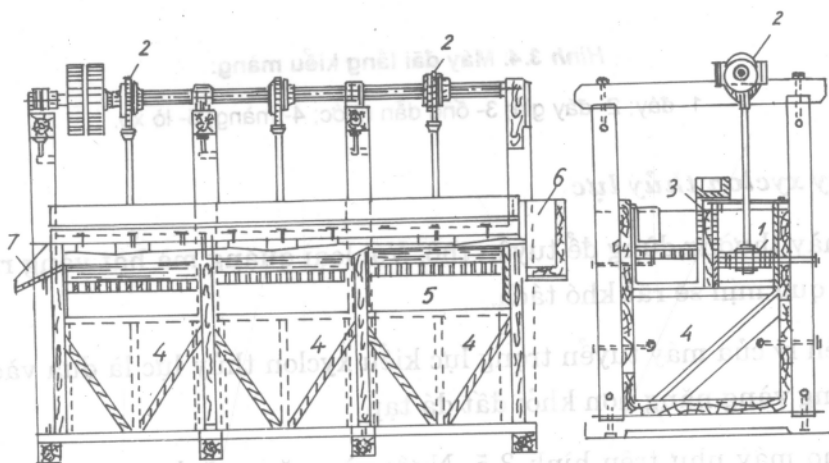
Tốc độ chuyển động của bàn phụ thuộc vào kích thước hạt quặng đưa vào. Làm giàu quặng cỡ hạt lớn thì chuyển động của bàn phải có bước đi dài và số lần dao động ít. Làm giàu quặng cỡ hạt nhỏ thì bàn có bước đi ngắn hơn nhưng tần số dao động lớn.

Độ dốc của bàn cũng có ảnh hưởng lớn đến kết quả tuyển. Nếu độ dốc lớn thì tốc độ chảy ngang lớn, các hạt khoáng nhẹ sẽ trôi hết, nếu tốc độ nhỏ thì tác động của nước chưa đủ để phân chia khoáng vật. Thường quặng có cỡ hạt to thì độ dốc $\alpha = 6 \div 10^\circ$, cỡ hạt nhỏ thì $\alpha = 1,5 \div 2,5^\circ$. Độ dốc và độ nghiêng của thiết bị có thể điều chỉnh được nhờ hệ thống truyền động.

Bàn đãi công nghiệp thường có kích thước 4,5m x 1,8m, độ dày đường gờ 6 ÷ 12 mm. Năng suất bàn đãi phụ thuộc vào diện tích bàn và kích thước quặng nạp vào. Với quặng mịn (0,2mm) năng suất khoảng 0,3 ÷ 0,6 t/h, quặng hạt lớn hơn, năng suất có thể đạt 0,7 ÷ 1 t/h. Lượng nước tiêu hao cho tuyển là 2 ÷ 4 m³/h.

Có thể nâng cao năng suất bàn đãi và thu được tinh quặng sạch bằng cách lắp ráp bàn đãi 2,3 hoặc 4 tầng. Mỗi tầng có một chức năng tuyển riêng.

b) Máy đãi lắng



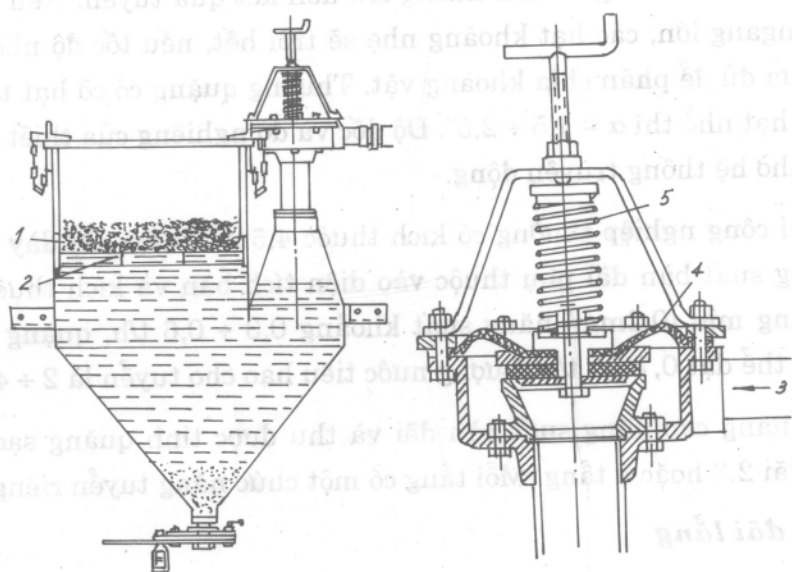
Hình 3.3. Máy đãi lắng kiểu pitong:

1- pitong; 2- trục cam; 3- vách ngăn; 4- buồng lắng; 5- đáy giả;

6- ngăn nạp liệu; 7- máng tháo quặng đuôi.

Máy đãi lắng thường dùng làm giàu quặng sa khoáng và thường phải phối hợp với các phương pháp tuyển khác.

Cấu tạo máy đãi lắng kiểu pittong (hình 3.3) và kiểu màng (hình 3.4). Nhờ pittong hoặc màng ngăn tạo nên các xung nước trong bể lắng tác động vào các hạt quặng làm cho chúng có tốc độ lắng không đều, những hạt chứa vàng nặng hơn sẽ lắng xuống đáy thùng, hạt nhẹ hơn bị xung nước đẩy lên và theo dòng nước tràn ra ngoài.



Hình 3.4. Máy đãi lắng kiểu màng:

1- đáy; 2- đáy giả; 3- ống dẫn nước; 4- màng; 5- lò xo.

c. Máy xyclon thủy lực

Máy này thường dùng để tuyển thô. Với loại quặng mà hạt vàng riêng lẻ hoặc xâm nhiễm quá mịn sẽ rất khó tách.

Nguyên lý của máy tuyển trọng lực kiểu xyclon thủy lực là dựa vào lực ly tâm để tách quặng vàng nặng hơn khỏi đất đá tạp.

Cấu tạo máy như trên hình 3.5. Nước và quặng sẽ được nạp vào xyclon qua cửa nạp liệu (1) với tốc độ đạt $18 \div 20$ m/s. Dòng nước chuyển động xoáy trong xyclon tạo lực ly tâm cho các hạt khoáng. Những hạt nặng (hạt khoáng vàng) sẽ văng ra thành và lắng xuống đáy. Những hạt nhẹ bị nước cuốn theo ống (2). Định kỳ quặng vàng sẽ được tháo ra theo cửa tháo (3). Có thể lắp liên tiếp nhiều máy để tăng hiệu quả chia tách.

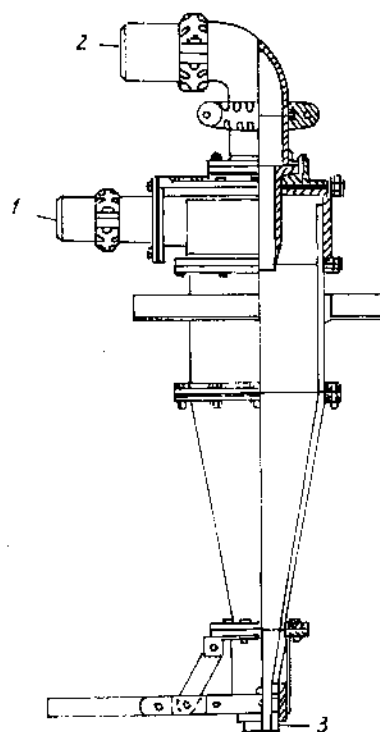
d. Máy đãi

Có hai loại máng đãi: máng cố định và máng di động.

Máng cố định làm bằng gỗ, kích thước phổ biến như sau: rộng $0,6\text{m} \div 1\text{m}$, dài $4\text{m} \div 10\text{m}$ sâu $0,1\text{m}$, dốc nghiêng $1/8$ hoặc $1/10$, trong lòng máng có đóng các gờ ngang bằng gỗ cao $2 \div 3\text{ cm}$ cách nhau 6cm để bẫy các hạt vàng. Đôi khi người ta lót máng bằng cao su nhám, nhựa xốp hoặc bao tải để thu các hạt vàng nhỏ dễ bị cuốn theo dòng nước. Nước và quặng bơm vào liên tục ở đầu máng và tháo ra ở cuối máng, sau $2 \div 3\text{h}$ lại thu tinh quặng một lần.

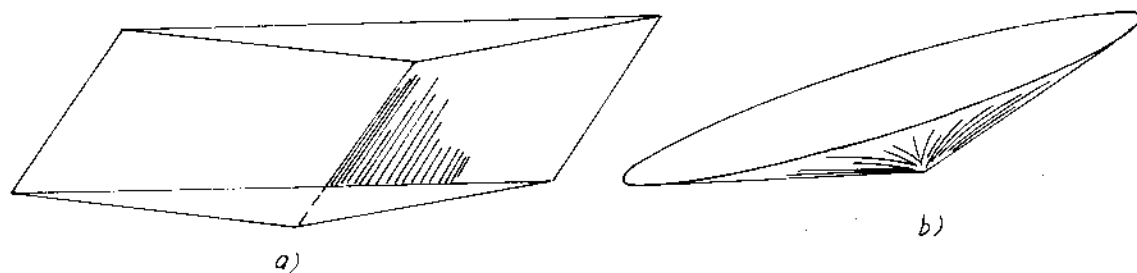
Máng di động là loại dùng băng tải chuyển động ngược chiều dòng nước. Băng tải làm bằng cao su nhám thường rộng $1,5\text{m}$ dài 5m đặt nghiêng dốc 15° , tốc độ $0,15 \div 4\text{m/phút}$.

Ngoài các thiết bị máng trên, thực tế người ta còn dùng các dụng cụ đãi thủ công dạng chóp nón hoặc máng trệt bằng gỗ, nhôm, đồng thau ...



Hình 3.5. Máy Hydrocyclon:

1- ống nạp nước và quặng; 2- ống tháo nước và quặng; 3- cửa tháo tinh quặng.



Hình 3.6. Máng trệt bằng gỗ:

a - máng thuyền; b - chóp nón.

3.2. LÀM GIÀU QUẶNG VÀNG BẰNG TUYỂN NỔI

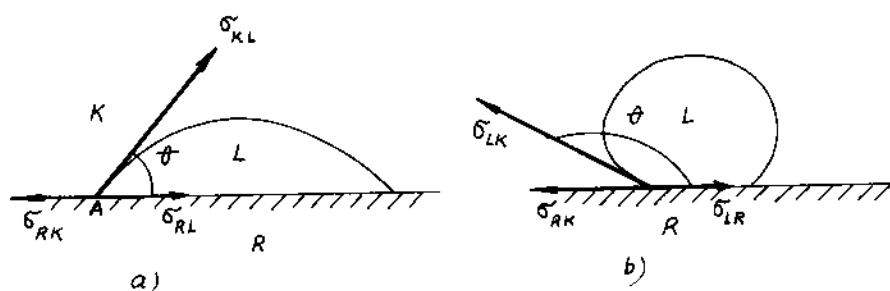
Để tuyển quặng vàng có dạng khoáng sunfua hoặc phức hợp đa kim thường dùng phương pháp tuyển nổi hoặc kết hợp tuyển nổi với tuyển trọng lực. Có nhiều

phương pháp tuyển nổi, nhưng hiện nay phổ biến nhất là tuyển nổi bọt. Quá trình tuyển nổi có thể tóm tắt như sau: bùn quặng sau khi nghiền mịn được nạp vào máy tuyển nổi, đồng thời nạp các thuốc tuyển như: thuốc tập hợp, thuốc đè chìm, thuốc tạo bọt, thuốc kích thích vào máy, tiến hành khuấy trộn và xúc khí. Nhờ có chất tạo bọt, khi khuấy trộn bọt khí được tạo thành trong khắp khối khoáng tương, các hạt vàng và khoáng chứa vàng do tác dụng của chất tập hợp không bị thấm ướt nên bám quanh các bọt khí rồi nổi lên, tập trung trên mặt khoáng tương. Đó chính là sản phẩm tinh quặng được gạt vào máng riêng. Các khoáng tạp do tác dụng của thuốc đè chìm, bị thấm ướt và chìm xuống đáy thùng tuyển tạo thành quặng đuôi.

3.2.1. Cơ sở lý thuyết quá trình tuyển nổi

1. Sự thấm ướt và sức căng bề mặt giữa các pha

Tính nổi của khoáng vật có ích cần tuyển là yếu tố quyết định hiệu quả của quá trình tuyển nổi. Tính nổi của các hạt khoáng vật do tính thấm ướt của nó quyết định. Những hạt khoáng có tính thấm ướt kém, dễ bám vào bọt khí để nổi lên, chúng là những hạt khoáng có tính nổi tốt. Ngược lại, những hạt khoáng thấm ướt tốt; bị ướt và chìm xuống, chúng là những hạt khoáng có tính nổi kém. Tính thấm ướt của các hạt khoáng vật do tính chất bề mặt của chúng quyết định. Nói cách khác nó phụ thuộc vào sức căng bề mặt giữa 3 pha: rắn (hạt khoáng vật), lỏng (dung dịch tuyển), khí (bọt khí). Sức căng mặt ngoài được đặc trưng bằng góc thấm ướt ký hiệu θ . Góc θ tạo bởi đường tiếp tuyến giữa 2 pha lỏng, khí với bề mặt pha rắn (hình 3.7).



$$\cos\theta = \frac{\sigma_{RK} - \sigma_{RL}}{\sigma_{KL}}$$

$$\sigma_{RK} = \sigma_{RL} + \sigma_{KL} \cos\theta$$

- σ_{RK} sức căng mặt ngoài 2 pha rắn - khí ;
- σ_{RL} sức căng mặt ngoài 2 pha rắn - lỏng ;
- σ_{KL} sức căng mặt ngoài 2 pha khí - lỏng ;
- θ góc thấm ướt.

a) $\theta < 90^\circ$ pha lỏng thấm ướt tốt trên pha rắn.

b) $\theta > 90^\circ$ pha lỏng không thấm ướt pha rắn.

Hình 3.7. Sức căng mặt ngoài giữa 3 pha rắn, lỏng, khí:

Trong quá trình tuyển nổi, bằng cách dùng các thuốc tuyển khác nhau, người ta có thể thay đổi góc thấm ướt θ theo chiều tăng (giảm tính thấm ướt, dễ nổi) hoặc giảm θ (tăng tính thấm ướt, khó nổi).

Trong quá trình tuyển, dựa vào đặc tính nổi của từng loại quặng để chọn các loại thuốc tuyển phù hợp. Các loại quặng có thể chia làm 3 loại như sau:

- Nhóm có tính nổi cao: nhóm này có góc thấm ướt θ lớn, dễ bám vào bọt khí nổi lên. Các khoáng thuộc nhóm này như: khoáng sunfua, graphit, kim loại: vàng, bạc, bạch kim, đồng molipden.

Thuốc tuyển nổi tốt nhất là thuốc tập hợp dạng không phân cực thuộc họ hydratcacbon như dầu hỏa, sunfohydrin như xantoghenat ROCSSMe.

- Nhóm có tính nổi kém: gồm các khoáng oxyt, cacbonat. Muốn tuyển nổi tốt thường phải sunfua hóa trước rồi dùng thuốc tập hợp sunfohydrin.

- Nhóm có tính nổi vừa: gồm các khoáng oxyt như oxyt sắt, oxyt thiếc, manhetit, catxiterit, hematit, piroluzit... khi tuyển dùng thuốc tập hợp nhóm oxyhydrin, các axit béo và xà phòng.

2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tuyển nổi

a) Độ mịn của quặng

Với quặng vàng xâm nhiễm, cần thiết phải nghiền mịn hợp lý để giải phóng các hạt vàng trước khi tuyển, để tạo điều kiện cho chúng tập trung vào bọt tinh quặng nhiều nhất. Với từng cấp hạt phải tuyển nổi riêng.

b) Nồng độ bùn quặng (khoáng tương)

Nồng độ bùn quặng ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng tinh quặng, năng suất máy tuyển và hiệu suất thu hồi. Kinh nghiệm cho thấy nồng độ bùn quặng 25 ÷ 30 % là tốt nhất.

c) Nhiệt độ bùn quặng

Khi tăng nhiệt độ tuyển sẽ tăng tốc độ và hiệu suất thu hồi, nhưng lại làm giảm chất lượng tinh quặng. Chú ý nhất là khi dùng thuốc tuyển là thuốc tập hợp dạng axit béo, cần tuyển ở nhiệt độ thích hợp, tránh cho thuốc khỏi bị đông đặc. Nhiệt độ tuyển nổi thường là 20°C.

d) Chất lượng nước dùng để tuyển nổi

Trong nước nguồn thường chứa các muối như CaCO_3 , Na_2CO_3 , MgSO_4 ... những chất này thường tạo thành keo với thuốc tuyển, hoặc với các khoáng không cần cho nổi. Vì vậy cần thiết khử bỏ chúng trước khi dùng làm nước tuyển.

e) Thời gian tuyển

Thời gian tuyển phụ thuộc vào tính chất của quặng, kích thước và các hạt quặng có ích, tính nổi của quặng. Tăng thời gian tuyển, mức thu hồi lúc đầu tăng nhanh, sau chậm lại, nhưng chất lượng tinh quặng giảm đi.

h) Độ pH của khoáng tương (bùn quặng)

Độ pH của môi trường tuyển rất quan trọng, vì mỗi loại quặng, mỗi loại thuốc tuyển chỉ cho phép nổi trong môi trường có pH tương thích, nhất định.

i) Khuấy trộn bùn quặng

Trong quá trình tuyển nổi, cần khuấy trộn để giữ các hạt khoáng ở dạng lơ lửng, dễ tác dụng với thuốc tuyển và bám vào bọt khí. Đồng thời phân bố các bọt khí ra khắp thể tích máy để hấp phụ hết các hạt khoáng có ích không thấm ướt, tạo điều kiện cho chúng kết thành mảng bọt nổi lên.

k) Các loại thuốc tuyển nổi quặng vàng

Trên bảng 3.2 giới thiệu một số thuốc tuyển dùng ở các nhà máy tuyển vàng trên thế giới. Trong đó thuốc điều chỉnh môi trường cấp vào thùng khuấy tiếp xúc. Thuốc tập hợp cấp vào thùng tuyển nổi chính và tuyển tinh. Thuốc tạo bọt cấp cùng thuốc tập hợp.

Bảng 3.2. Thuốc tuyển nổi dùng ở một số nhà máy

Tên thuốc	Lĩnh vực dùng tuyển nổi quặng vàng	Tên nhà máy áp dụng
	<i>Thuốc điều chỉnh môi trường</i>	
Xôđa	Tuyển nổi pyrit, quặng đa kim có đồng, chì, kẽm Quặng vàng asen	Kembel Dalni (Zimbabwe) Baracala (Philippin) Droient (Canada)
Vôi	Tuyển nổi quặng oxýt và một phần quặng hỗn hợp oxýt - sunfua	Donoa (Chi lê) Bumitakin (Mỹ)
Axit sunfuaric	- Tuyển nổi quặng đuôi của khâu xianua hóa	Patuca (Mehicô)
Khí sunfuaro	- Tuyển nổi quặng, vàng - tellua và quặng đuôi của khâu xianua.	Grey Lake - sore (Canada)
	<i>Thuốc kích động</i>	
Sunfat đồng	+ Hoạt hóa pyrit, asenôpyrit khi tuyển nổi quặng vàng - sunfua	
CuSO_4	Tuyển nổi quặng đuôi xianua	
Axetat chì	+ Hoạt hóa antimon khi tuyển nổi quặng tổng hợp chứa vàng	Yeloipai (Canada)
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	+ Hoạt hóa vàng trong quặng pyrit - ôxýt	Các nhà máy ở Chi lê

Na ₂ S Xianovinil ditio cacbonat	+ Hoạt hóa các khoáng vật đồng, kẽm khi tuyển nổi quặng vàng - sunfua	Các nhà máy của Mỹ
<i>Thuốc tập hợp</i>		
Idôbutil xantôghênat Natri hoặc kali	+ Tuyển nổi vàng asen, quặng vàng - sunfua và quặng đa kim chứa vàng	Draent (Canada) Dalni (Zimbabwe) Madata (Méhicô)
Idopropin-etil tio cacbonat	+ Chọn các hạt sắt và các hạt quặng to	Canada
Phenol aeroflot	+ Tuyển nổi quặng vàng - ôxyt sunfua bạc và vàng - tellua	Gold King (Mỹ) Portovelo (Philippin)
Aeroflot 343	+ Tuyển nổi quặng vàng - đồng	Kemibel (Zimbabwe) Deliat (Gana)
Pentazol amin (xantôghênat 6)	+ Tuyển nổi quặng đa kim vàng, vàng - asen	Kvemont và Marieta (Canada)
Aeromotor 712	+ Tuyển nổi quặng vàng - oxyt	Bunitakil (Mỹ)
Aeromotor 404	+ Tuyển nổi quặng vàng - đa kim (đã tách một phần pyrit)	Portovelo (Philippin)

3.2.2. Thiết bị tuyển nổi quặng vàng

Để tuyển nổi quặng vàng hiện nay người ta dùng 3 loại máy sau:

- Máy tuyển nổi khí nén.
- Máy tuyển nổi cơ học.
- Máy tuyển nổi liên hợp.

Trong đó phổ biến nhất là máy tuyển nổi cơ học. Nguyên tắc chung của các máy tuyển nổi là đảm bảo các hạt khoáng và bọt khí phân bố đều khắp thể tích bùn quặng, các hạt khoáng không bị lắng xuống đáy, vùng tạo bọt trong máy tĩnh lặng càng tốt, máy thông khí tốt.

Sau đây là một số máy tuyển nổi quặng vàng.

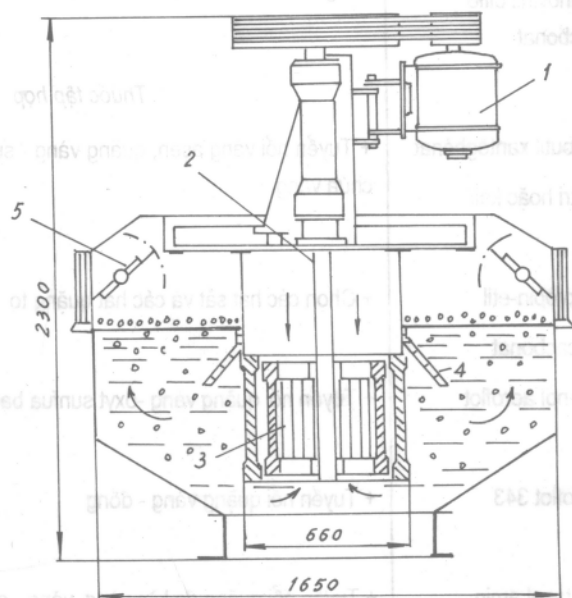
a) Máy tuyển nổi Fageren

Trên hình 3.8. Là máy tuyển nổi Fageren.

Máy khuấy trộn cơ học bằng các cánh khuấy kiểu lồng sóc, có thể có 1 bộ hoặc nhiều bộ cánh khuấy. Máy vận hành như sau: Bùn quặng được cấp theo ống dẫn vào đĩa phân phối 4, sau đó văng ra khắp không gian máy để các hạt khoáng có ích.

tiếp xúc với thuốc tuyển nổi và bột khí, tạo thành lớp bọt khoáng có tỷ trọng nhỏ hơn tỷ trọng của bùn quặng và nổi lên trên mặt. Ở đây nhờ cánh gạt 5, sẽ gạt tinh quặng vào máy sau đó chuyển qua bộ phận lắng, lọc, sấy khô sẽ được tinh quặng chứa vàng. Máy có thể lắp thành hệ thống như trên sơ đồ hình 3.9.

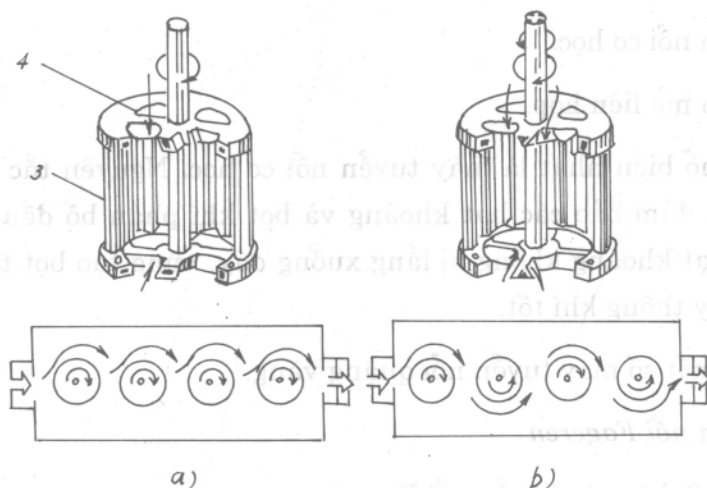
Nếu cho mô tơ quay theo kiểu (a) thì hiệu quả không cao, theo kiểu (b) thì bùn quặng lưu trong máy lâu hơn và bùn quặng được khuấy đều hơn, hiệu quả tuyển cao hơn và suất thu hồi vàng lớn hơn.



Hình 3.8. Máy tuyển nổi Fageren:

1 - mô tơ; 2 - trục khuấy; 3 - cánh khuấy;

4 - đĩa phân phối; 5 - cánh gạt.

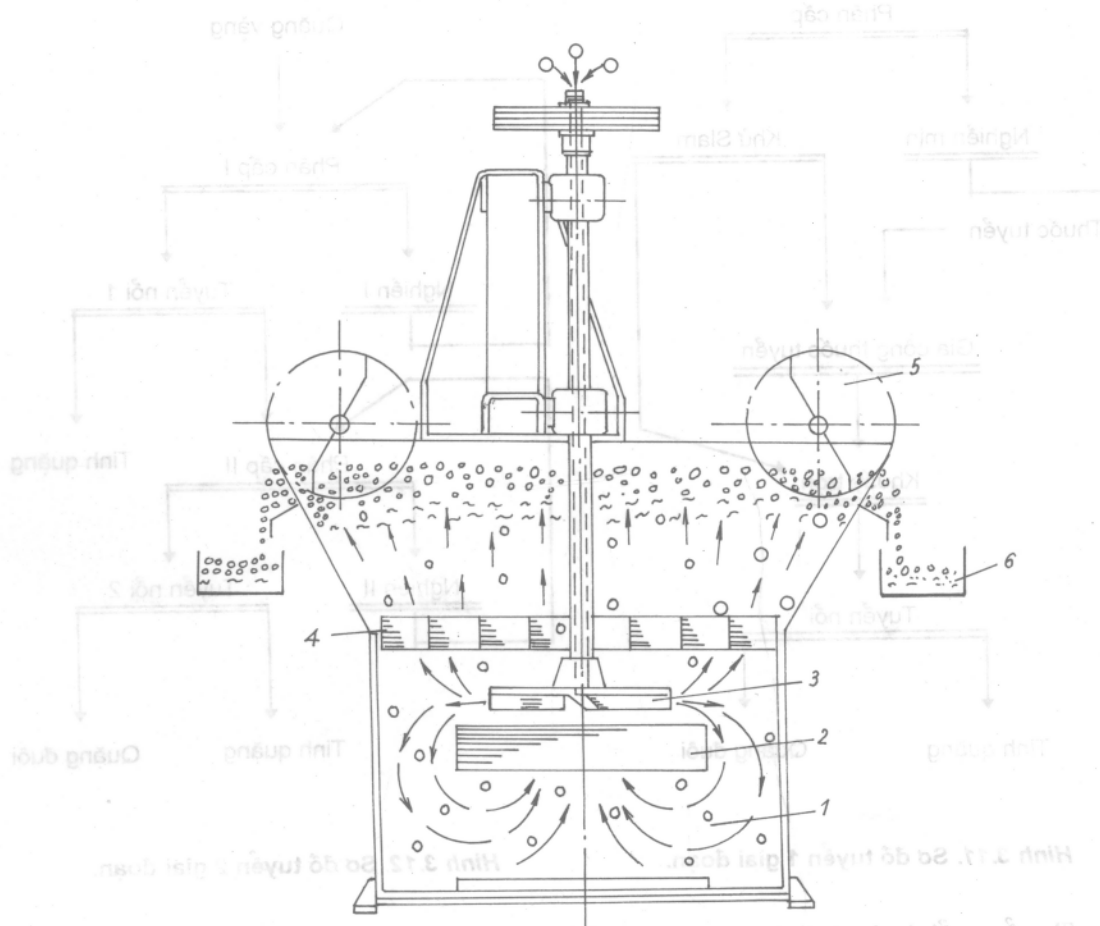


Hình 3.9. Hệ thống lồng sóc:

a - lắp theo kiểu cũ; b - lắp theo kiểu mới.

b) Máy tuyển nổi Afloir

Trên hình 3.10 là máy tuyển nổi Afloir



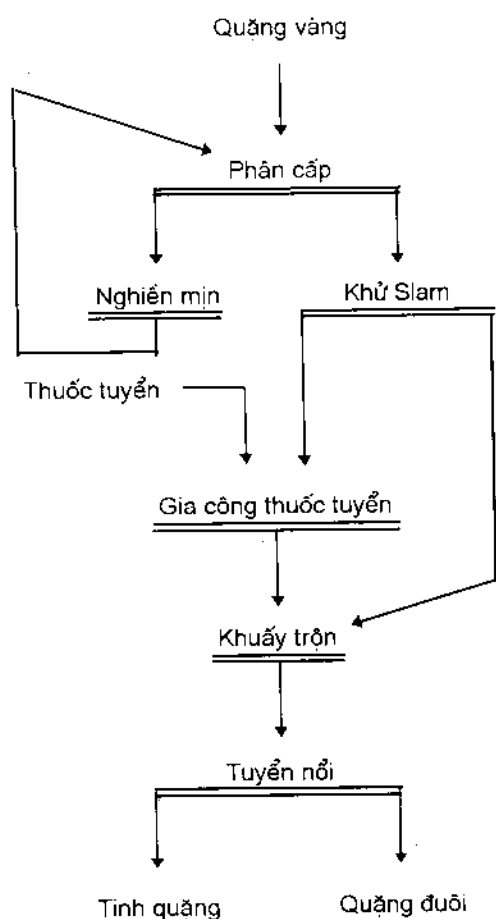
Hình 3.10. Máy tuyển nổi Afloir:

- 1 - vùng bùn quặng tuần hoàn; 2 - đĩa phân bố; 3 - cánh khuấy; 4 - lưới ngăn;
5 - cánh gạt bọt tinh quặng; 6 - máng tinh quặng.

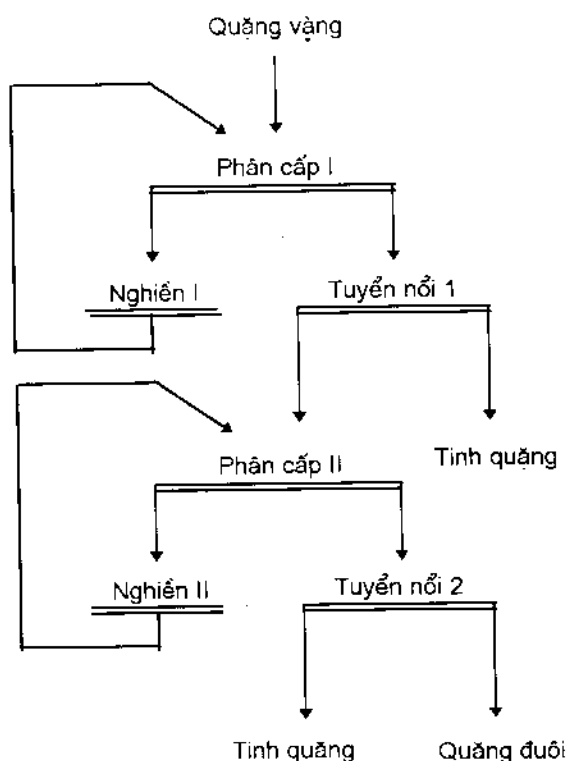
Máy này có cấu tạo đơn giản, tấm lưới ngăn 4 sẽ ngăn cách phần dưới, vùng thuốc khuấy trộn và tác dụng với các hạt khoáng, các hạt khoáng bám thuốc sẽ kỵ nước, chui qua lưới lên phía trên là vùng yên tĩnh, chứa các bọt khoáng có tỷ trọng nhẹ, bọt khoáng này sẽ được gạt vào thùng sản phẩm.

4. Dây chuyền tuyển nổi

Để tăng hiệu quả tuyển, việc xác định dây chuyền tuyển nổi có ý nghĩa lớn. Thực tế thường áp dụng sơ đồ tuyển phân đoạn: một giai đoạn, hai giai đoạn, ba giai đoạn như trên hình 3.11, hình 3.12, hình 3.13.



Hình 3.11. Sơ đồ tuyển 1 giai đoạn.



Hình 3.12. Sơ đồ tuyển 2 giai đoạn.

Tuyển nổi hai giai đoạn hiệu quả rất tốt, ở giai đoạn đầu thường loại ra những hạt quặng vàng có kích thước lớn gấp 2 ÷ 3 lần giai đoạn sau. Quặng được nghiền lại rồi tuyển lần hai (có thể lần ba) để tận thu vàng xâm tán mịn.

Đối với một số quặng gốc, quặng khó xử lý người ta còn kết hợp tuyển trọng lực với tuyển nổi để tăng cường hiệu quả và hiệu suất thu hồi vàng. Dây chuyền tuyển kết hợp nhiều giai đoạn như trên hình 3.14.

3.3. MỘT SỐ VÍ DỤ THỰC TẾ TUYỂN QUẶNG VÀNG

♦ Tuyển quặng vàng ở nhà máy Punitavi (Mỹ)

Xử lý quặng đa kim chứa vàng, bạc, đồng, chì, kẽm và các kim loại khác dưới dạng sunfua, hàm lượng vàng là 12g/tấn. Công suất 400 tấn quặng/h, quặng được nghiền đến cỡ hạt 80% qua sàng 0,074mm.

Trước khi tuyển nổi, quặng được qua phân cấp nước 2 lượt. Chế độ thuốc tuyển nổi như sau:

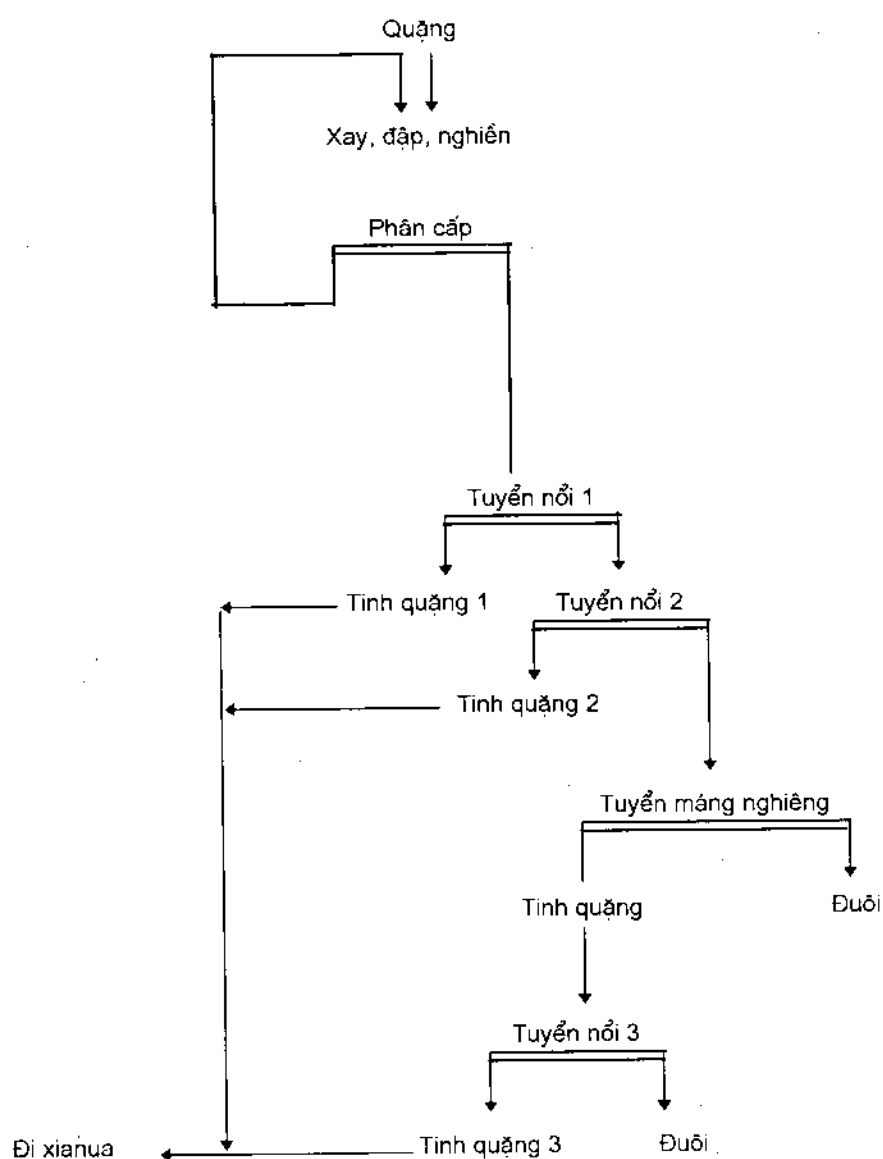
dầu thông 68 g/tấn.

Butil xantoghenat 118 g/tấn.

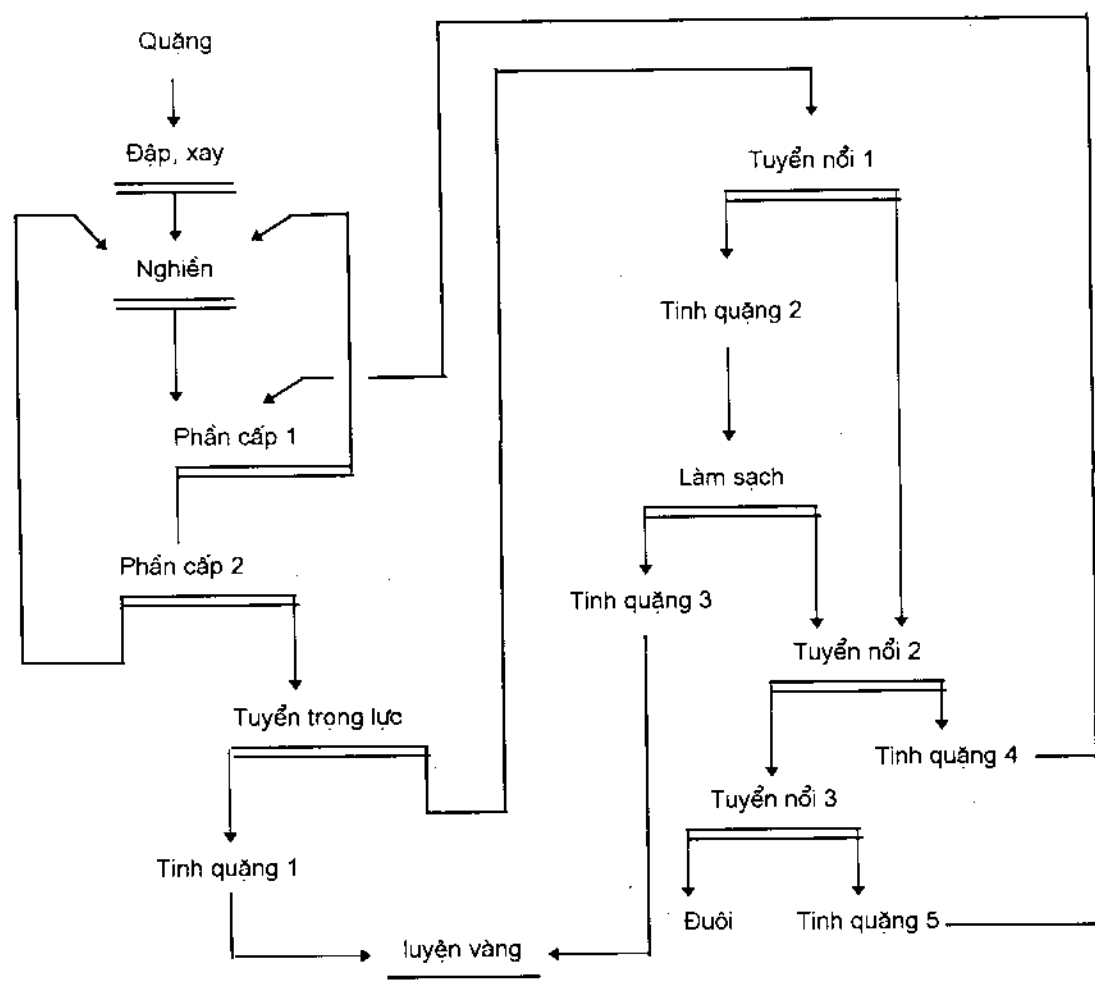
Aeromotor: 7: 2,6 ÷ 10 g/tấn.

pH = 8,6 ÷ 8,8.

Thời gian gặt bột tinh quặng 29 ÷ 36 phút.



Hình 3.13. Sơ đồ tuyển 3 giai đoạn (nhà máy Mac Intai).



Hình 3.14. Sơ đồ dây chuyền tuyển kết hợp nhiều giai đoạn.

Kết quả tuyển như sau:

Hàm lượng vàng trong tinh quặng	: 225,5g/tấn.
Hiệu suất thu hồi vàng	: 71,9%
Suất tinh quặng	: 4%
Hàm lượng bạc trong tinh quặng	: 50g/tấn.

♦ Nhà máy Yeloi Pair (Canada).

Nhà máy này tuyển xử lý quặng vàng antimoan. Thuốc tuyển, dùng sunfat đồng CuSO_4 và NaOH làm thuốc dè chìm và tạo bọt. Sau khi tuyển thu được tinh quặng vàng 71gAu/tấn, tinh quặng antimoan chứa 46g Au/tấn.

♦ Nhà máy Dalni (Canada).

Nhà máy này tuyển xử lý quặng vàng thạch anh, sunfua, vàng liên kết trong pyrit, asenopyrit, vàng có độ xâm nhiễm mịn. Hàm lượng vàng trong quặng $6,2 \div 7\text{g/tấn}$. Tinh quặng có hàm lượng $90 \div 105\text{gAu/tấn}$, hiệu suất thu hồi vàng khoảng 84%.

Theo dây chuyền này quặng vàng được đập hai giai đoạn, sau đó nghiền ướt trong máy nghiền đĩa, rồi nghiền mịn trong máy nghiền bi, tuyển qua xyclon thủy lực, sau đó đưa bùn tràn đi tuyển nổi với thuốc tuyển Daufloc 250 với lượng 10g/tấn bùn quặng, aeroflot 10g/tấn bùn quặng.

Sơ đồ dây chuyền tuyển quặng vàng ở nhà máy Dalni trên hình 3.15.

3.4. TINH QUẶNG VÀNG

Tùy theo phương pháp tuyển, tinh quặng vàng đạt được những chất lượng ở mức độ khác nhau.

- Tuyển trọng lực thường thu được tinh quặng có hàm lượng vàng $\geq 50\text{g/tấn}$, cỡ hạt $< 3\text{mm}$.

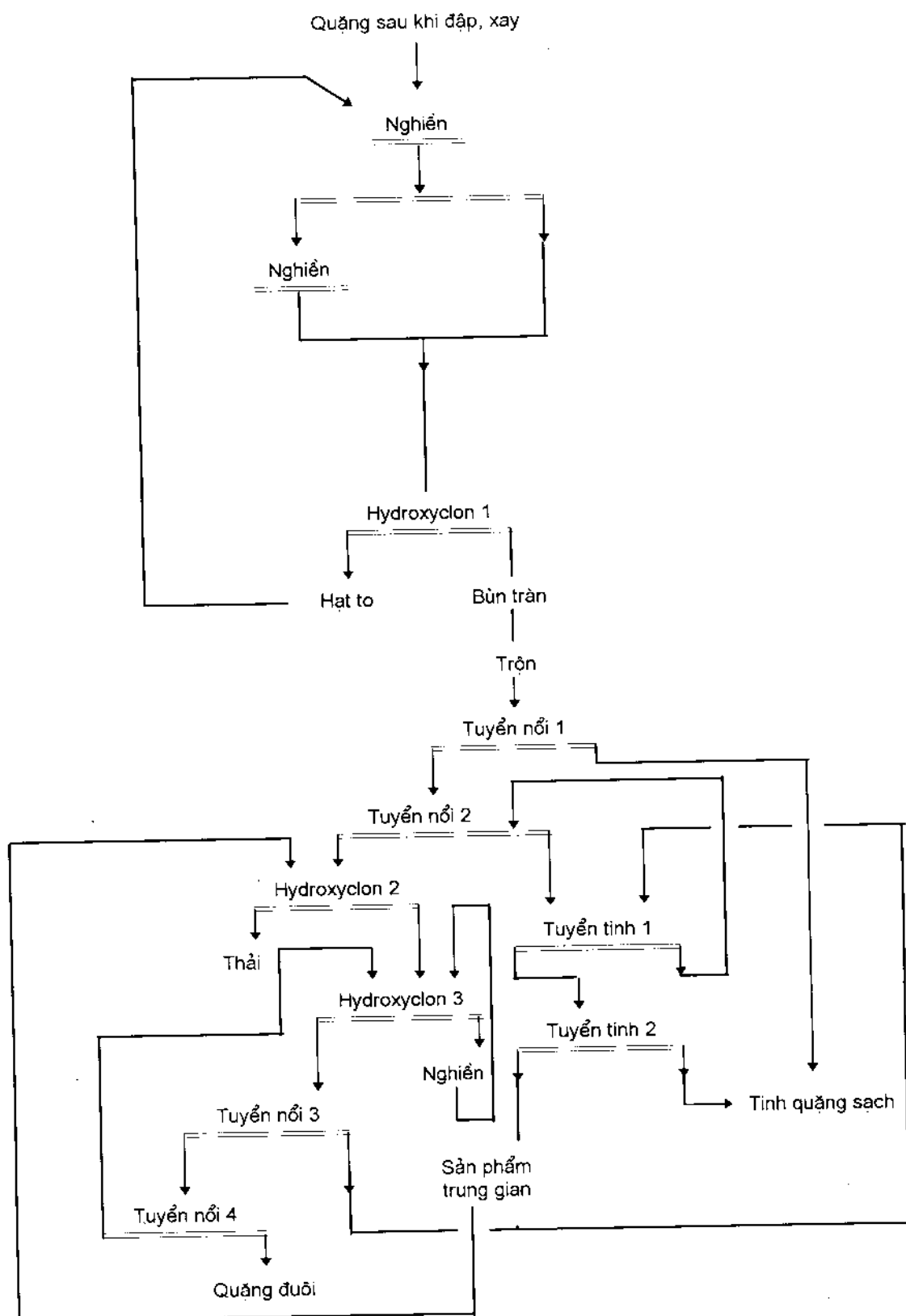
- Tuyển nổi với loại quặng chưa thiêu cho tinh quặng $\geq 20\text{gAu/tấn}$, quặng đã thiêu cho tinh quặng $\geq 30\text{gAu/tấn}$.

- Đối với loại quặng vàng thạch anh, vàng xâm tán mịn khi tuyển bằng các phương pháp thông thường ít hiệu quả thì thường sử dụng chúng làm trợ dung trong quá trình hóa luyện các kim loại màu nặng như đồng, chì, antimoan... Trợ dung thạch anh chứa vàng cung cấp cho các khâu thiêu kết, luyện trong lò phản xạ, lò thổi (lò chuyển), lò điện. Để xác định dây chuyền xử lý quặng vàng phù hợp, cần thiết phải thực hiện một số bước quan trọng sau đây.

- 1) Phân tích khoáng vật để xác định dạng tồn tại của các loại khoáng trong quặng vàng, kích thước và cấu trúc của các hạt vàng xâm nhiễm trong quặng.

- 2) Xác định hàm lượng vàng, các chất tạp có ảnh hưởng đến quá trình và phương pháp xử lý.

- 3) Tiến hành các nghiên cứu thử nghiệm trong quy mô phòng thí nghiệm, và quy mô lớn để lựa chọn công nghệ xử lý hợp lý và xác định các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật cũng như hiệu quả của dây chuyền.



Hình 3.15. Sơ đồ dây chuyển tuyến quặng Au nhà máy Dalni (Zimbabwe)

Chương 4

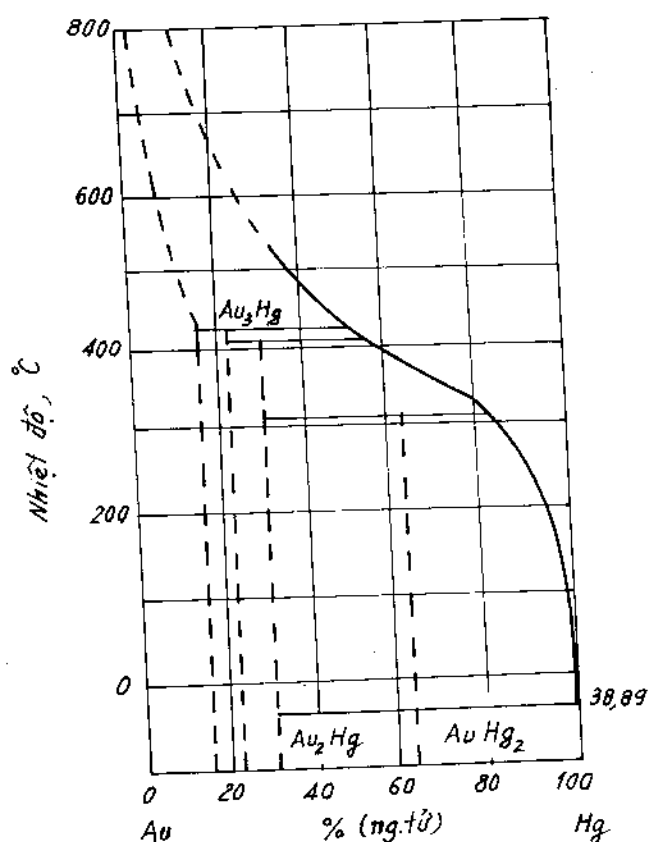
LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP AMANGAM (HỖN HỒNG THỦY NGÂN)

4.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Quá trình amangam xảy ra nhờ khả năng thẩm ướt tốt của thủy ngân lên bề mặt các hạt vàng và thẩm thấu tiếp vào trong, tạo ra các hợp chất giữa vàng với thủy ngân (dư thủy ngân) gọi là các hỗn hồng thủy ngân. giản đồ trạng thái vàng - thủy ngân trên hình 4.1.

Theo giản đồ có ba hợp chất của vàng và thủy ngân là $AuHg$, Au_2Hg , Au_3Hg và dung dịch rắn 16,7% Hg. Ở nhiệt độ khác nhau độ hòa tan của vàng trong thủy ngân khác nhau (bảng 4.1).

Các hợp chất của vàng và thủy ngân kém bền, dễ bị phân hủy ở nhiệt độ dưới điểm nóng chảy, để giải phóng ra thủy ngân dư. Hợp chất $AuHg_2$ có nhiệt độ giới hạn là



Hình 4.1. Giản đồ trạng thái Au-Hg.

310°C, ở nhiệt độ cao hơn AuHg_2 phân hủy thành Au_2Hg và Hg. Nhiệt độ giới hạn của AuHg_2 là 402°C, cao hơn nhiệt độ đó, từ 402° ÷ 420°C, AuHg_2 phân hủy thành Au_3Hg và thủy ngân. Cao hơn 420°C là miền tồn tại của dung dịch rắn thủy ngân trong vàng. Hỗn hống là hỗn hợp các hạt vàng ở thể rắn

và thủy ngân lỏng. Khi tiếp xúc thủy ngân khuếch tán vào hạt vàng tạo thành các hợp chất, còn trong lõi vẫn là vàng, nhất là với các hạt vàng lớn. Nếu thời gian tiếp xúc đủ lớn thì thành phần của các hạt rắn có thể đồng đều và chính là hợp chất AuHg_2 . Quá trình amangam hóa chỉ có thể xảy ra khi bề mặt các hạt vàng bị thủy ngân thấm ướt. Điều kiện thấm ướt lại được quyết định bởi giá trị sức căng bề mặt trên biên giới các pha (trên hình 4.2). Vàng - nước ($\sigma_{\text{Au-H}_2\text{O}}$), vàng - thủy ngân ($\sigma_{\text{Au-Hg}}$), thủy ngân - nước ($\sigma_{\text{Hg-H}_2\text{O}}$).

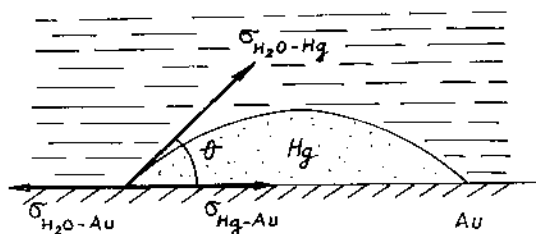
Sức căng bề mặt của thủy ngân rất lớn, σ_{Hg} bằng 465dyn/cm² trong khi sức căng bề mặt của nước $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ chỉ bằng 72,8dyn/cm². Tác dụng tương hỗ giữa các sức căng bề mặt trong quá trình amangam hóa được biểu thị qua phương trình:

$$\sigma_{\text{H}_2\text{O-Au}} = \sigma_{\text{Hg-Au}} + \sigma_{\text{H}_2\text{O-Hg}} \cdot \cos\theta.$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O-Au}} - \sigma_{\text{Hg-Au}}}{\sigma_{\text{H}_2\text{O-Hg}}}$$

Bảng 4.1. Độ hòa tan của vàng trong thủy ngân

Nhiệt độ, °C	Độ hòa tan Au, %
0	0,110
20	0,126
100	0,650



Hình 4.2. Sơ đồ thấm ướt vàng bởi thủy ngân.

Góc thấm ướt θ càng nhỏ, mức độ thấm ướt vàng bằng thủy ngân càng tốt. Nói cách khác khi sức căng bề mặt của thủy ngân càng nhỏ, khả năng thấm ướt vàng càng lớn càng tốt. Có thể tìm cách tác động làm giảm sức căng bề mặt của thủy ngân để tạo điều kiện thuận lợi cho thấm ướt vàng trong quá trình amangam hóa. Các kết quả nghiên cứu của Plaxin đã cho kết luận.

- Thủy ngân chứa 0,1% vàng và bạc có độ thấm ướt vàng lớn hơn thủy ngân tinh khiết.

- Thủy ngân chứa chì và đồng với hàm lượng nhỏ < 0,1% cũng làm tăng khả năng thấm ướt.

Như vậy trong quá trình amangam thủy ngân đóng vai trò chất tập hợp, nó có khả năng hấp thụ những hạt vàng nhỏ tạo thành các hạt amangam lớn, có tỷ trọng cao, sức căng bề mặt lớn sẽ lắng xuống, hoặc dễ dàng tách khỏi các thành phần khác của quặng. Các kim loại khác như đồng, sắt, niken, nhôm trong điều kiện bình thường không có khả năng, hoặc rất khó bị amangam hóa.

Hiệu quả của quá trình hỗn hống phụ thuộc vào nhiều yếu tố như:

- Thành phần và trạng thái bề mặt của các hạt vàng. Vàng nguyên chất dễ bị thủy ngân thấm ướt. Độ bóc trần của quặng càng cao, các hạt vàng càng dễ bị lộ ra, tách khỏi các thành phần đất đá bao quanh, quá trình amangam hóa càng thuận lợi. Chính vì vậy trước khi tiến hành amangam hóa, quặng phải qua đập, nghiền tới cỡ hạt nhất định. Tuy vậy nếu quặng nghiền quá mịn thì thủy ngân lại khó thấm ướt và chi phí cho nghiền lại lớn. Thực tế cỡ hạt quặng phù hợp nhất cho quá trình amangam hóa là 0,1mm.

Dạng tồn tại của quặng vàng cũng ảnh hưởng tới hiệu suất tạo hỗn hống. Với các loại quặng mà nền của chúng là thạch anh hoặc vàng sa khoáng khả năng amangam tốt hơn các loại quặng khác.

Ảnh hưởng của loại quặng và cỡ hạt tới hiệu suất thu hồi vàng bằng phương pháp hỗn hống được trình bày trên bảng 4.2.

Bảng 4.2. Ảnh hưởng của loại quặng và cỡ hạt tới hiệu suất thu hồi vàng bằng phương pháp hỗn hống

Loại quặng	Hiệu suất thu hồi vàng (%) ở các cỡ hạt khác nhau, mm		
	0,6	0,4	0,2
Quặng vàng hạt thô và thạch anh sạch	65	75	85
Quặng thạch anh chứa một lượng nhỏ sunfua	50	65	75
Quặng thạch anh -sunfua	40	50	60
Quặng sunfua	20	30	40

4.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP AMANGAM

Ở nhiều nước phương pháp amangam. Được ứng dụng trong thời gian dài để thu vàng từ quặng vàng gốc và quặng vàng sa khoáng.

Điều kiện cần để quá trình amangam hóa có thể xảy ra là phải tạo ra được sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt vàng (sau khi dùng các biện pháp cơ học tách khỏi nền quặng như đập, xay, nghiền) với thủy ngân. Điều kiện tiếp xúc có thể thực hiện bằng ba phương thức:

a) Cho hỗn hợp quặng đã nghiền và nước (bùn quặng) chảy qua một tấm kim loại đã tráng miết thủy ngân lên trên bề mặt. Khi đó quá trình amangam hóa tiến hành theo phương thức tiếp xúc bề mặt. Phương pháp này gọi là hỗn hống ngoài.

b) Cho quặng nghiền ở thể khô hoặc ướt chảy qua bể chứa thủy ngân để amangam hóa nhờ cách tiếp xúc chìm.

c) Tiến hành nghiền quặng lẫn với thủy ngân, gọi là tiếp xúc nghiền. Phương pháp này là hỗn hống trong.

Trong ba phương thức trên, phương thức (a) và (c) được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất vàng.

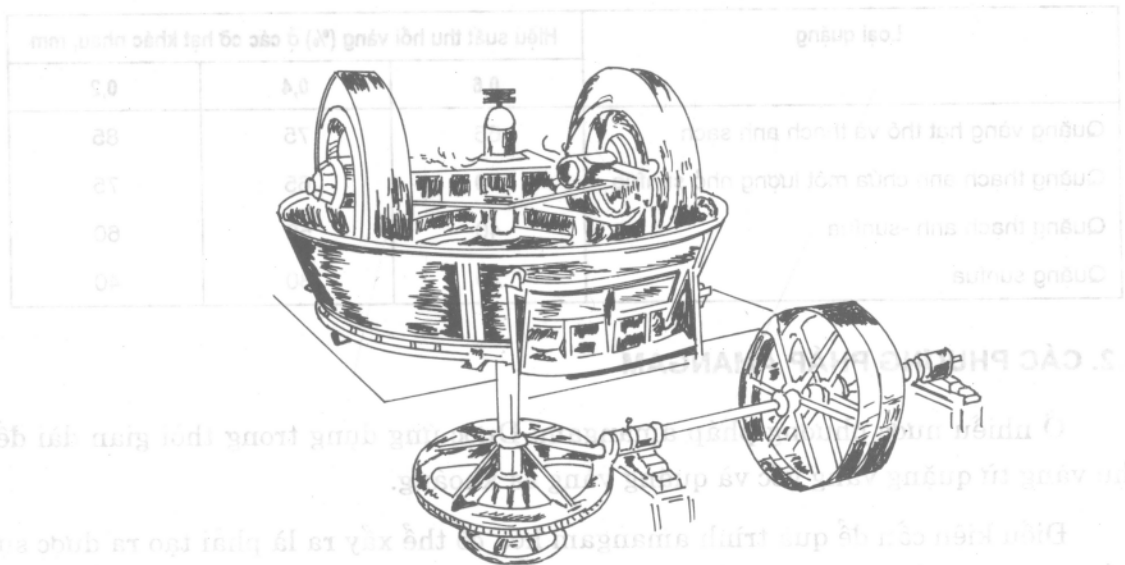
4.2.1. Phương pháp hỗn hống trong (còn gọi là phương pháp nội amangam).

Phương pháp này được sử dụng rộng rãi và có hiệu quả cao để xử lý tinh quặng vàng đã qua tuyển trọng lực. Đôi khi cũng dùng để xử lý các nguyên liệu chứa vàng khác. Thiết bị để tiến hành hỗn hống trong chủ yếu là máy nghiền. Sản phẩm của quá trình hỗn hống trong thu hồi bằng phương pháp tuyển đãi. Phương pháp này có nhược điểm là tiêu hao thủy ngân lớn.

Sau đây là một vài loại máy nghiền thường dùng trong quá trình hỗn hống trong.

♦ Máy nghiền lăn

Trên hình 4.3 là máy nghiền bánh lăn. Máy gồm máng vòng (còn gọi là chậu).



Hình 4.3. Máy nghiền lăn.

Hai bánh lăn được đúc bằng gang, có bọc vành đai thép, có trọng lượng rất lớn. Hai bánh lăn quay quanh trục ngang gắn vuông góc với trục đứng. Nhờ lực đè và xiết các bánh lăn khi lăn dọc đường nghiêng hình vòng máng, quặng được nghiền và tiếp xúc với thủy ngân. Đáy máy được lót bằng tấm thép cứng và có kết cấu đặc biệt từ những tấm rời.

Năng suất máy nghiền phụ thuộc vào trọng lượng và vòng quay của bánh lăn, chiều cao lớp quặng, cỡ hạt ban đầu và tính chất của quặng. Các máy nghiền lăn sử dụng trong quá trình hỗn hống trong có kích thước đường kính bánh lăn tới 2m, năng suất nghiền đạt $2800 \div 3000$ kg/h, tốc độ quay khoảng $30 \div 40$ vòng/phút, công suất động cơ từ $18 \div 25$ kW.

Quặng có cỡ hạt lớn hơn 1mm chất vào máy nghiền. Đầu tiên, nghiền quặng cùng với nước, tỷ lệ nước cho vào theo chế độ $L : R = 8 \div 12$, tùy thuộc vào loại quặng. Nếu quặng chứa nhiều sunfua kim loại nặng hoặc lẫn đất sét thì lượng nước lớn hơn so với quặng thạch anh. Ngoài ra có thể cho thêm CaO để tạo môi trường kiềm, gây cản trở cho quá trình hoàn nguyên đồng từ muối của nó và đồng thời kết tủa một số kim loại ở dạng hydroxyt. Thủy ngân cho vào máy nghiền theo chế độ gián đoạn và bắt đầu việc này khi quặng nghiền xuống cỡ hạt $0,1 \div 0,2$ mm. Để tăng cường khả năng thấm ướt của các hạt vàng, trước khi nạp thủy ngân, người ta cho các chất oxy hóa như $KMnO_4$ hoặc K_2CrO_7 và một lượng nhỏ xyanua. Thời gian tiến hành hỗn hống trong máy nghiền bánh lăn khoảng $2 \div 10$ h. Bùn quặng sau quá trình hỗn hống được tháo vào thùng chứa có đáy nghiêng. Hỗn hống Au-Hg sẽ lắng tách xuống đáy. Tiêu hao thủy ngân cho sản xuất 1g vàng bằng phương pháp này từ $5 \div 6$ g. Hiệu suất thu hồi Au dao động trong khoảng từ $65 \div 85\%$. Đối với những quá trình hỗn hống yêu cầu cỡ hạt mịn hơn, thì có thể tiến hành trong máy nghiền bi hình tang trống (chiều dài và đường kính tang trống tương đương nhau) hoặc kết hợp với máy nghiền đĩa.

♦ **Máy nghiền bi hình tang trống**

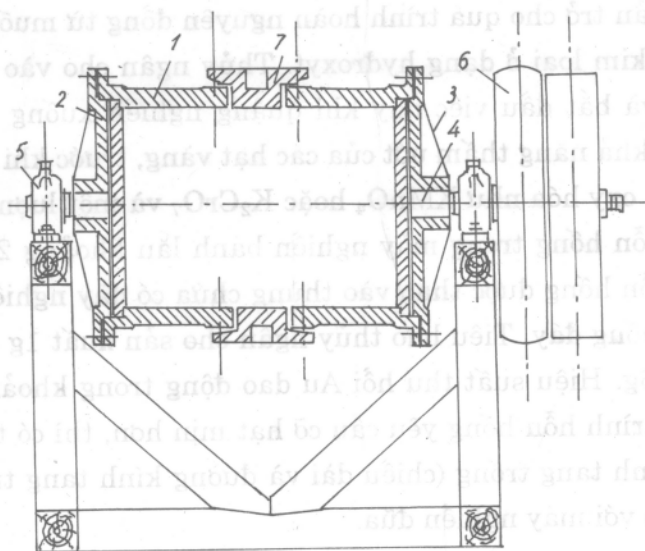
Trên hình 4.4 là máy nghiền bi hình tang trống

Máy này thường dùng khi quá trình hỗn hống trong yêu cầu nghiền mịn. Kích thước máy thường là 800mm x 1200mm, có năng suất $2,5 \div 5$ tấn/ngày. Hệ số điền đầy của lượng bi trong tang trống thường bằng $40 \div 50\%$ và đường kính bi thường chọn từ $40 \div 50$ mm. Lượng hao mòn bi trong khoảng $0,5 \div 1,5$ kg/tấn quặng nghiền.

Vỏ tang trống đúc bằng gang hoặc hàn thép tấm dày có dạng hình trụ bịt hai đầu và có mấu để lắp vào ổ trục. Tang trống quay nhờ động cơ truyền động qua bánh đai. Ở vỏ tang trống có hai cửa có nắp kín bố trí đối diện nhau để cấp liệu (tinh quặng, nước, thủy ngân, bi thép) và tháo liệu.

Quá trình hỗn hống trong thiết bị này được thực hiện như sau: liệu được nạp vào qua cửa trên. Lượng thủy ngân dùng cho quá trình thường gấp $8 \div 15$ lần lượng vàng có trong nguyên liệu. Thời gian hỗn hống từ $2 \div 10$ h. Khi kết thúc quá trình, cho tang trống ngừng quay, mở nắp cửa dưới để tháo hỗn hống cùng bùn quặng qua phễu gom xuống bàn đãi để tách hỗn hống. Phần lớn thủy ngân được thu gom trong phễu. Để tránh mất mát thủy ngân do sự tạo bọt dưới tác động của tốc độ nghiền lớn, trong giai đoạn đầu của quá trình hỗn hống, người ta chỉ nghiền quặng với nước. Sau một thời gian nghiền nhất định mới nạp thủy ngân, đồng thời giảm tốc độ quay của tang trống. Cũng với mục đích giảm tạo bọt thủy ngân, một số trường hợp có thể cho thêm xantoghenat (RO-CS-SM) vào bùn nghiền. Hiệu suất thu hồi vàng của phương pháp hỗn hống trong bằng $65 \div 85\%$.

Ở một số cơ sở người ta kết hợp sử dụng máy nghiền đĩa trước khi tiến hành hỗn hống trong máy nghiền bi.



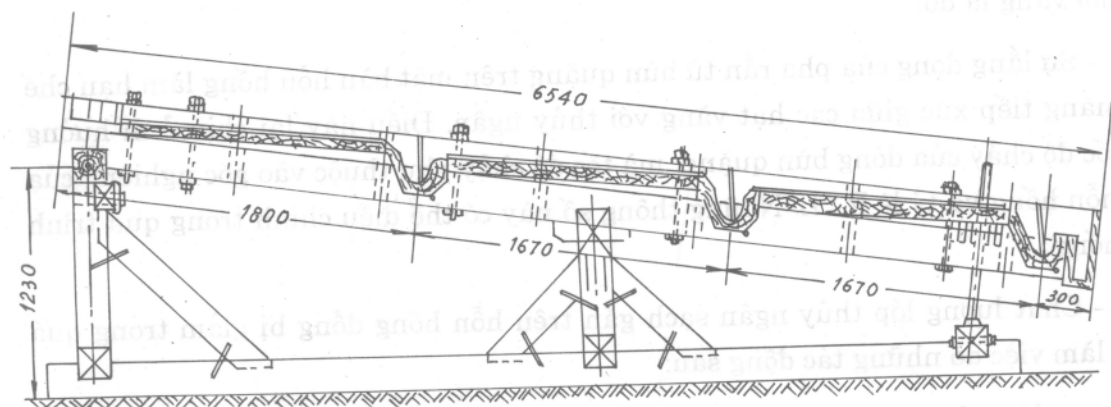
Hình 4.4. Máy nghiền bi hình tang trống.

1- vỏ; 2- thành bên; 3- đĩa gang; 4- ổ trục; 6-bánh đai; 7- cửa có nắp.

4.2.2. Phương pháp hỗn hống ngoài (còn gọi là phương pháp ngoại amangam).

Phương pháp hỗn hống ngoài được thực hiện trên bàn hỗn hống (hình 4.5)

Bàn hỗn hống chủ yếu là một mặt phẳng nghiêng, gồm các tấm gỗ được phủ tấm đồng đã hỗn hống hóa (được gọi là mặt phẳng amangam).



Hình 4.5. Bàn hỗn hống ngoài.

Chiều dài bàn $5 \div 6$ m, chiều rộng $1 \div 2,5$ m, góc nghiêng $8 \div 10^\circ$ C. Bùn quặng chứa vàng chảy dọc theo bề mặt bàn. Các hạt vàng chuyển động trong lớp dưới của bùn quặng được tiếp xúc với thủy ngân và bị thấm ướt, tạo thành hỗn hống vàng nằm lại trên bàn. Để thu gom các hạt vàng lớn và hỗn hống bị trôi, trên mặt bàn có các rãnh cắt ngang cách nhau $1,5 \div 1,8$ m. Cuối bàn có bộ phận thu gom dạng máng có tấm chắn ngang hoặc van thủy lực.

Mặt phẳng hỗn hống của bàn được chuẩn bị như sau: dùng tấm đồng dày $3 \div 5$ mm phủ lên mặt gỗ của bàn dãi. Làm sạch bề mặt tấm đồng bằng hỗn hợp NH_4Cl , cát và thủy ngân, cho đến khi hỗn hống đồng tạo ra trên bề mặt và có khả năng giữ chặt lớp thủy ngân mỏng trắng miết lên nó. Hàng ngày người ta cho bàn dãi ngừng làm việc để thu sản phẩm. Amangam được lấy ra bằng cái nạo bọc cao su hoặc da. Tiếp đó rửa sạch tấm đồng và tạo mặt phẳng amangam mới bằng cách tráng miết lại lớp thủy ngân. Bàn hỗn hống ngoài thường được đặt sau quá trình hỗn hống trong để thu gom bổ sung các hạt vàng hỗn hống và thủy ngân từ quặng đuôi. Đôi khi dùng thiết bị này để thu gom các hạt vàng trước quá trình xyanua hoặc tuyển nổi. Năng suất của bàn hỗn hống được đặc trưng bằng diện tích bề mặt cần thiết để xử lý 1 tấn quặng trong một ngày. Khi làm việc với bùn quặng của máy nghiền bánh lăn, năng suất đạt $0,3 \div 0,5 \text{ m}^2/\text{t. ngày}$; Khi thu gom các hạt vàng từ quặng trước khi đưa đi tuyển nổi hoặc xianua hóa, năng suất đạt $0,1 \div 0,2 \text{ m}^2/\text{t. ngày}$. Nhìn chung, năng suất của phương pháp hỗn hống ngoài cao hơn so với phương pháp hỗn hống trong và thường được dùng để xử lý cả quặng lẫn tinh quặng. Tiêu hao thủy ngân của phương pháp hỗn hống ngoài thấp hơn so với hỗn hống trong từ $2 \div 3 \text{ g/tấn quặng}$. Nhược điểm của phương pháp hỗn hống ngoài là hiệu suất thu

hồi vàng thấp hơn phương pháp hỗn hống trong. Nguyên nhân làm giảm hiệu suất thu hồi vàng là do:

- Sự lắng đọng của pha rắn từ bùn quặng trên mặt bàn hỗn hống làm hạn chế khả năng tiếp xúc giữa các hạt vàng với thủy ngân. Điều này lại chịu ảnh hưởng của tốc độ chảy của dòng bùn quặng, mà tốc độ chảy phụ thuộc vào góc nghiêng của bàn hỗn hống và tỷ lệ $R : L$. Những thông số này có thể điều chỉnh trong quá trình hỗn hống.

- Chất lượng lớp thủy ngân sạch gắn trên hỗn hống đồng bị giảm trong quá trình làm việc do những tác động sau:

- + Hàm lượng các kim loại bạc, đồng, chì, sắt vượt quá 0,1%;

- + Do thủy ngân bị ố tại một số khu vực bề mặt bàn hỗn hống.

Vết ố màu xanh là dấu hiệu của đồng oxyt lẫn vào thủy ngân, còn các vết ố màu đen là kết quả tương tác giữa bề mặt lớp thủy ngân mỏng và các sunfua kim loại. Các vết ố màu xanh có thể được khử bằng cách hòa tan màng oxyt bằng dung dịch 0,3% xianua hay 0,5% dung dịch NaOH và đánh bóng bằng hỗn hống natri. Trường hợp mặt bàn hỗn hống bị oxy hóa nặng thì xử lý như sau:

- + Thay tấm đồng mới.

- + Xử lý lại bề mặt hỗn hống như công nghệ đã trình bày. Để khử lớp hỗn hống đồng có lẫn vàng, người ta kết hợp xử lý nhiệt với việc sử dụng một số hóa chất.

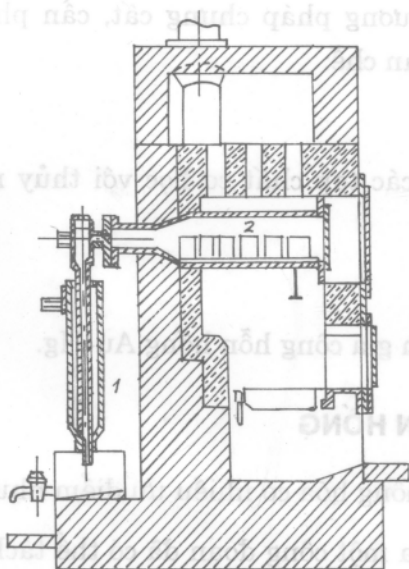
- Do nước dùng tạo hỗn hợp bùn quặng chứa các tạp chất hữu cơ hoặc các chất hoạt động bề mặt làm cho các hạt vàng nổi lên.

4.3. XỬ LÝ HỖN HỐNG ĐỂ THU HỒI VÀNG

Sản phẩm của các quá trình hỗn hống trong hoặc hỗn hống ngoài, thu được từ các thiết bị nghiền bánh lăn, nghiền tang trống và bàn hỗn hống rất đa dạng về thành phần và trạng thái. Các hỗn hống này có thể ở dạng se cứng hoặc sệt, chứa khoảng 90% thủy ngân và một lượng nhất định tạp chất kim loại cùng bùn quặng. Để loại bỏ các thành phần không có ích, người ta tiến hành rửa hỗn hống nhiều lần bằng nước nóng trong các thùng bằng gang hoặc bằng sứ. Nếu hỗn hống đặc sệt khó rửa thì pha loãng hỗn hống bằng thủy ngân hoặc trộn với các hỗn hống lỏng khác. Bề mặt hỗn hống sau khi rửa phải sáng như mặt gương. Tiếp theo hỗn hống được đưa đi lọc ép qua vải dày để tách thủy ngân dư. Phần thủy ngân dư chảy qua vải lọc chứa khoảng 0,2% Au (tương ứng với độ hòa tan của vàng trong thủy ngân), thủy ngân này được dùng trở lại quá trình hỗn hống hóa. Hỗn hống vàng thu được

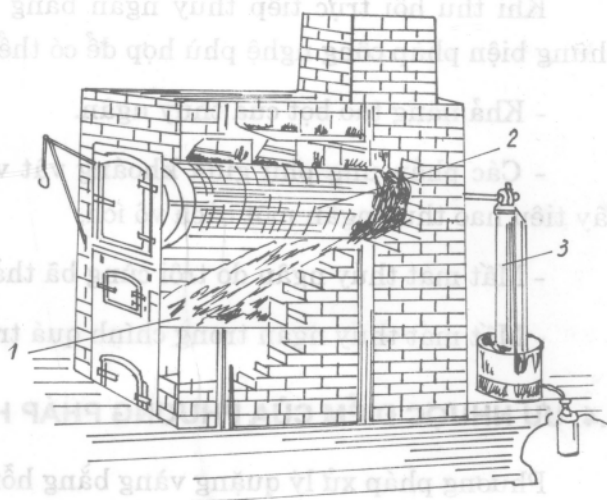
ở dạng gần khô đưa đi chưng bay hơi. Hàm lượng vàng trong hỗn hống vàng này dao động trong khoảng từ 20 - 50%. Khi xử lý quặng chứa hạt vàng lớn sẽ thu được hỗn hống có hàm lượng vàng cao, vì sự khuếch tán thủy ngân vào hạt vàng lớn sẽ không sâu.

Quá trình chưng hỗn hống thực hiện trong lò chưng kiểu múp bằng hoặc lò ống như trên hình 4.6 và hình 4.7.



Hình 4.6. Lò múp chưng hỗn hống.

- 1- bộ phận ngưng tụ Hg;
- 2- nồi sắt chứa hỗn hống.



Hình 4.7. Lò ống chưng hỗn hống.

- 1- buồng đốt; 2- ống chưng;
- 3- bộ phận ngưng tụ Hg.

Hỗn hống vàng cứng được chất vào hộp chưng bằng thép dày bằng nắp lưới. Hộp này đặt trong ống chưng bằng gang. Hơi thủy ngân bay lên được dẫn bằng ống thép đến bộ phận ngưng tụ ngoài lò.

Để tránh nổ do phân hóa mạnh các hợp chất liên kim Au-Hg trong lò ống chưng, đầu tiên người ta giữ nhiệt độ chưng ở $350^{\circ} \div 400^{\circ}\text{C}$. Khi phần lớn thủy ngân đã bay hơi, nâng nhiệt độ lên tới $750^{\circ} \div 800^{\circ}\text{C}$ để thủy ngân có điều kiện bay hơi triệt để. Do nhiệt độ thấp hơn, nên hiệu suất bay hơi của thủy ngân trong lò múp thấp hơn so với lò ống chưng. Thời gian chưng khoảng từ 3h ÷ 6h.

Trong thành phần sản phẩm sau quá trình chưng, ngoài vàng (ở lò múp vàng chiếm 60% - 80%; lò ống vàng chiếm 75 ÷ 90%) còn có các kim loại khác như Ag, Cu, Hg, v.v. Sản phẩm chưng có dạng bột hoặc bột xốp đưa đi cô lại trong nồi graphit, có cho thêm các trợ dung tạo xỉ và các chất oxy hóa như NaNO_3 , Na_2CO_3 ,

borat... Các tạp chất một phần bị oxy hóa tạo xỉ, vàng thô thường được đúc thành anôt để đưa đi tinh luyện. Trong phương pháp xử lý thu hồi vàng bằng hỗn hống hóa, vấn đề thu hồi và hạn chế mất mát thủy ngân có ý nghĩa quan trọng, không chỉ về phương diện kinh tế mà còn cả về phương diện bảo vệ môi trường sinh thái. Cũng như thủy ngân trong hỗn hống, thủy ngân kém chất lượng bị loại ra từ khâu xử lý phục hồi chức năng mặt bàn hỗn hống được tái sinh bằng phương pháp chưng cất.

Khi thu hồi trực tiếp thủy ngân bằng phương pháp chưng cất, cần phải có những biện pháp công nghệ phù hợp để có thể hạn chế:

- Khả năng tạo bọt của thủy ngân.
- Các phản ứng phụ giữa khoáng vật và các tạp chất cơ học với thủy ngân, gây tiêu hao thủy ngân một cách vô ích.
- Mất mát thủy ngân do trôi cùng bã thải.
- Mất mát thủy ngân trong chính quá trình gia công hỗn hống Au-Hg.

4.4. ƯU NHƯỢC ĐIỂM CỦA PHƯƠNG PHÁP HỖN HỐNG

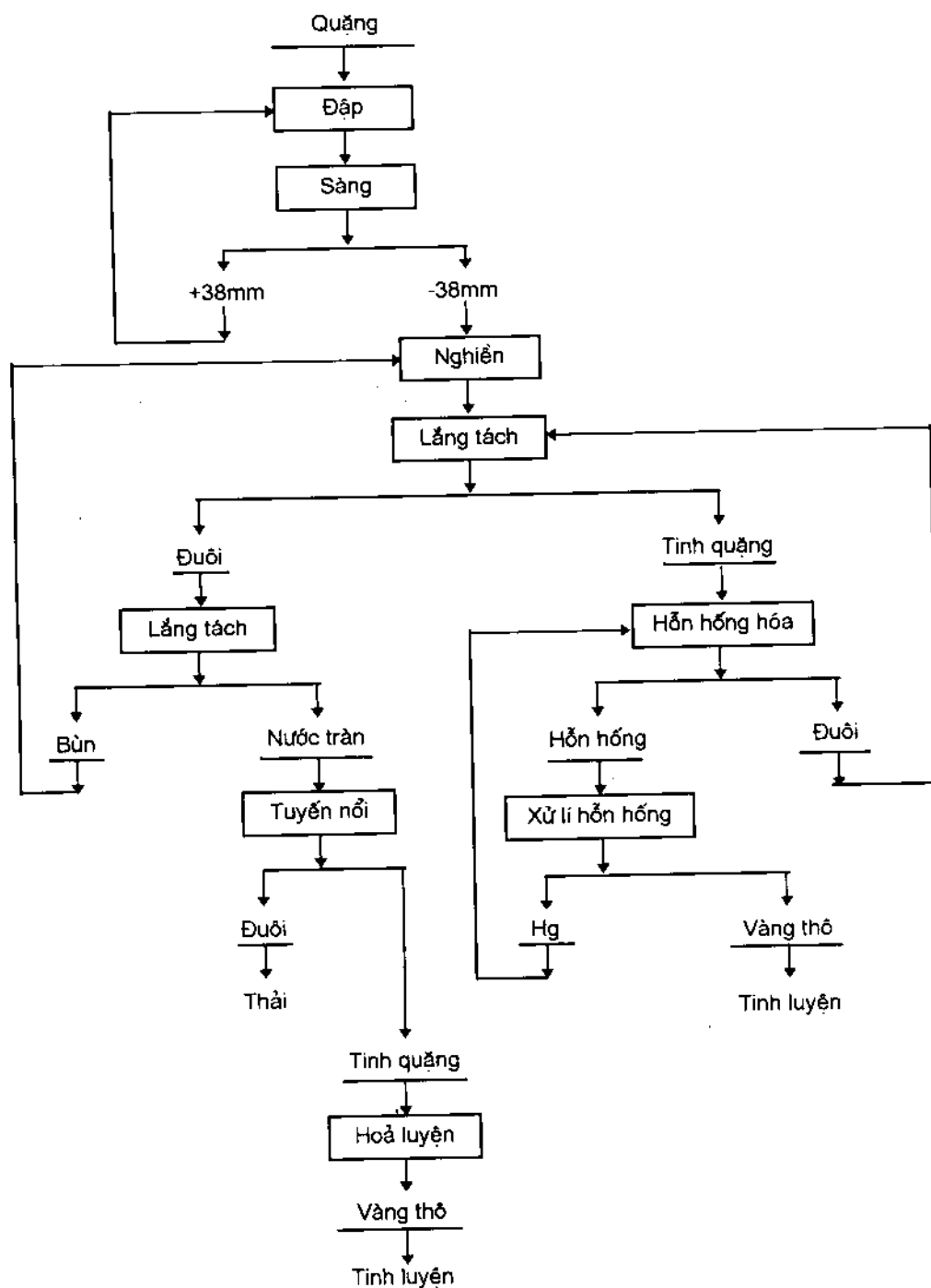
Phương pháp xử lý quặng vàng bằng hỗn hống hóa có nhiều ưu điểm như:

- Công nghệ xử lý rất đơn giản, chỉ cần qua một công đoạn đã có thể tách gần như triệt để vàng ra khỏi quặng. Có thể kết hợp quá trình hỗn hống hóa cùng với nghiền hay đãi nên dây chuyền sản xuất ngắn gọn, chiếm diện tích ít, hiệu quả cao.
- Quá trình xử lý hỗn hống vàng, thu hồi vàng, tách chia vàng và thủy ngân đơn giản và dễ thực hiện. Chất lượng sản phẩm vàng thô thu được có hàm lượng rất cao, chứa các tạp chất kim loại và phi kim loại rất thấp. Vì vậy quá trình tiếp để xử lý ra vàng sạch tương đối dễ dàng và đỡ tốn kém. Có thể tái sinh thủy ngân, để quay lại quá trình hỗn hống đầu, lượng thủy ngân thực tế tiêu hao không lớn nên chi phí sản xuất thấp.
- Thiết bị cho quá trình hỗn hống hóa đơn giản, vốn đầu tư thấp, thích hợp với mọi quy mô sản xuất, từ sản xuất nhỏ thủ công đến sản xuất lớn hiện đại.

Phương pháp hỗn hống thích hợp cho việc xử lý quặng vàng sa khoáng, tuy nhiên có nhược điểm khó xử lý các loại quặng có độ hạt vàng mịn.

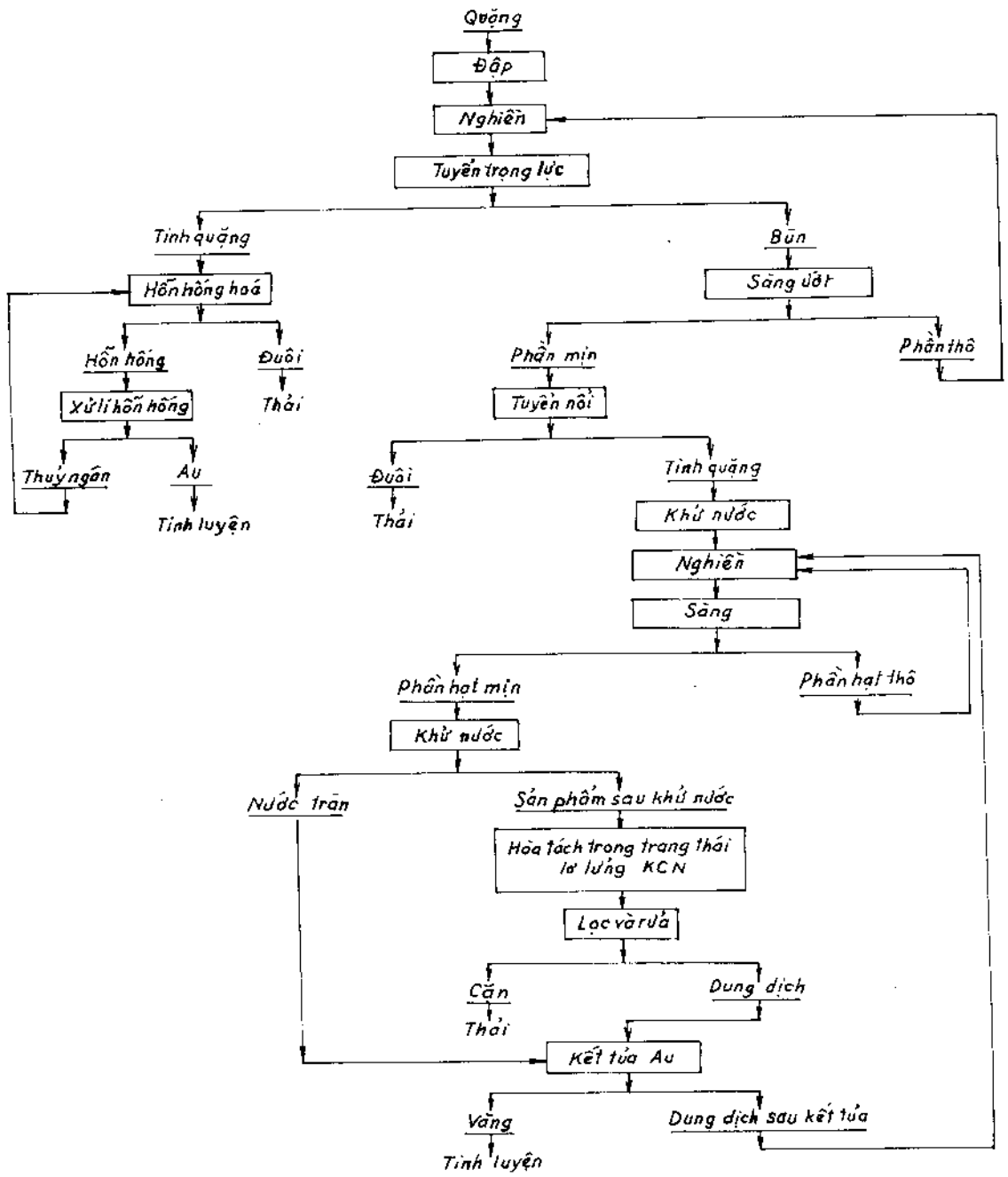
4.5. VÍ DỤ THỰC TẾ SẢN XUẤT VÀNG BẰNG HỖN HỐNG THỦY NGÂN

Sơ đồ công nghệ xử lý vàng đa kim của xí nghiệp Lafornerie (Canada) trên hình 4.8.



Hình 4.8. Sơ đồ công nghệ sản xuất Au từ quặng vàng đa kim của xí nghiệp Laforge (Canada)

Cũng có thể dùng sơ đồ công nghệ kết hợp tuyển trọng lực, hỗn hồng, tuyển nổi và xianua hóa để xử lý một số loại quặng vàng như trên hình 4.10.



Hình 4.10. Sơ đồ công nghệ kết hợp tuyển trọng lực, hỗn hồng, tuyển nổi và xianua hóa để xử lý quặng vàng.

Chương 5

LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP XIANUA

Phương pháp xianua là phương pháp chủ yếu để luyện vàng từ hàng thế kỷ nay. Luyện vàng bằng phương pháp xianua có nhiều ưu điểm như hiệu suất thu hồi vàng cao, năng suất lớn, vốn đầu tư thấp, xử lý có hiệu quả quặng vàng xâm tán, quặng nghèo, mà phương pháp hỗn hống thủy ngân không xử lý được. Cũng có khi phương pháp xianua được dùng để xử lý loại quặng đuôi tuyển trọng lực, tuyển nổi hoặc hỗn hống thủy ngân để tận thu vàng. Tuy nhiên phương pháp này cũng có nhược điểm là sử dụng xianua, chất độc gây tác hại cho người sản xuất và môi trường sinh thái.

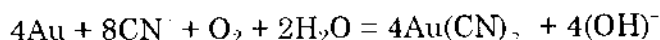
5.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Luyện vàng bằng xianua gồm có hai khâu chính là hòa tách quặng vàng bằng dung dịch kiềm xianua và tách vàng từ dung dịch xianua. Ngoài ra còn có hai khâu phụ là tái sinh dung dịch và xử lý bã vàng để thu vàng sạch.

5.1.1. Nhiệt động học của quá trình luyện vàng bằng xianua

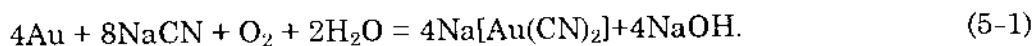
Có nhiều thuyết về sự hòa tan của vàng trong dung dịch kiềm xianua. Trong đó thuyết oxy của Elsner và thuyết peoxyt hydro của Bodlander đã được coi là hợp lý và đã được chứng minh bằng tính toán nhiệt động học cũng như bằng thực nghiệm.

Theo Elsner vàng và bạc trong phương pháp xianua bị hòa tan theo phản ứng cơ bản sau:

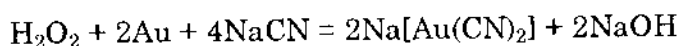
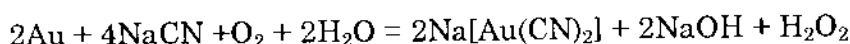


Trong đó các muối xianua được dùng là muối kim loại kiềm và kiềm thổ vì ion của chúng trong dung dịch nước có hoạt độ khá lớn và bền vững. Các muối này tương đối rẻ tiền và dễ kiếm. Gần đây người ta có xu hướng dùng muối CaCN_2 .

Phản ứng hòa tan nêu trên đây có thể viết đối với những trường hợp muối cụ thể, thí dụ với muối NaCN:



Theo Bodlander, vàng bị hòa tan theo 2 bước:



Trong phản ứng này H_2O_2 được coi là sản phẩm trung gian. Phản ứng hòa tan Elsner là tổng của hai phản ứng của Bodlander.

Cũng từ các phản ứng trên đây ta thấy rõ ràng rằng quá trình xianua hóa cần thiết phải có sự tham gia của oxy.

Khi phản ứng (5-1) đạt đến trạng thái cân bằng ta có:

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K_p.$$

$$K_p = \frac{a_{\text{OH}^-}^4 \cdot a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]}^4}{a_{\text{CN}^-}^8 \cdot a_{\text{O}_2}} \quad (5-2)$$

Tra các số liệu ΔG_{298}° trong sổ tay hóa lý, ta có thể tính được ΔG_{298}° của phản ứng (5-1):

$$\Delta G_{298(5-1)}^\circ = -191.000 \text{ J/mol}.$$

Thay số liệu vào (5-2) ta có:

$$K_p = 2,3 \cdot 10^{23} \frac{a_{\text{OH}^-}^4 \cdot a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]}^4}{a_{\text{CN}^-}^8 \cdot a_{\text{O}_2}} \quad (5-3)$$

Từ giá trị của ΔG_{298}° và K_p ta thấy phản ứng hòa tan vàng bằng xianua (5-1) xảy ra hoàn toàn theo chiều từ trái sang phải ngay cả khi hàm lượng xianua và oxy hòa tan trong dung môi rất bé.

Từ các công thức trên có thể rút ra một số nhận xét sơ bộ sau đây:

1. Mức độ hòa tan vàng vào dung dịch xianua phụ thuộc độ pH của dung dịch.

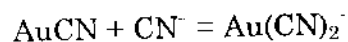
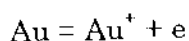
2. Mức độ hòa tan vàng vào dung dịch xianua phụ thuộc vào tỷ lệ nhất định giữa hàm lượng CN^- và oxy trong dung dịch. Trong đó nồng độ CN^- rất thấp và nhất thiết phải có mặt oxy.
3. Mức độ hòa tan vàng vào dung dịch xianua còn phụ thuộc nhiệt độ.

5.1.2. Bản chất điện hóa của quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua

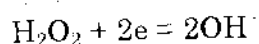
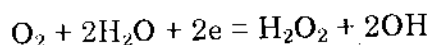
Nhà bác học Bonstra (1943) đã nhận ra việc hòa tan vàng trong dung dịch xianua tương tự quá trình ăn mòn điện hóa, sau đó Thomson (1947) đã chứng minh giả thiết này bằng thực nghiệm.

Quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua được xem xét như hoạt động của pin galvanic. Trong đó hạt vàng là một điện cực, còn khoáng vật dẫn điện trong đó hạt vàng xâm tán vào là một điện cực, dung dịch xianua là chất điện môi. Sự oxy hóa vàng thành các ion, kết hợp với ion xianua hình thành ion phức xianua vàng, đồng thời giải phóng điện tử. Muốn cho quá trình tiếp diễn, cần phải có chất hấp thụ các điện tử mà vàng giải phóng ra. Trong quá trình này oxy sẽ có tác dụng là chất khử cực, hấp thụ điện tử trở thành H_2O_2 trên bề mặt khoáng vật. Như vậy cơ chế hòa tan điện hóa vàng bao gồm hai quá trình: quá trình anốt chuyển vàng vào dung dịch ở dạng ion và giữ lại một lượng điện tử tương đương trong kim loại, quá trình catốt là quá trình đồng hóa các điện tử dư xuất hiện trong kim loại nhờ chất khử cực, chính là oxy. Biểu diễn quá trình đó theo phương trình điện hóa như sau:

Quá trình anốt.



Quá trình catốt

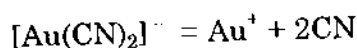


Vàng là kim loại có thế điện cực tiêu chuẩn rất dương $\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}}^\circ = +1,68\text{V}$. Trong dung dịch xianua, ion phức xianua vàng $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ có hằng số phân ly rất thấp. Vì vậy khi có mặt ion xianua tự do, hoạt độ của ion vàng tự do giảm hẳn.

Trong dung dịch xianua, thế điện cực của vàng biểu diễn bằng phương trình:

$$\begin{aligned}\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}(\text{CN})_2^-} &= \varphi_{\text{Au}}^\circ + \frac{RT}{ZF} \ln a_{\text{Au}^+} \\ \varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}(\text{CN})_2^-} &= 1,68 + \frac{8,314,298}{2,403991} \cdot 2,73 \lg a_{\text{Au}^+}\end{aligned}\quad (5-4)$$

Trong (5-4) hoạt độ của ion vàng a_{Au^+} được tính qua hằng số phân ly của ion phức $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$



$$K_a = \frac{a_{\text{Au}^+} \cdot a_{\text{CN}^-}^2}{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}} = 2,6 \cdot 10^{-38}$$

$$a_{\text{Au}^+} = 2,6 \cdot 10^{-38} \frac{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2}$$

Thay vào phương trình (5-4) ta có:

$$\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}(\text{CN})_2^-} = 1,68 + 0,059 \lg 2,6 \cdot 10^{-38} \frac{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2}$$

$$\varphi_{\text{Au}^+/\text{Au}(\text{CN})_2^-} = -0,54 + 0,059 \lg \frac{a_{[\text{Au}(\text{CN})_2]^-}}{a_{\text{CN}^-}^2}$$

Trường hợp hoạt độ của ion xianua tự do và xianua phức bằng một đơn vị ta có:

$$\varphi_A = -0,054 \text{ V}$$

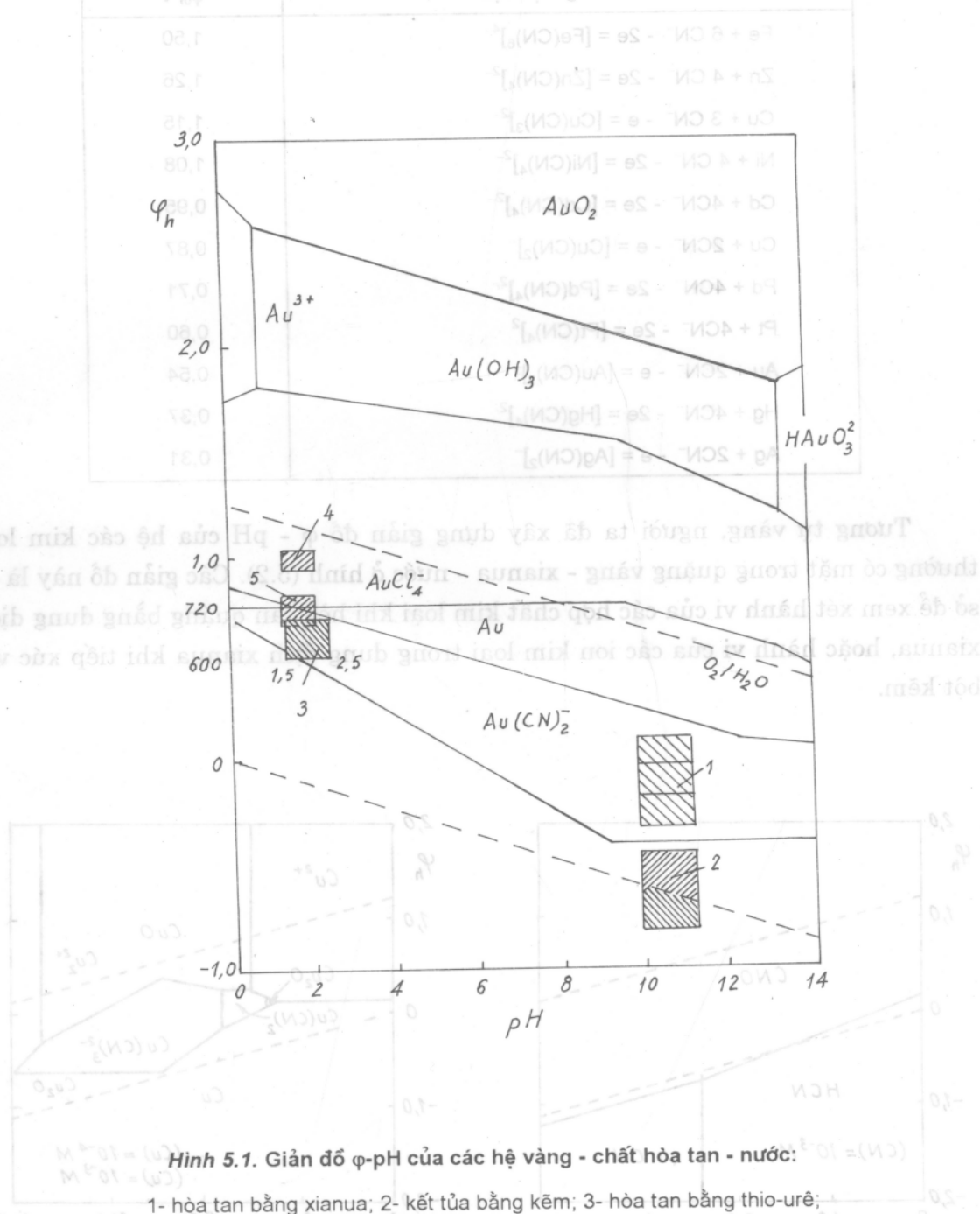
Trong quá trình catôt, thế điện cực oxy biểu diễn bằng phương trình:

$$\varphi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 1,229 + 0,0591 \cdot \text{pH}$$

Với các dung dịch xianua thường dùng trong thực tế sản xuất vàng, pH thường bằng 10 - 12. Ta có

$$\varphi_K \approx +0,52 \text{ V}$$

Từ các số liệu trên, xây dựng giản đồ quan hệ φ -pH của hệ vàng - chất hòa tan - nước hình (5.1). Trên giản đồ, các vùng gạch chéo là vùng các giá trị thực tế của φ và pH thường sử dụng trong các công nghệ sản xuất vàng khác nhau.

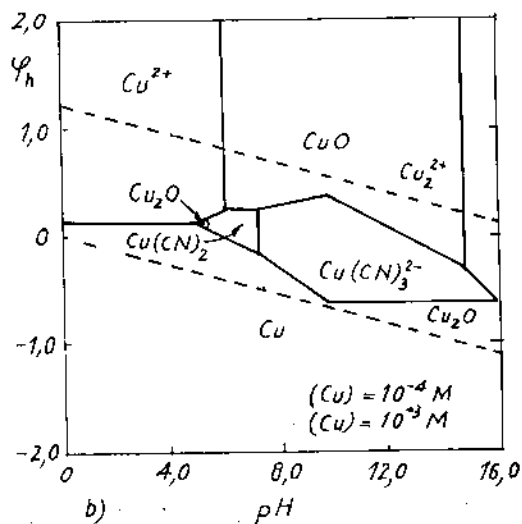
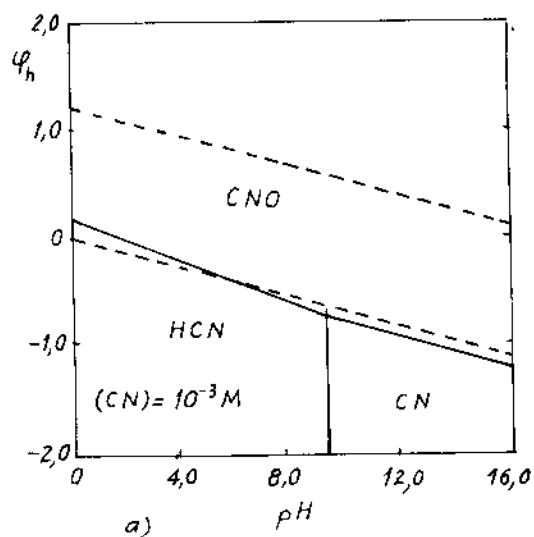


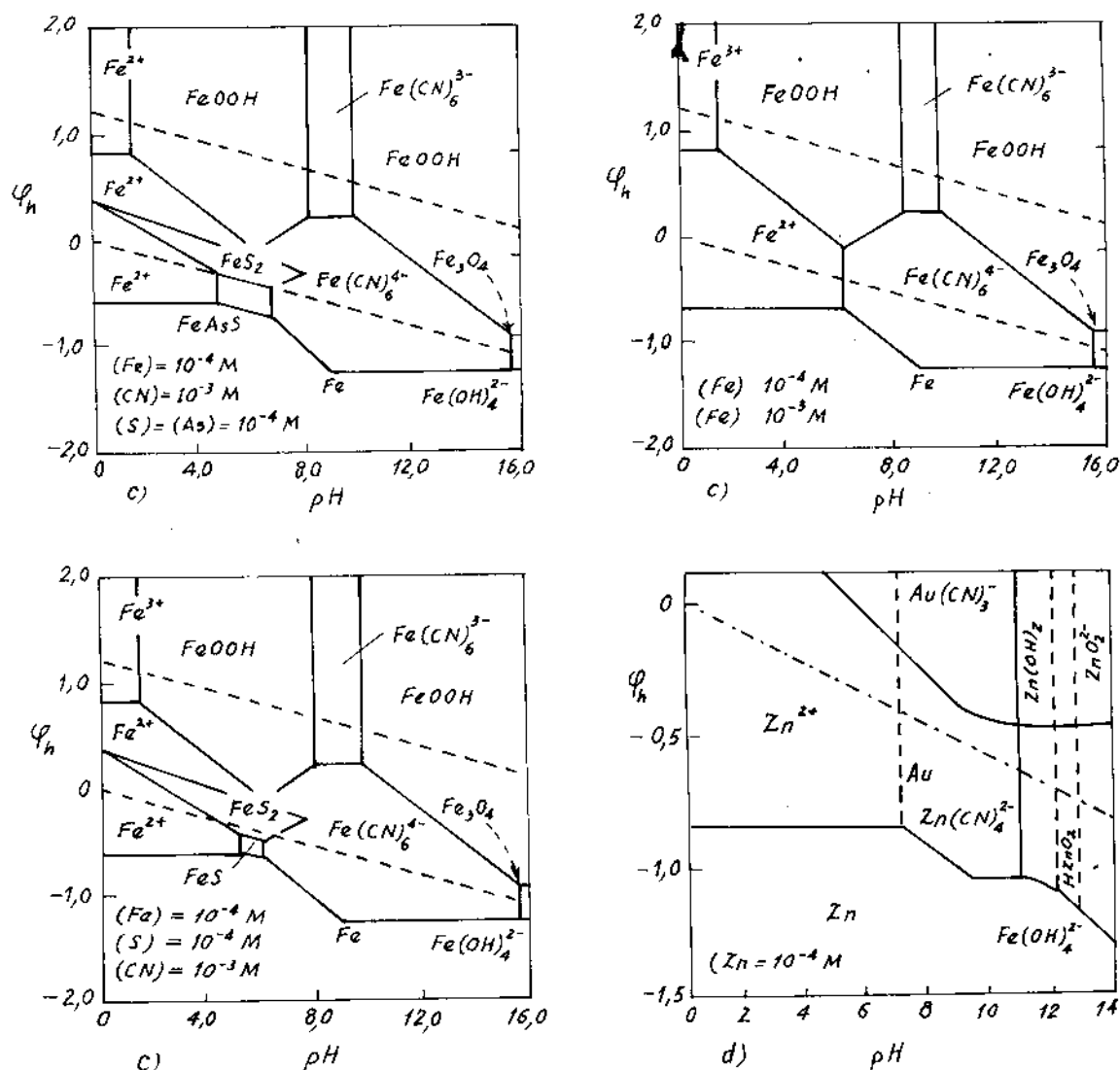
Thế điện cực của một số kim loại trong dung dịch xianua được trình bày trên bảng (5.1).

Bảng 5.1. Thế điện hóa của một số điện cực kim loại
trong dung dịch xianua

Phản ứng điện cực	φ_0, V
$Fe + 6 CN^- - 2e = [Fe(CN)_6]^{4-}$	1,50
$Zn + 4 CN^- - 2e = [Zn(CN)_4]^{2-}$	1,26
$Cu + 3 CN^- - e = [Cu(CN)_3]^{2-}$	1,15
$Ni + 4 CN^- - 2e = [Ni(CN)_4]^{2-}$	1,08
$Cd + 4 CN^- - 2e = [Cd(CN)_4]^{2-}$	0,95
$Cu + 2 CN^- - e = [Cu(CN)_2]^-$	0,87
$Pd + 4 CN^- - 2e = [Pd(CN)_4]^{2-}$	0,71
$Pt + 4 CN^- - 2e = [Pt(CN)_4]^{2-}$	0,60
$Au + 2 CN^- - e = [Au(CN)_2]^-$	0,54
$Hg + 4 CN^- - 2e = [Hg(CN)_4]^{2-}$	0,37
$Ag + 2 CN^- - e = [Ag(CN)_2]^-$	0,31

Tương tự vàng, người ta đã xây dựng giản đồ $\varphi - pH$ của hệ các kim loại thường có mặt trong quặng vàng - xianua - nước ở hình (5.2). Các giản đồ này là cơ sở để xem xét hành vi của các hợp chất kim loại khi hòa tan quặng bằng dung dịch xianua, hoặc hành vi của các ion kim loại trong dung dịch xianua khi tiếp xúc với bột kẽm.





Hình 5.2. Giản đồ φ - pH của các hệ:

a) CN - H₂O; b) Cu - CN - H₂O; c) Fe - CN - H₂O; d) Zn - CN - H₂O.

5.1.3. Động học của quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua

Phản ứng hòa tan vàng trong dung dịch xianua là phản ứng dị thể, xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa 2 pha rắn - lỏng. Sơ đồ hình (5-3) mô tả quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua. Quá trình hòa tan vàng diễn ra theo các bước:

- Vận chuyển oxy và vận chuyển ion CN^- đến bề mặt tiếp xúc với hạt rắn.
- Phản ứng hóa học tạo ra sản phẩm.
- Khuếch tán sản phẩm ra khỏi bề mặt tiếp xúc ...v.v.

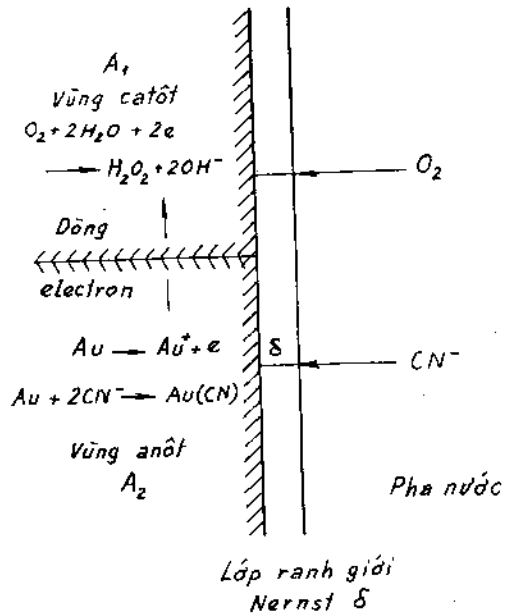
Vì tính chất nhiều giai đoạn của phản ứng hòa tan, tốc độ chung của quá trình được xác định bởi tốc độ chậm nhất của một trong ba giai đoạn. Việc xác định quá trình hòa tan thuộc chế độ nào, động học hóa học hay động học khuếch tán thường phải thông qua thực nghiệm. Các yếu tố công nghệ như tốc độ khuấy trộn, nhiệt độ sẽ giúp xác định được chế độ động học của quá trình hòa tan. Nếu tăng tốc độ khuấy đã làm tăng tốc độ hòa tan thì có thể dự đoán quá trình hòa tan thuộc miền động học khuếch tán, còn nếu tăng tốc độ khuấy trộn mà không làm tăng tốc độ hòa tan thật rõ rệt thì có thể cho rằng quá trình hòa tan thuộc miền động học hóa học. Nhiệt độ có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng hóa học mạnh hơn đến tốc độ khuếch tán. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng hóa học được biểu diễn bằng phương trình Arenius:

$$K = K_0 \cdot e^{-E_p/RT}$$

trong đó: K - hằng số tốc độ của phản ứng hóa học ở nhiệt độ TK ;
 K_0 - hằng số ứng với hằng số tốc độ phản ứng khi $E_p = 0$;
 E_p - năng lượng hoạt hóa của phản ứng hóa học cal/mol;
 R - hằng số khí cal/mol độ;
 T - nhiệt độ tuyệt đối, K.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ khuếch tán có thể mô tả bằng phương trình tương tự phương trình Arenius:

$$D = D_0 \cdot e^{-E_{KT}/RT}$$



Hình 5.3. Sơ đồ diễn tả quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua.

trong đó: D - hệ số tốc độ khuếch tán;

D_0 - hệ số tốc độ khuếch tán khi $E_{kt} = 0$;

E_{kt} - năng lượng hoạt hóa cal/mol.

Năng lượng hoạt hóa E_{kt} của quá trình khuếch tán bé hơn E_p năng lượng hoạt hóa của quá trình hóa học nhiều. Thường E_{kt} chỉ khoảng $2 \div 5$ kcal/mol còn $E_p = 15$ kcal/mol.

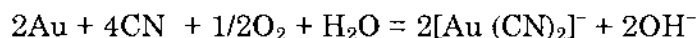
Khi tăng nhiệt độ quá trình sẽ chuyển từ miền động học hóa học sang miền động học khuếch tán, còn khi tăng tốc độ khuấy quá trình sẽ chuyển từ miền động học khuếch tán sang miền động học hóa học. Đôi khi, quá trình hòa tan nằm giữa chế độ động học hóa học và động học khuếch tán.

Cho đến nay vẫn chưa có một lý thuyết nào mô tả đầy đủ động học quá trình dị thể. Thông thường phải thông qua các kết quả thực nghiệm để xác định nhân tố quyết định đến tốc độ của quá trình nhằm tác động đúng vào nhân tố đó để thúc đẩy quá trình. Thực tế, trước khi xử lý loại quặng vàng cụ thể nào đó đều phải thí nghiệm để xác định các chế độ hòa tan tối ưu.

5.1.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan vàng trong dung dịch xianua

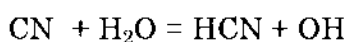
1. Ảnh hưởng của nồng độ xianua và nồng độ oxy

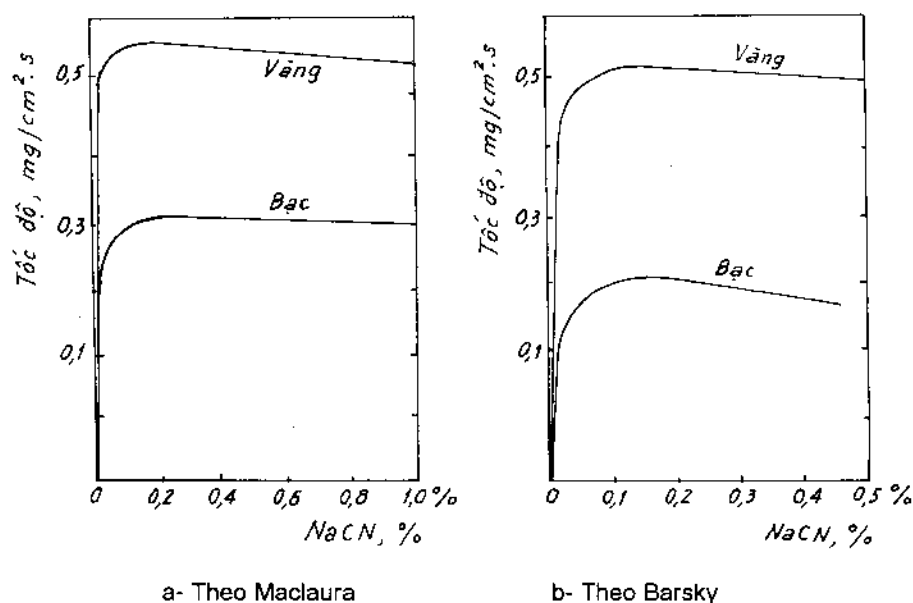
Quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua theo phản ứng:



Khi tạo điều kiện hòa tan loại trừ các yếu tố khuếch tán và nồng độ oxy hòa tan trong dung dịch đủ lớn thì tốc độ của phản ứng hòa tan trên đây chủ yếu phụ thuộc vào nồng độ xianua của dung dịch. Kết quả nghiên cứu của ảnh hưởng của nồng độ xianua đến tốc độ hòa tan vàng và bạc biểu diễn trên hình 5.4.

Từ kết quả trên hình (5.4) ta thấy khi tăng nồng độ xianua tốc độ hòa tan sẽ tăng theo quy luật tuyến tính cho tới một giá trị nhất định. Sau đó nếu tiếp tục tăng nồng độ xianua, tốc độ hòa tan vàng tăng chậm hơn rồi giảm dần. Điều đó có thể do khi nồng độ xianua tăng cao, phản ứng thủy phân xianua sẽ làm cho pH của dung dịch tăng lên theo phản ứng sau:





Hình 5.4. Ảnh hưởng của $[CN^-]$ đến tốc độ hòa tan vàng, bạc.

Và người ta đã xác định được giá trị pH của các dung dịch xianua có nồng độ khác nhau trên bảng 5.2.

Bảng 5.2. Độ pH của các dung dịch KCN

Nồng độ KCN, %	Độ pH
0,01	10,16
0,02	10,31
0,05	10,40
0,1	10,51
0,15	10,66
0,20	10,81

Thực tế quá trình hòa tan vàng trong dung dịch xianua có độ pH = 10 ÷ 12. Trong quá trình hòa tan khi nồng độ xianua thấp, tốc độ hòa tan chỉ phụ thuộc vào nồng độ xianua. Khi nồng độ xianua cao, tốc độ không phụ thuộc vào nồng độ xianua mà chỉ phụ thuộc vào áp

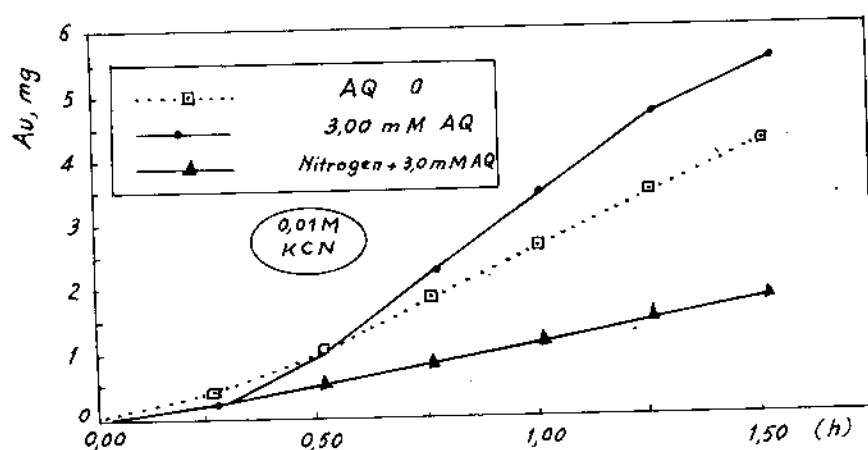
suất oxy. Tuy nhiên với quan điểm kỹ thuật không phải nồng độ của riêng oxy hòa tan, hoặc nồng độ xianua tự do là quan trọng, mà là tỷ số của hai nồng độ đó. Nếu cố gắng để dung dịch bão hòa oxy, mà lại thiếu xianua tự do thì tốc độ xianua hóa sẽ không đạt được giá trị cực đại. Ngược lại, khi hàm lượng oxy trong dung dịch thấp hơn giá trị lý thuyết thì hàm lượng xianua có dư cũng vô ích. Tỷ lệ thích hợp nhất của hàm lượng xianua tự do và oxy hòa tan trong dung dịch tính theo tỷ số phân tử:

$$\frac{[CN^-] \text{ mol}}{[O_2] \text{ mol}} = 6.$$

Thực tế để đạt tới trị số bão hòa của oxy hòa tan và xianua tự do trong dung dịch, người ta tiến hành nhiều biện pháp khác nhau như:

- Sục khí ở mức độ tạo các bong bóng liên tục (lưu lượng cao và áp suất thấp)
- Sục khí ở điều kiện tạo ra các dòng khí nhỏ (dạng tia), phân bố đều trên toàn bộ thiết diện bình phản ứng và hướng từ dưới lên.

Để tăng cường vai trò của oxy, người ta còn sử dụng chất xúc tác oxy hóa, để giúp cho phản ứng catốt nhanh hơn và sự hấp phụ oxy lên bề mặt khoáng vật tốt hơn. Một trong các chất xúc tác thường dùng là anthraquinone - 2 - sulphonic ký hiệu AQ hoặc các dẫn xuất của AQ. Các số liệu thực nghiệm về tác dụng xúc tác của AQ đến hòa tan của vàng đưa ra trên hình (5.5)



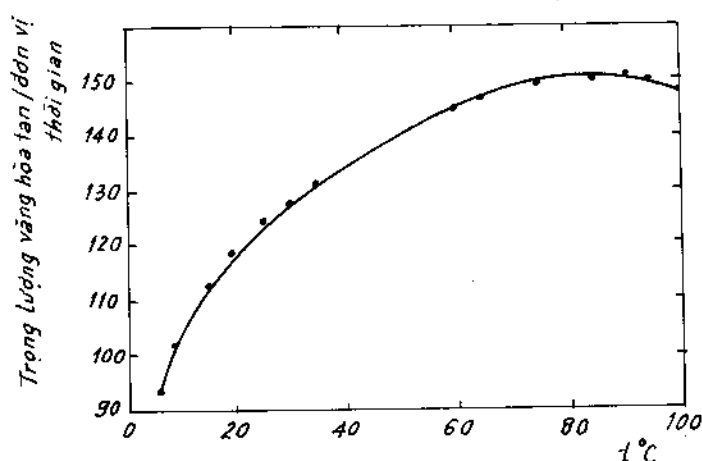
Hình 5.5. Sự hòa tan vàng có xúc tác AQ:

a) chỉ thổi khí - Δ -; b) thổi khí + xúc tác AQ - $\square$ -; c) thổi khí + AQ + nitrogen - $\bullet$ -

2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ hòa tan vàng

Nhiệt độ có ảnh hưởng tới các giai đoạn của quá trình hòa tan như: khuếch tán và phản ứng hóa học. Thực nghiệm cho thấy ở vùng nhiệt độ thấp, tốc độ hòa tan tăng tuyến tính cùng với nhiệt độ. Khi nhiệt độ tăng lên, khả năng hòa tan oxy vào dung dịch giảm đi làm giảm tốc độ hòa tan vàng.

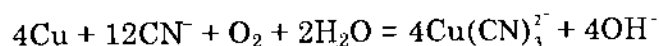
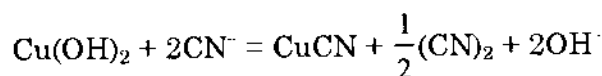
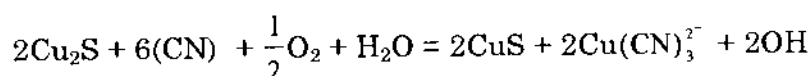
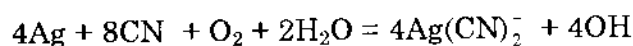
Bằng thực nghiệm Julian và Simant đã tìm ra nhiệt độ tối ưu cho quá trình hòa tan vàng là 85°C (hình 5.6)



Hình 5.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ hòa tan vàng trong dung dịch KCN, 0,25%.

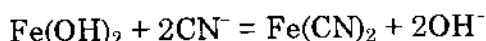
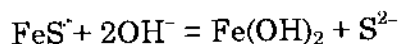
3. Ảnh hưởng của các khoáng vật đi kèm trong quặng vàng đến tốc độ hòa tan

Trong quặng vàng thường gặp một số khoáng vật thường liên kết với vàng như pyrit, galenit, sphalerit, cancopyrit, stipnit, pyrôtit, asenopyrit, uranit ... Hoặc các khoáng tạp phổ biến như: thạch anh, phenspat, mica, granat, canxit. Trong quá trình hòa tan quặng vàng, xianua không những chỉ phản ứng với vàng mà còn với bạc lẫn nhiều trong hạt vàng, cũng như với các khoáng đồng, tạo thành các muối phức hòa tan:

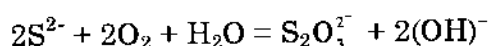
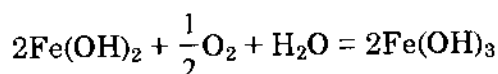


Bạc hòa tan có thể thu hồi cùng với vàng, sau đó tinh luyện tách bạc từ vàng thô. Đồng hòa tan gây ảnh hưởng xấu vì tiêu tốn xianua và gây khó khăn cho quá trình thu hồi vàng. Để hạn chế đồng hòa tan, với những quặng vàng chứa nhiều đồng người ta thường dùng xianua rất loãng để tốc độ hòa tan của khoáng đồng giảm mạnh đáng kể so với vàng.

Các khoáng sắt không trực tiếp tác động với xianua, nhưng sản phẩm oxy hóa của chúng như Fe(OH)_2 , FeSO_4 phản ứng với ion xianua, tạo thành ion phức Fe(CN)_2 , Fe(CN)_6^{4-} ... làm tiêu tốn xianua.

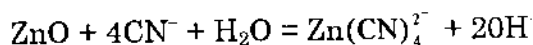


Ngoài ra khi có mặt FeS , tốc độ xianua hóa giảm đi, chủ yếu là do tiêu hao oxy hòa tan để oxy hóa tiếp sản phẩm oxy hóa của FeS .



Chính vì vậy nếu thiêu quặng vàng sơ bộ để chuyển FeS trong quặng về dạng Fe(OH)_3 sẽ làm giảm tác hại của FeS trong quá trình xianua hóa quặng vàng. Các hạt sắt kim loại rơi vào quặng do mài mòn máy nghiền sẽ làm giảm tốc độ xianua hóa, do tiêu tốn oxy để oxy hóa sắt thành Fe(CN)_6^{4-} .

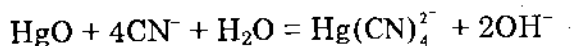
Khoáng kẽm ít gặp trong quặng vàng. Kẽm sunfua thực tế không phản ứng với xianua, nhưng oxyt và kẽm cacbonat dễ dàng chuyển vào dung dịch xianua.



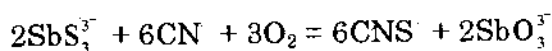
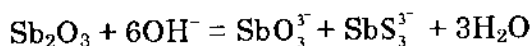
Vì vậy trong quặng vàng có kẽm sunfua nếu đem thiêu hoặc thổi không khí vào bùn quặng sẽ tăng khả năng chuyển kẽm vào dung dịch.

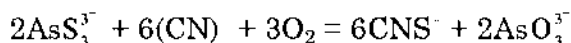
Thủy ngân có mặt trong quặng sau quá trình amangam không phản ứng với xianua.

Nhưng thủy ngân bị oxy hóa và sẽ phản ứng với xianua theo phản ứng:



Các khoáng của asen, antimoan không phản ứng với xianua, nhưng hòa tan vào dung dịch kiềm tạo thành các muối kiềm và nhanh chóng bị oxy hóa làm tiêu hao oxy:





Quặng vàng chứa nhiều asen trước khi xianua hóa nên thiêu để loại asen ở dạng As_2O_3 bay hơi.

Khoáng chì sunfua hầu như không có ảnh hưởng đến quá trình xianua vì phản ứng của nó với xianua rất yếu.

4. Ảnh hưởng của kích thước, hình dáng, đặc tính bề mặt các hạt vàng đến tốc độ hòa tan

Kích thước của hạt vàng có ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan. Hạt càng nhỏ hòa tan nhanh hơn quặng hạt lớn. Thường người ta tuyển trọng lực để tách các hạt vàng có kích thước lớn, hạt mịn mới đưa đi xianua hóa.

Hình dạng hạt vàng sẽ quyết định diện tích bề mặt hạt vàng, do đó cũng ảnh hưởng đến tốc độ hòa tan vàng. Với cùng khối lượng, các hạt vàng có dạng hình cầu có diện tích bề mặt nhỏ nhất, rồi đến hình lập phương, sau cùng là hình lá.

5.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP XIANUA

Thực tế có hai phương pháp xianua khác biệt nhau về sự chuyển động của dung dịch: phương pháp hòa tách thẩm thấu ngâm chiết và phương pháp khuấy tan.

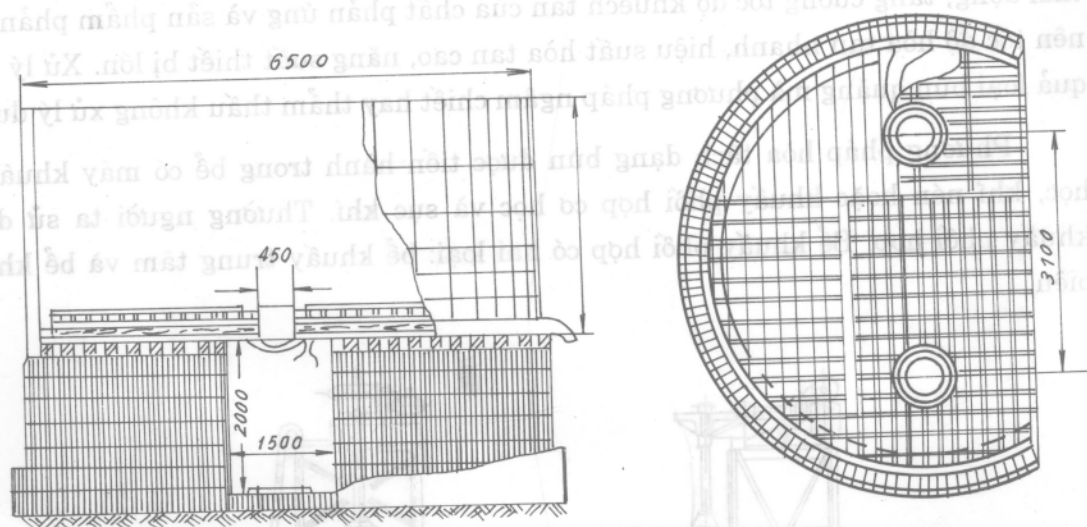
5.2.1. Phương pháp hòa tách thẩm thấu ngâm chiết

Nguyên tắc của phương pháp này là cho dung dịch xianua thẩm và chuyển động qua lớp quặng vàng nằm im. Theo đó, vàng sẽ hòa tan vào dung dịch xianua. Người ta khống chế tốc độ thẩm thấu, thời gian ngâm chiết và số lần ngâm chiết sao cho có thể hòa tan vàng ở mức cao nhất.

Thiết bị dùng cho quá trình ngâm chiết và thẩm thấu thường dùng các loại bể bằng gỗ hoặc bằng thép hoặc bằng nhựa. Cấu tạo của các bể ngâm chiết thẩm thấu được mô tả trên hình 5.7.

Bể gỗ, gồm các tấm gỗ dày 60 - 100mm được gia cố bằng đai sắt. Đường kính bể thường từ 5 ÷ 10m, chiều cao từ 2,5 ÷ 3,5m, dung tích từ 50 ÷ 300 tấn quặng (bể bằng thép có tiết diện hình chữ nhật và dung tích lớn hơn, khoảng 500 - 800 tấn quặng). Đáy bể là khung lưới gỗ, bao gồm các thanh gỗ có khe hở nhất định và đặt lớp nọ vuông góc với lớp kia. Phía trên lớp đáy gỗ có lót vải gai hoặc vải bố dày làm lớp lọc. Dưới đáy bể có lỗ tháo dung dịch. Bể được đặt trên hệ thống dầm và bệ

bằng gỗ, xi măng hoặc xây bằng đá. Bể gỗ có được ưu điểm là giá rẻ, lắp ráp đơn giản nhưng dễ bị rò rỉ, không thể làm những thùng quá lớn. Bể tôn thép 5 ÷ 10mm bảo đảm kín, bền, dung tích lớn nhưng giá thành cao.



Hình 5.7. Bể hòa tan vàng bằng phương pháp ngâm thấm thấu.

Quặng vàng sau khi đập, xay, phân cấp loại trừ các hạt quá nhỏ và bùn quặng, được nạp vào bể bằng băng tải, gòong hoặc bơm thủy lực. Quặng được dàn đều trong bể, đồng đều về chiều cao và độ hạt. Dung dịch xianua được bơm tưới lên mặt quặng, cho tới khi ngập lụt quặng. Sau thời gian nhất định sẽ tháo dung dịch và bổ sung dung dịch mới. Tốc độ dòng dung dịch phụ thuộc vào tính chất quặng, cỡ hạt, hình dáng hạt liệu, áp suất và nhiệt độ dung dịch. Với những hạt quặng đồng đều xianua có nồng độ 0,05 ÷ 0,2% tốc độ thấm thấu khoảng 0,03m/h. Người ta bố trí nhiều bể thấm tan liên tiếp và tiến hành cho dung dịch đi ngược chiều. Quặng đã nghèo vàng được dung dịch xianua mới giàu xianua và oxy tác dụng sẽ có hiệu suất hòa tan vàng lớn hơn. Thời gian hòa tách từ 4 ÷ 10 ngày phụ thuộc vào kích thước bể, bản chất quặng...

Để có thể hòa tách hoàn toàn vàng, cần phải cho dung dịch vào bể nhiều lần. Ví dụ với một loại quặng vàng thạch anh, dung dịch cho vào lần thứ nhất có nồng độ 0,12% NaCN, lần thứ hai 0,06% NaCN, lần thứ ba 0,003% NaCN, lần cuối cùng là nước sạch để rửa quặng đuôi.

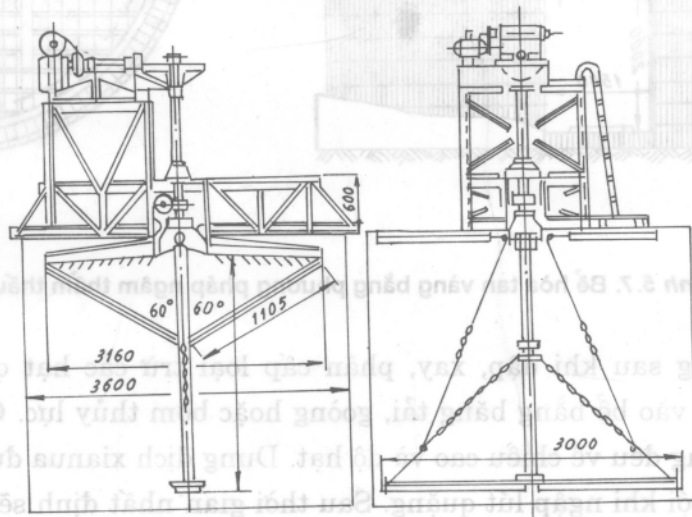
Phương pháp hòa tách thấm thấu ngâm chiết đơn giản và rẻ tiền, tuy nhiên nó không thể xử lý loại quặng mịn, nhiều sét vì sẽ tạo thành keo, cản trở quá trình thấm thấu sâu vào trong hạt quặng, làm giảm khả năng hòa tan của vàng.

Hiệu suất thu hồi của phương pháp này chỉ đạt từ $60 \div 70\%$.

5.2.2. Phương pháp hòa tách khuấy tan

Trong phương pháp hòa tách khuấy tan, hai pha rắn và lỏng tiếp xúc ở trạng thái động, tăng cường tốc độ khuếch tán của chất phản ứng và sản phẩm phản ứng nên tốc độ hòa tan nhanh, hiệu suất hòa tan cao, năng suất thiết bị lớn. Xử lý hiệu quả loại bùn quặng mà phương pháp ngâm chiết hay thẩm thấu không xử lý được.

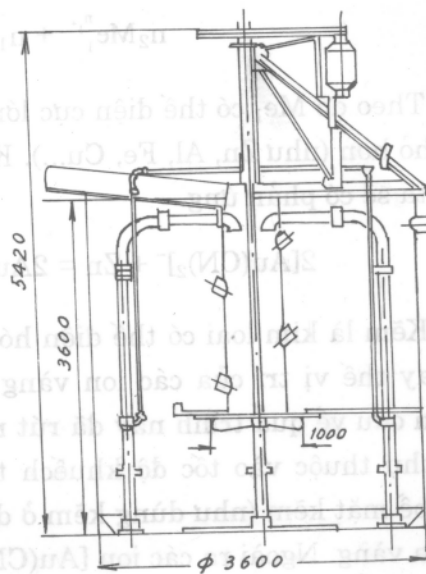
Phương pháp hòa tách dạng bùn được tiến hành trong bể có máy khuấy cơ học, khí nén hoặc khuấy phối hợp cơ học và sục khí. Thường người ta sử dụng khuấy phối hợp. Bể khuấy phối hợp có hai loại: bể khuấy trung tâm và bể khuấy biên.



Hình 5.8. Bể khuấy trung tâm.

Bể khuấy trung tâm (hình 5.8) làm bằng gỗ hoặc bằng sắt có đường kính $1,8 \div 9\text{m}$, chiều cao $3 - 7\text{m}$, dung tích hữu ích $12 - 350\text{m}^3$. Ở trung tâm của bể có trục đứng rỗng với tốc độ quay $2,5 \div 4$ vòng/phút gắn với chạc chữ thập có răng bừa. Khi trục quay, răng bừa sẽ làm chuyển động cặn từ biên vào trung tâm đến dưới lỗ của ống trung tâm (trục đứng rỗng). Người ta cho đưa khí nén vào bể qua ống sắt mỏng lồng trong ống trung tâm. Bùn quặng được hút lên theo khoang giữa hai ống, chuyển các hạt quặng vào trạng thái lơ lửng. Tiếp đó bùn được chảy vào hai phía của máng nghiêng gắn vào trục. Ở dưới đáy của máng nghiêng có các lỗ nhỏ. Từ đó bùn quặng phun trở ra bể. Các tia bùn phun ra từ máng nghiêng tạo nên việc cung cấp oxy cho dung dịch.

Bể khuấy biên hình 5.9 làm bằng thép tấm, ít khi làm bằng gỗ, có dung tích $6 \div 59 \text{ m}^3$. Ở trung tâm của bể có ống sắt đường kính 500 - 700 mm gắn các ống hở. Cần máy khuấy được lắp qua trục của ống sao cho cánh khuấy nằm ngay dưới ống và quay với tốc độ 130 - 200 vòng/phút. Trong bể lắp 4 ống biên cong ở phía trên và cho xuyên vào ống ở trung tâm. Khí nén đi theo qua ống biên. Khi cánh khuấy quay sẽ hút bùn qua ống ở trung tâm và văng bùn ra thành biên của bể. Từ đó bùn lại được hút vào trong ống trung tâm qua qua các lỗ hở.



Hình 5.9. Bể khuấy biên.

Trong quá trình hòa tách dạng bùn, do tiếp xúc tốt và đồng đều nên chỉ cần dung dịch xianua với nồng độ loãng hơn khi hòa tách thẩm thấu. Tỷ lệ R : L của bùn quặng vàng thạch anh từ 1 ÷ 2; quặng vàng sunfua từ 2 ÷ 4. Quá trình hòa tan khuấy tan có thể tiến hành gián đoạn hoặc liên tục. Hòa tách liên tục cho năng suất cao hơn so với hòa tách gián đoạn và được thực hiện ở đa số các nhà máy hiện đại.

5.3. TÁCH VÀNG TỪ DUNG DỊCH XIANUA

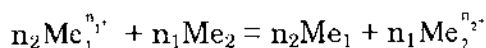
Sau quá trình hòa tách quặng vàng bằng dung dịch xianua, vàng bạc tan vào dung dịch và tồn tại dưới dạng ion phức $\text{Au}(\text{CN})_2^-$; $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Để thu hồi vàng có thể dùng các phương pháp sau:

- Ximăng hóa.
- Trao đổi ion.
- Dùng than hoạt tính.
- Điện phân.

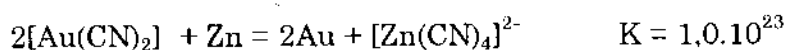
Mỗi phương pháp đều có ưu điểm riêng, khi chọn lựa phải dựa vào điều kiện thực tế, trình độ kỹ thuật, tính chất dung dịch và cân nhắc qua thực nghiệm để xác định cho phù hợp.

5.3.1. Tách vàng bằng ximăng hóa

Nguyên tắc của quá trình ximăng hóa là tất cả các kim loại có thể điện cực bé hơn có thể thay thế vị trí các ion trong dung dịch của các kim loại có thể điện cực lớn hơn. Đó là quá trình trao nhận điện tử theo phản ứng:

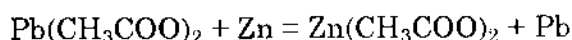


Theo đó Me_1 có thế điện cực lớn hơn (vàng) và Me_2 là các kim loại có thế điện cực nhỏ hơn (như Zn, Al, Fe, Cu...). Khi sử dụng kẽm làm chất ximăng hóa thay thế vàng ta sẽ có phản ứng.

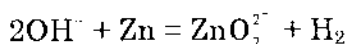


Kẽm là kim loại có thế điện hóa nhỏ hơn nhiều so với vàng, bạc, vì vậy kẽm dễ thay thế vị trí của các ion vàng bạc trong dung dịch xianua. Các công trình nghiên cứu về quá trình này đã rút ra kết luận rằng tốc độ ximăng hóa vàng bằng kẽm phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của ion phức $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ tới bề mặt kẽm. Tăng bề mặt kẽm (như dùng kẽm ở dạng phoi hoặc bột mịn) sẽ làm tăng khả năng kết tủa vàng. Ngoài ra các ion $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ không bắt buộc phải trực tiếp với bề mặt kẽm mà có thể phóng điện trên lớp vàng kết tủa phủ lên kẽm vì vàng là chất dẫn điện mạnh.

Cũng tương tự như vậy phản ứng ximăng hóa có thể xảy ra cả trên bề mặt của các kim loại khác tiếp xúc với kẽm, ví dụ khi cho chì axetat hoặc nitrat vào dung dịch. Khi đó trên kẽm tạo nên một lớp kết tủa bột chì làm phát triển bề mặt do phản ứng:

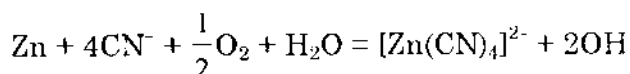


Dung dịch xianua thu được luôn luôn có dư xianua và kiềm tự do nên kẽm có thể phản ứng với kiềm và thoát hydro:



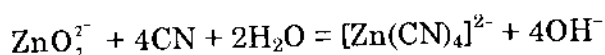
Phản ứng này làm hao tổn kẽm vô ích, ngoài lượng kẽm cần thiết để kết tủa vàng. Tuy nhiên kẽm được bọc lớp kết tủa bột chì bảo đảm kết tủa vàng tốt hơn, đồng thời giảm tiêu hao kiềm và bản thân kẽm. Vì vậy trong thực tế người ta thường cho một lượng nhỏ axetat chì vào dung dịch xianua để thúc đẩy việc kết tủa vàng và giảm tiêu hao kẽm.

Khi trong dung dịch có chứa oxy hòa tan có khả năng sẽ xảy ra phản ứng hòa tan ngược trở lại của vàng mới kết tủa và tiêu tốn kẽm theo phản ứng:



Vì vậy dung dịch xianua vàng trước khi đưa đi kết tủa vàng cần thiết phải loại bỏ oxy hòa tan. Sản phẩm của các phản ứng phụ là các hợp chất hydroxyt và xianit kẽm có độ hòa tan trong nước nhỏ, sau khi bão hòa sẽ tạo thành kết tủa màu

trắng, ngăn cản sự tiếp xúc của kẽm với dung dịch xianua, cản trở quá trình ximăng hóa và làm bẩn vàng. Để ngăn ngừa tạo kết tủa trắng cần giữ cho môi trường kết tủa có nồng độ xianua và kiềm cao. Khi đó sẽ có phản ứng ngược lại:



$\text{Zn}(\text{CN})_2$ sẽ hòa tan theo phản ứng:



Tóm lại, điều kiện tối ưu để ximăng hóa kết tủa vàng bằng kẽm là:

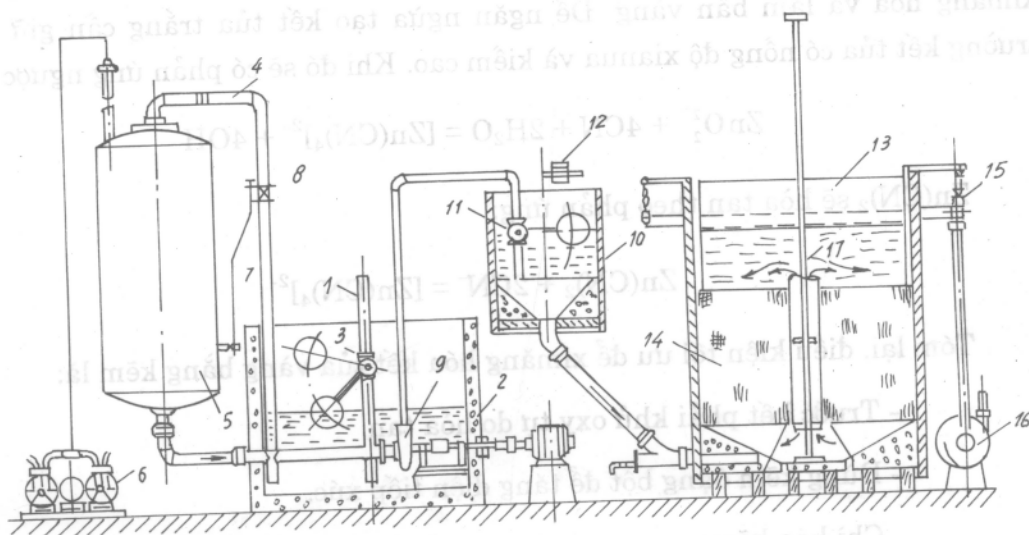
- Trước hết phải khử oxy tự do hòa tan.
- Dùng kẽm dạng bột để tăng diện tiếp xúc.
- Chì hóa kẽm.
- Giữ cho nồng độ xianua và kiềm đủ lớn.
- Khuấy trộn tốt.

Các tạp chất có mặt trong dung dịch xianua phân lớn có hại cho quá trình ximăng hóa do chúng tạo thành màng phủ lên mặt các hạt kẽm làm chậm hoặc ngừng quá trình kết tủa vàng.

Các sunfua kiềm tạo thành sunfua kẽm và chì, một lượng bé asen tạo với canxi thành asenat canxi và các oxyt silicic keo, các ion blombit, cùng với tạo thành canxisilicat và canxi blombit. Đồng bị hoàn nguyên thành đồng kim loại bao phủ bề mặt hạt kẽm ngăn trở quá trình ximăng hóa kết tủa vàng. Khi dung dịch có nồng độ đồng lớn, phải dùng bột kẽm khử đồng trước rồi mới tiến hành kết tủa vàng.

Thông thường trước khi kết tủa vàng phải lọc dung dịch xianua qua máy lọc. Để cường hóa quá trình lọc và rửa sau lọc, người ta thường cho thêm chất phụ gia làm chất keo tụ và làm xộp lớp lọc. Phụ gia thường là muối poliphosphat như natri hexameta phosphat $(\text{Na}_3\text{PO}_3)_6$ hoặc $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ với nồng độ $1 \div 3 \text{ g/m}^3$ dung dịch.

Phản ứng ximăng hóa vàng là quá trình dị thể, tốc độ của quá trình chịu ảnh hưởng lớn của tốc độ khuếch tán. Vì vậy các biện pháp tăng tốc độ khuếch tán đều làm tăng tốc độ kết tủa vàng, ví dụ: tăng diện tích tiếp xúc, khuấy trộn... Quá trình ximăng hóa kết tủa vàng thực hiện trong thùng khuấy. Hệ thống kết tủa vàng mô tả trên hình 5.10



Hình 5.10 Sơ đồ hệ thống thiết bị khử oxy và kết tủa vàng bằng bột kẽm:

- 1- ống; 2- thùng chứa; 3- van; 4- ống dẫn; 5- thùng khử oxy; 6- bơm chân không; 7- ống nối; 8- van;
9- bơm; 10- thùng trộn; 11- van điều tiết; 12- cấp bột kẽm; 13- thùng kết tủa vàng;
14- bộ lọc kiểu túi; 15- van; 16- bơm; 17- máy khuấy.

Theo sơ đồ ta thấy dung dịch xianua sau khi lọc được khử oxy ở thùng chân không 5, được bơm qua bể trộn bột kẽm 10, qua van điều tiết 11, sau đó được bơm sang thùng kết tủa vàng 13. Ở đây bột kẽm và dung dịch xianua được khuấy trộn liên tục và mạnh mẽ bằng máy khuấy 17. Sau khi kết tủa vàng dung dịch được chuyển vào máy lọc chân không 14.

Kết tủa vàng được tháo 2 ÷ 3 lần/tháng từ máy lọc, rửa sạch rồi đưa đi luyện vàng thô. Cặn này chứa 20 ÷ 50% vàng và bạc (bạc thường ở lẫn trong hạt vàng và có hành vi tương tự như vàng trong quá trình xianua), kẽm dư và các tạp chất khác.

Chi phí kẽm khi hàm lượng vàng nhỏ là 15 ÷ 25 g/tấn dung dịch, khi hàm lượng vàng lớn là 40 ÷ 50 g/tấn dung dịch.

5.3.2. Tách vàng bằng trao đổi ion

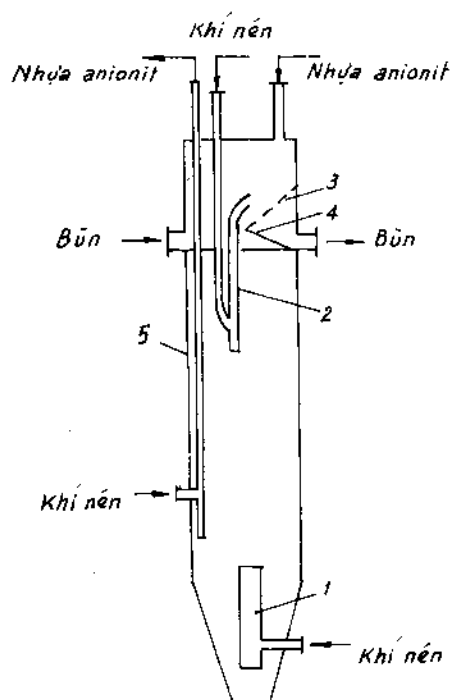
Khi hàm lượng vàng trong dung dịch xianua quá thấp, nếu dùng phương pháp ximăng hóa bằng bột kẽm hiệu quả không cao. Người ta dùng phương pháp trao đổi ion hay hấp phụ bằng than hoạt tính để chuyển vàng vào pha trung gian có hàm lượng cao hơn, sau đó mới dùng ximăng hóa hoặc điện phân. Quá trình tách vàng bằng trao đổi ion dựa trên nguyên tắc cho dung dịch xianua chứa vàng tiếp

xúc với ionit thích hợp. Các ionit sẽ hấp phụ ion phức vàng và giữ chúng lại, sau đó dùng dung dịch thích hợp hòa tan vàng đã hấp phụ trên ionit ra (quá trình giải phụ). Dung dịch thu được sẽ chứa vàng với hàm lượng cao hơn. Sau đó xử lý tiếp dung dịch bằng điện phân hoặc ximăng hóa.

Trong dung dịch xianua vàng tồn tại ở dạng anion phức $[Au(CN)_2]^-$ nên ionit dùng để hấp phụ vàng thường phải dùng là ionit. Quá trình trao đổi cationit có thể tiến hành theo 3 công nghệ sau đây:

- Trao đổi ion dung dịch xianua đã lọc trong.
- Trao đổi ion bùn quặng xianua hóa.
- Trao đổi ion đồng thời với quá trình xianua hóa.

Hai phương pháp công nghệ thứ nhất và thứ hai đơn giản nhưng phải thực hiện trong các thiết bị riêng rẽ. Công nghệ thứ 3 có thể kết hợp một phần hoặc toàn bộ quá trình xianua hóa với trao đổi ion, anionit được nạp cùng với quặng vào thùng hòa tan, kim loại quý tác dụng với xianua kiềm tạo thành phức chất tan vào dung dịch, chúng tiếp xúc với nhựa ionit và bị ionit hấp phụ, làm giảm nồng độ của chúng trong dung dịch. Vì vậy khi có mặt ionit quá trình hòa tách vàng được thúc đẩy, nhanh chóng và hoàn toàn hơn khi không có ionit. Chính vì ưu điểm này, phương pháp trao đổi ion kết hợp với xianua hóa được ứng dụng nhiều trong sản xuất. Thiết bị hòa tách kết hợp trao đổi ion trình bày trên hình 5.11.

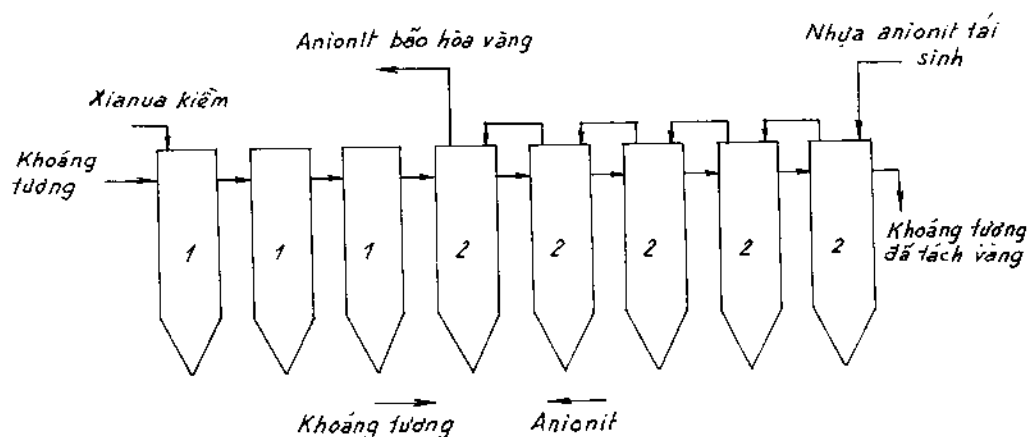


Hình 5.11 Thiết bị hòa tan trao đổi ion hỗn hợp:

- 1- ống dẫn khí nén; 2- ống thoát khoáng tương;
- 3- lưới nhựa; 4- máng tháo.

Trên hình 5.11 thấy rằng quá trình khuấy trộn được thực hiện bằng khí nén. Trong thùng có lắp lưới nhựa, mắt lưới có kích thước lớn hơn hạt quặng và nhỏ hơn ionit để khi vận hành bùn quặng lọt chuyển sang thùng khuấy phía sau, còn anionit bị giữ lại, theo đường riêng chuyển sang thùng phía trước. Các thùng hòa tan nối tiếp liên tục nhau theo phương thức ngược dòng (hình 5.12). Bùn quặng

được nạp vào thiết bị hòa tan đầu, tháo ra ở thiết bị hòa tan cuối. Ionit thì nạp vào thiết bị hòa tan cuối và tháo ra ở thiết bị hòa tan đầu.



Hình 5.12. Dây chuyền thiết bị hòa tan trao đổi ion liên tục:

1 - thùng hòa tan xianua trước; 2 - thùng hòa tan trao đổi ion.

Một vài thông số kỹ thuật trong quá trình trao đổi ion:

- Thời gian hòa tan và trao đổi ion phụ thuộc nhiều yếu tố, phải tiến hành thí nghiệm với từng loại quặng và loại ionit. Thời gian này từ 8 ÷ 24h.
- Lượng ionit cho một chu kỳ: tính bằng phần trăm thể tích ionit so với bùn quặng, thường chỉ số này bằng 1,5 ÷ 2%, không nên ít hơn 1,5% vì sẽ không đủ, cũng không nên lớn hơn 3% vì sẽ thừa ionit gây lãng phí.
- Thời gian luân chuyển ionit tính bằng khoảng thời gian từ khi nạp vào bình cuối đến khi lấy ra ở bình đầu, thường bằng 160 ÷ 180h.
- Vận tốc dòng bùn quặng và ionit: quá trình trao đổi tiến hành ngược dòng nên vận tốc nạp ionit phải tính cẩn thận. Thường nạp theo chu kỳ một giờ một lần và được tính theo công thức:

$$q = 2,5PC (a_H - a_p)\eta$$

trong đó: P - công suất xử lý quặng (t/h);

C - hàm lượng vàng trong quặng đưa vào;

a_H - thể tích làm việc của anionit cho tới lúc chuyển đi xử lý lại;

a_p - thể tích anionit sau khi chế biến lại;

η - hiệu suất thu hồi vàng %;

$K = 2,5$ hệ số chuyển đổi trọng lượng ionit từ khô sang ướt.

Quá trình hòa tách kết hợp trao đổi ion yêu cầu tỷ lệ Rắn/Lỏng tương đối lớn. Đó cũng là nhược điểm của phương pháp này.

Nhựa anionit sau khi hấp phụ vàng đưa đi giải phụ tách vàng và tái sinh ionit. Thành phần anionit bão hòa vàng và sau khi tái sinh đưa ra trên bảng 5.3.

Bảng 5.3. Thành phần anionit AM - 2B bão hòa vàng sau hấp phụ

Loại ionit \ Nguyên tố	Au	Ag	Zn	Cu	Fe	Ni	Co	CN ⁻	Cl ⁻	OH ⁻
Anionit bão hòa, mg/g	15,2	21,3	8,0	4,1	2,8	1,6	0,95	22	7,4	13,4
Anionit sau phục hồi, mg/g	0,3	0,5	0,6	1,0	0,9	0,6	0,8	0,5	2,5	46

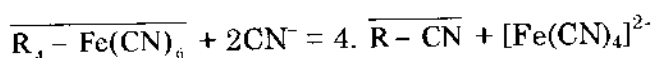
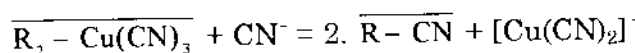
Thông thường các ionit bão hòa chứa 20% trọng lượng là vàng, sau khi phục hồi hàm lượng vàng còn lại 5 ÷ 6%, có nghĩa là 94 ÷ 95% vàng được thu hồi ở công đoạn chế biến này.

Công nghệ chế biến anionit như sau:

a) *Rửa sạch bùn quặng dính bám*: dùng nước sạch với lượng nước tiêu hao gấp 3 ÷ 4 lần thể tích anion đưa chế biến, thời gian lưu giữ anion trong tháp rửa 3 ÷ 4 giờ và thường đánh giá bằng màu sắc của ionit và nước rửa.

b) *Khử chất tạp*: Cho tác dụng với dung dịch 4 ÷ 5% NaCN để khử đồng và sắt.

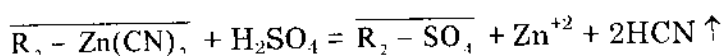
Các phản ứng xảy ra:

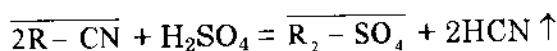


Có thể loại bỏ 80% Cu, 50 ÷ 60% Fe đã kết tủa lên anionit. Thời gian tiến hành 30 ÷ 36h. Không nên tiến hành lâu hơn, vì vàng có thể bị hòa tan theo.

Rửa sạch xianua: quá trình rửa bằng nước sạch với thời gian 15 ÷ 18h, lượng nước tiêu hao là 5 : 1 theo đơn vị thể tích.

- Cho tác dụng với axit nhằm tách kẽm và coban

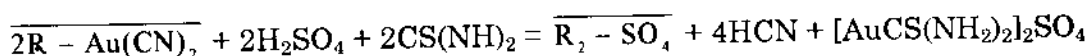




Quá trình này tiến hành trong 30 ÷ 36 h, nồng độ dung dịch H_2SO_4 khoảng 3%, tiêu hao dung dịch là 6/1 so với thể tích chất hấp phụ.

c) Giải phụ vàng

Các dung dịch để giải phụ vàng khỏi chất hấp phụ AM có thể là các dẫn xuất của axetol, metinol, etinol, nhưng chất OH - cabonit hay thioure $[NH_2)_2CS]$ có tác dụng hơn do việc tạo thành phức vàng $[AuCS(CN)_2]^{2+}$ hoà tan tốt trong dung dịch



Quá trình giải phụ vàng tiến hành trong thời gian 75 ÷ 90h, dung dịch gồm 2,5 ÷ 3% H_2SO_4 , 8 ÷ 9% axit thiocacbamit.

Kết quả các ionit đã giải phóng khỏi vàng và chuyển thành dạng sunfat. Dung dịch vàng thu được chứa 1 ÷ 2g vàng/lit tiếp tục đưa đi kết tủa để thu hồi.

Thường cứ một thể tích anionit phải dùng 4 ÷ 20 thể tích dung dịch giải phụ. Cũng có thể dùng kiềm với sunfoxianua ($NaOH$ 0,1N + $NH_4 CN$ 5N) thay cho dung dịch axit thioure.

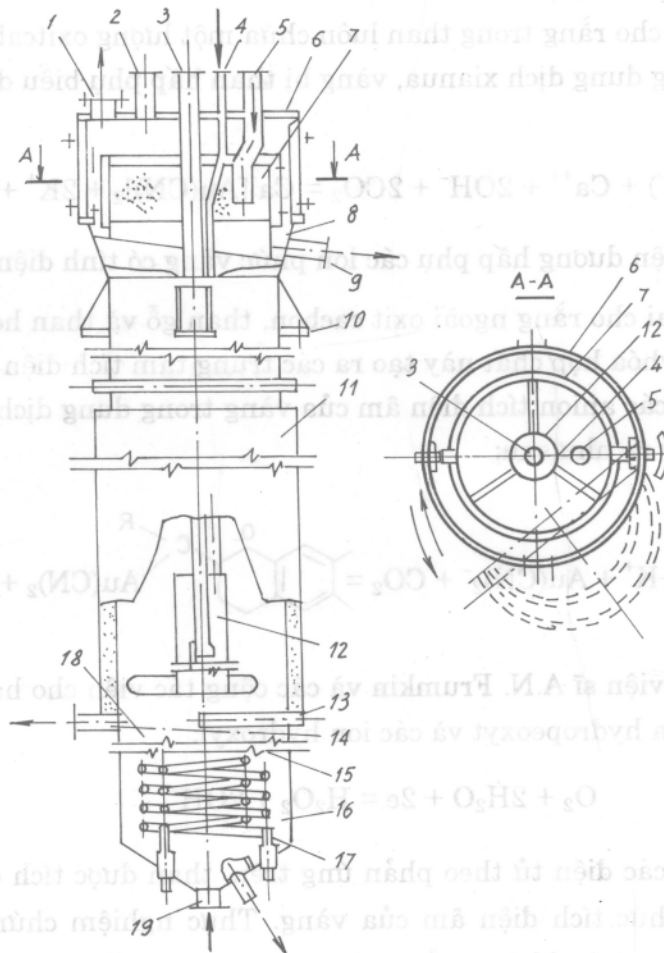
Rửa sạch thiocacbamit: sau khi giải phụ vàng, chất hấp phụ bị nhiễm bẩn nên phải rửa lại bằng nước sạch.

d) Tái sinh ionit: Nhằm hoàn trả gốc OH cho chất hấp phụ AM, giải phóng nốt một phần các chất bẩn không giải phóng được trong các bước chế biến bằng axit đã nêu trên. Dung dịch kiềm 4% $NaOH$ tốn khoảng 4 ÷ 5 lần thể tích anionit, sau đó rửa nước nhiều lần để khử $NaOH$, anionit tái sinh có đầy đủ tính năng như anionit mới và lại được quay lại quá trình trao đổi ion.

Thiết bị dùng để giải phụ vàng mô tả trên hình 5.13.

Cột giải phụ vàng làm việc theo nguyên tắc ngược chiều, dung dịch đi từ dưới lên, anionit đi từ trên xuống và được tháo ra ngoài qua cửa 13, dung dịch tháo qua cửa 8. Quá trình giải phụ có thể khử 96% Au, 97% Ag, 91% Cu, 97% Zn, 96,7% Ni và 75 ÷ 80 Fe ra khỏi nhựa anionit. Phương pháp hòa tách vàng bằng dung dịch xianua kết hợp trao đổi ion có nhiều ưu điểm như: quá trình được rút gọn nhiều, tốc độ và mức độ hòa tan vàng của xianua tăng, chi phí sản xuất giảm, vốn đầu tư thấp. Có thể xử lý có hiệu quả quặng vàng nghèo, ngoài ra có thể thu hồi các kim loại có ích khác có trong quặng. Tuy nhiên cũng tồn tại nhược điểm là giá thành ionit cao, giá dung dịch giải phụ cao, quá trình giải phụ và tái sinh ionit lâu và phức tạp. Các chất tạp nhạy cảm với anionit, dễ hấp phụ lên chúng làm giảm dung

lượng hấp phụ cũng là nhiệm vụ chính của anionit. Cần thiết phải có những nghiên cứu nhằm hoàn thiện phương pháp này là tìm ra loại ionit bền, có tính chọn lọc cao với vàng, bạc, platin, rẻ tiền dễ chế tạo và quá trình tái sinh đơn giản, nhanh hơn.



Hình 5.13. Cột giải phụ vàng:

- 1- ống thoát khí; 2- đo mức dung dịch; 3- trục; 4- bơm khí nén; 5- nạp anionit; 6- nắp đáy;
- 7- lưới phân phối dung dịch; 8- đoạn tháp trên; 9- lỗ tháo; 10- giá đỡ; 11- thân tháp;
- 12- ống phân phối; 13- cửa tháo anionit; 14- giá đỡ sàng; 15- sàng lỗ ϕ 15mm; 16- thân đệm;
- 17- hệ thống đun nóng dung dịch; 18- lớp lọc bằng nhựa; 19- cửa nạp dung dịch.

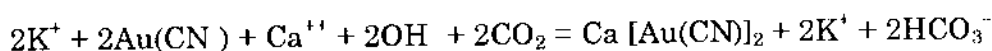
5.3.3. Tách vàng bằng than hoạt tính

Than hoạt tính có bề mặt riêng lớn, có khả năng hấp phụ các ion kim loại, nhất là kim loại quý. Vì vậy nó được dùng để tách vàng từ dung dịch xianua.

Nguyên lý của phương pháp tách vàng từ dung dịch xianua bằng than hoạt tính tương tự phương pháp trao đổi ion. Cho dung dịch xianua chứa vàng đi qua than hoạt tính, các ion vàng bị giữ lại, sau đó dùng chất giải phụ tách vàng khỏi than hoạt tính, xử lý dung dịch thu vàng và tái sinh than hoạt tính.

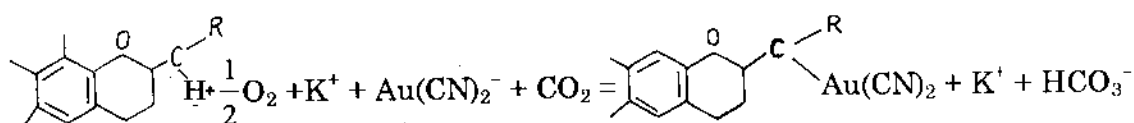
Về bản chất của quá trình, đang tồn tại ba thuyết sau:

- Gnoc và Skof cho rằng trong than luôn chứa một lượng oxitcacbonic và nó tạo ra axit cacbonic trong dung dịch xianua, vàng bị than hấp phụ biểu diễn bằng phản ứng sau:

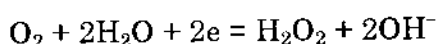


Than có tính điện dương hấp phụ các ion phức vàng có tính điện âm.

- Thuyết thứ hai cho rằng ngoài oxit cacbon, than gỗ và than hoạt tính còn có các cacbonyl. Khi oxy hóa hợp chất này tạo ra các trung tâm tích điện dương trên bề mặt hạt than sẽ hút các anion tích điện âm của vàng trong dung dịch. Theo Garten và Vay phản ứng xảy ra như sau:



Thuyết thứ ba, viện sĩ A.N. Frumkin và các cộng tác viên cho hay rằng oxy bị khử ở trên than tạo ra hydroperoxyt và các ion hydroxyl:

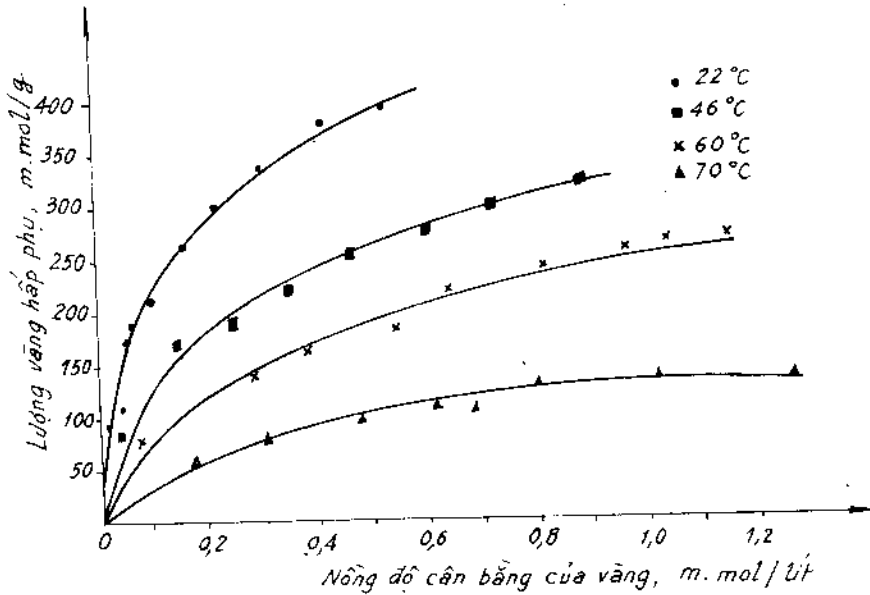


Do sự hấp phụ các điện tử theo phản ứng trên, than được tích điện dương sẽ hấp phụ các anion phức tích điện âm của vàng. Thực nghiệm chứng minh rằng không có oxy phản ứng trên không xảy ra và than không hấp phụ ion phức vàng. Các thí nghiệm về tốc độ hấp phụ của vàng trên than cho thấy sau 8 h quá trình hấp phụ kết thúc và nồng độ ion vàng trong dung dịch hầu như không thay đổi. Thực tế sản xuất thường hấp phụ than trong khoảng từ 6 ÷ 9h. Về lý thuyết khả năng hấp phụ than là 100 kgAu/1 tấn than, thực tế không vượt quá 5kg/tấn than. Điều đó có thể do nhiều nguyên nhân, chủ yếu do các tâm hoạt tính của than bị bao bọc bởi các hạt quặng hoặc sét, và do than còn hấp phụ nhiều ion kim loại khác như đồng, thiếc, kẽm.

Xem xét các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ của than thấy rằng:

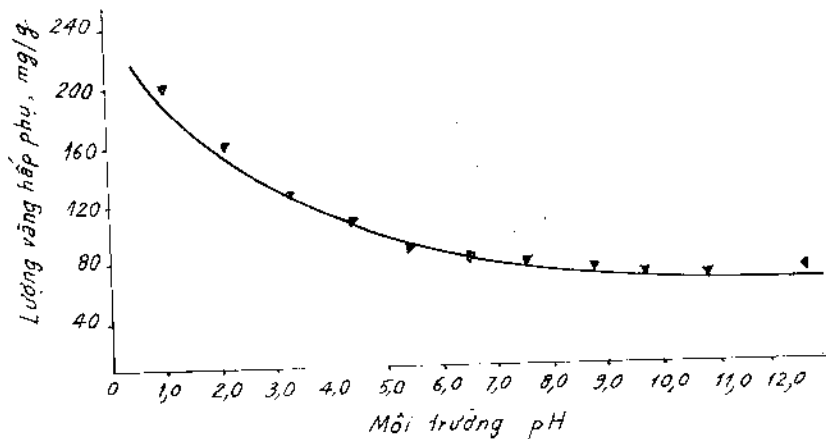
- Ở nhiệt độ thường than hấp phụ vàng tốt hơn ở nhiệt độ cao (hình 5.14).

- Độ pH của dung dịch càng thấp lượng vàng bị hấp phụ trên than càng cao hình (5.15).



Hình 5.14. Ảnh hưởng của nhiệt độ dung dịch đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính.

Trong điều kiện công nghiệp, người ta đã đạt tới nồng độ cân bằng của vàng trong dung dịch sau khi qua cột hấp phụ bằng than hoạt tính là 0,01 ÷ 0,02 mg/l. Số lượng cột hấp phụ và gián đồ đẳng nhiệt của quá trình hấp phụ ở từng cột được xác định bằng số liệu thực nghiệm.



Hình 5.15. Ảnh hưởng của pH của dung dịch đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính.

Giải phụ thu hồi vàng và tái sinh than hoạt tính

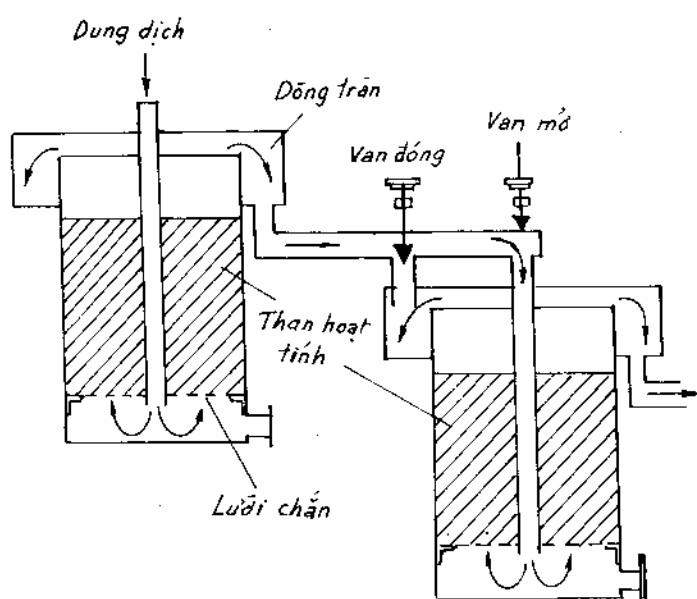
Than hoạt tính sau khi hấp phụ vàng thường chứa 5 kgAu/tấn than, ngoài ra còn có sét, cát, các kim loại khác như đồng, chì, kẽm, hợp chất vô cơ, v. v. Có nhiều loại dung dịch để giải phụ vàng và tái sinh than hoạt tính, như dung dịch natri sunfit, kiềm và xianua nóng, amoniac lỏng, v.v... giải phụ bằng kiềm xianua phải tiến hành ở nhiệt độ cao $80^{\circ}\text{C} \div 140^{\circ}\text{C}$ và thời gian rất dài $10\text{h} \div 48\text{h}$.

Giải phụ bằng amoniac lỏng tiến hành chỉ trong $15 \div 20$ phút đã giải phụ hết vàng và có thể tái sinh amoniac. Đây là tiến bộ mới nhất được ứng dụng vào sản xuất vàng trên thế giới.

Có thể giải phụ vàng trong than bằng điện phân. Một số trường hợp cần làm sạch CaCO_3 trên than đã giải phụ bằng cách ngâm trong dung dịch axit loãng. Sau đó rửa sạch than rồi nhiệt luyện lại ở 600°C đến 900°C để phục hồi cơ lý tính, độ xốp và hoạt tính để sử dụng lại.

Thiết bị để tách vàng bằng than hoạt tính có cấu tạo giống thiết bị trao đổi ion (hình 5.16).

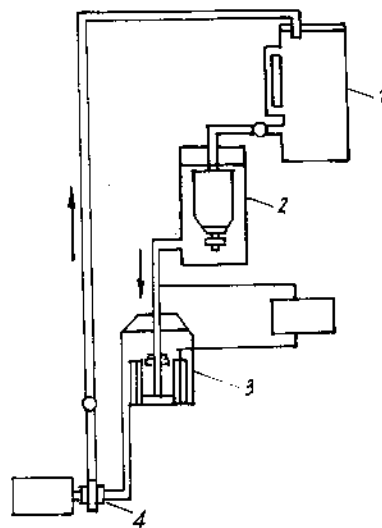
Quá trình hòa tách và hấp phụ kết hợp thực hiện trong thùng khuấy cơ giới và sục khí. Than hoạt tính có cỡ hạt $0,1\text{mm}$ hoặc $0,6 \div 2\text{mm}$ trộn cùng dung dịch xianua và bùn quặng. Sau khi kết thúc quá trình hòa tan vàng và hấp phụ bão hòa người ta mang tuyến nổi để tách than và dung dịch.



Hình 5.16. Cấu tạo và nguyên lý làm việc của thùng hấp phụ vàng bằng than hoạt tính.

Than bão hòa vàng mang đốt, tro than chứa vàng đưa đi luyện vàng. Nếu muốn tái sinh than người ta không đốt mà cho qua chất giải phụ qua thiết bị giải phụ trên hình 5.17.

Quá trình giải phụ bằng dung dịch NaOH và NaCN nóng. Dung dịch giải phụ được đun sôi ở thùng 1, chảy liên tục vào thùng 2, sau khi giải phụ vàng, dung dịch chứa vàng chảy xuống thùng 3 là thùng điện phân thu vàng. Trong thùng điện phân có 1 lưới tròn bằng nhựa, một lưới thép không gỉ bao ngoài lưới nhựa làm anôt, xung quanh ống trung tâm quấn dây thép không gỉ làm catot. Khi cho dòng điện qua vàng sẽ kết tủa lên catot. Dung dịch sau khi điện phân bơm về thùng 1 tiến hành chu kỳ giải phụ mới.



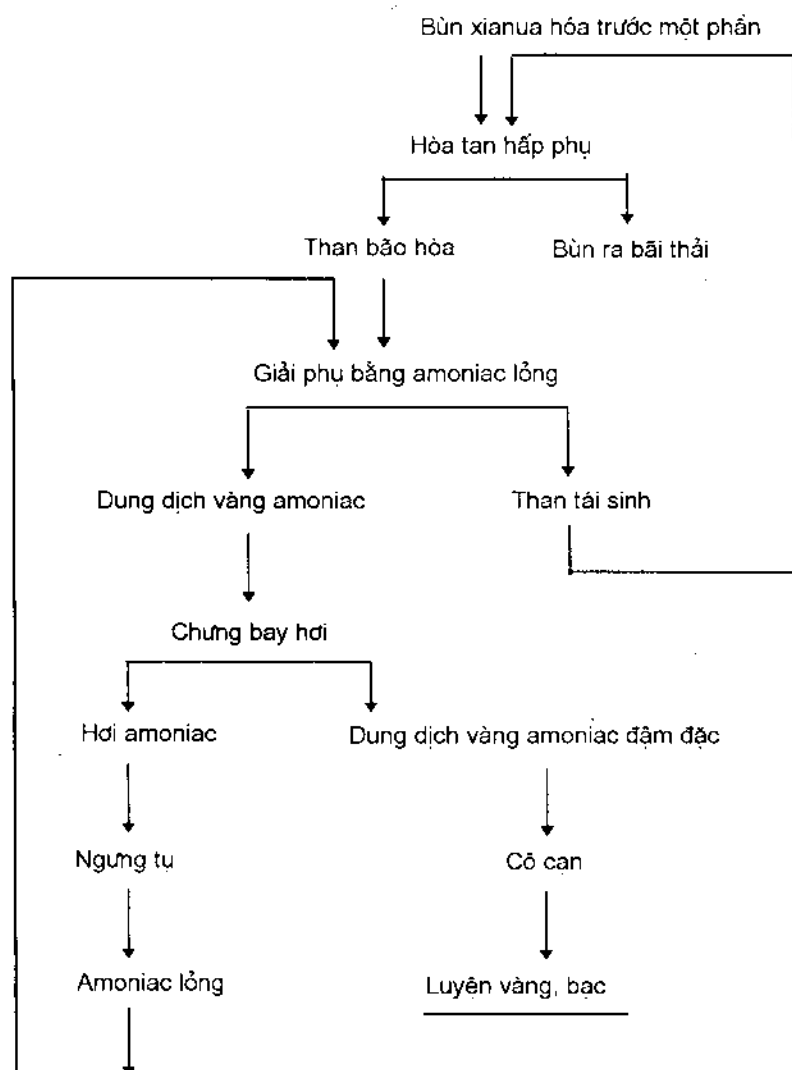
Hình 5.17. Hệ thống thiết bị giải phụ bằng dung dịch 1% NaOH và 0,2% NaCN
1- thùng nấu dung dịch; 2- thùng giải phụ;
3- thùng điện phân tách vàng; 4- bơm.

Giải phụ bằng amôniac lỏng tiến hành theo sơ đồ dây chuyền trên hình 5.18 và sơ đồ thiết bị hình 5.19.

Bùn quặng đã xianua hóa một phần (92% qua sàng - 0.074mm, chứa 33 ÷ 35% pha rắn) nạp vào thùng chứa 1, sau đó qua sàng quay 2 để loại trừ các hạt than quá lớn và rác tạp, sau đó nạp vào bộ thùng hòa tách hấp phụ 3 gồm 8 thùng nối tiếp nhau. Than tái sinh qua sàng 15 nạp vào thùng hòa tan hấp phụ thứ 8 cuối dãy. Than và bùn quặng vận chuyển ngược chiều nhau. Lượng than nạp vào thùng theo tỷ lệ 15kg/m³ bùn quặng. Bùn quặng ra khỏi hệ thống hòa tan hấp phụ còn chứa vàng 0,01 ÷ 0,05g/m³ chuyển ra bãi thải. Than bão hòa vàng 5kg/tấn được dỡ ra ở thùng hóa tách hấp phụ đầu tiên, được tách khỏi bùn quặng, rửa sạch ở máy sàng quay, rồi cho vào hệ thống giải phụ bằng amoniac lỏng có áp suất 8 ÷ 10 atm. Thường phải giải phụ 10 ÷ 12 lần trong 15 ÷ 20 phút; 97% vàng sẽ được chuyển vào amoniac lỏng dưới dạng $\text{NH}_4\text{Au}(\text{CN})_2$.

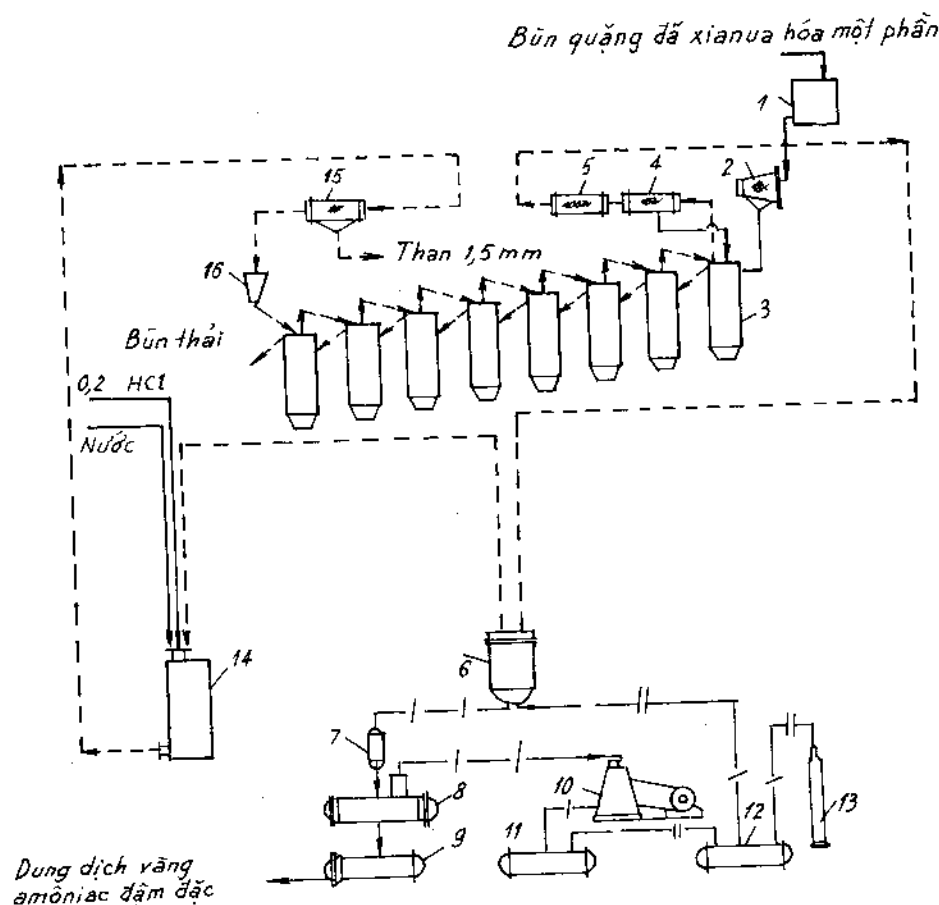
Dung dịch vàng amoniac được lọc sạch các chất lơ lửng rồi chuyển qua thiết bị bốc hơi và ngưng tụ để tách amoniac cho quay lại quá trình giải phụ. Cặn còn lại tiếp tục được nung bay hơi cho ta bã chứa 33 ÷ 35% Au, 10 ÷ 15% Ag đưa đi luyện vàng bạc thô và tinh luyện tách vàng, bạc. Than sau khi giải phụ cho tác dụng với

dung tích axit clohydric 0,2N để rửa sạch canxi rồi cho quay lại quá trình hòa tan hấp phụ.



Hình 5.18. Dây chuyền giải phụ bằng amoniact lỏng.

Dùng than hoạt tính để hấp phụ vàng, giá rẻ và ít nhiễm bẩn hơn ionit nhưng dùng lượng hấp phụ vàng thấp, độ bền cơ học kém nên mất mát lớn, chỉ tiêu tiêu hao cao khoảng 200g/tấn quặng.



Hình 5.19. Sơ đồ thiết bị hòa tan hấp phụ và giải phụ bằng amoniac lỏng.

- 1- thùng chứa bùn; 2- sàng quay; 3- thùng hòa tan hấp phụ; 4- sàng quay tách bùn; 5- sàng quay rửa than; 6- thùng giải phụ; 7- máy lọc; 8- bộ chưng bốc hơi; 9- thùng chứa amoniac đậm đặc; 10- máy nén khí; 11- bộ ngưng tụ; 12- thùng chứa amoniac lỏng; 13- bình amoniac lỏng; 14- cột rửa; 15- sàng quay; 16- máy cấp liệu. — bùn — than + dung dịch vàng amoniac + amoniac.

5.3.4. Tách vàng bằng điện phân

Phương pháp điện phân để tách vàng từ dung dịch xianua được ứng dụng rộng rãi ở nhiều nước trên thế giới: Nam Phi, Mỹ, Canada... Do phương pháp này có nhiều ưu điểm như:

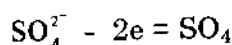
- Xử lý có hiệu quả dung dịch chứa một số chất tạp như đồng, chì, asen... mà các phương pháp khác (như ximăng hóa) gặp khó khăn.
- Vàng sau điện phân có độ sạch rất cao.
- Có thể tái sinh dung dịch xianua đưa về khâu hòa tan, khép kín dây chuyền sản xuất.

- Hệ thống thiết bị điện phân đơn giản, gọn, dễ chế tạo, vận hành, chi phí điện năng không cao. Dễ cơ khí hóa...

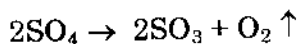
Khi áp dụng các công nghệ mới trong hòa tách quặng vàng như hòa tách bằng vi sinh vật, bằng thiourê, tách vàng trong dung dịch xianua bằng trao đổi ion hoặc than hoạt tính thì điện phân thu hồi vàng từ dung dịch rất phù hợp với các công nghệ đó.

Sau công nghệ giải phụ ion, vàng tồn tại trong dung dịch dưới dạng ion phức $[\text{Au CS}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$. Trong quá trình điện phân ion phức sẽ phóng điện lên cực âm và vàng được hoàn nguyên bám lên cực âm.

Ở cực dương sẽ có phản ứng oxy hóa:



SO_4 sẽ bị phân ly theo phản ứng



SO_3 hòa tan vào nước tạo H_2SO_4 và O_2 thoát khỏi dung dịch ở dạng khí. Nếu quá trình điện phân không có màng ngăn, tại anot còn xảy ra phản ứng oxy hóa kết tủa thiocacbamit. Kết quả dung dịch bị vẩn đục và vàng catot bị nhiễm cặn lưu huỳnh. Phản ứng này làm giảm chất lượng vàng sản phẩm, tăng chi phí thiocacbamit và ngăn cản quá trình kết tủa vàng. Vì vậy cần có màng ngăn phân cách catot, không cho thiocacbamit xâm nhập vào. Màng ngăn phải dẫn điện tốt, có độ thấm thấu phù hợp, cho ion SO_4^{2-} đi qua, không cho các phân tử thiocacbamit vượt qua. Khi điện phân có màng ngăn phải bổ sung dung dịch anolit duy trì phản ứng anot. Chất anolit là dung dịch H_2SO_4 2%. Một số chế độ công nghệ điện phân vàng như sau:

- Nhiệt độ: khi tăng nhiệt độ dung dịch, tốc độ kết tủa vàng tăng theo. Có thí nghiệm cho kết quả khi nhiệt độ dung dịch nâng từ 25°C lên 50°C tốc độ kết tủa vàng tăng 1,9 lần.

- Mật độ dòng điện khi điện phân trong dung dịch thiocacbamit D_K trong khoảng $20 \div 60 \text{ A/m}^2$. D_K nhỏ hơn 20 A/m^2 quá trình kết tủa không đảm bảo nằm trong giới hạn dòng khuếch tán. D_K lớn hơn 60 A/m^2 tốc độ kết tủa vàng không tăng tuyến tính theo mật độ dòng, suất tiêu hao điện năng cho 1 đơn vị trọng lượng vàng sẽ tăng lên.

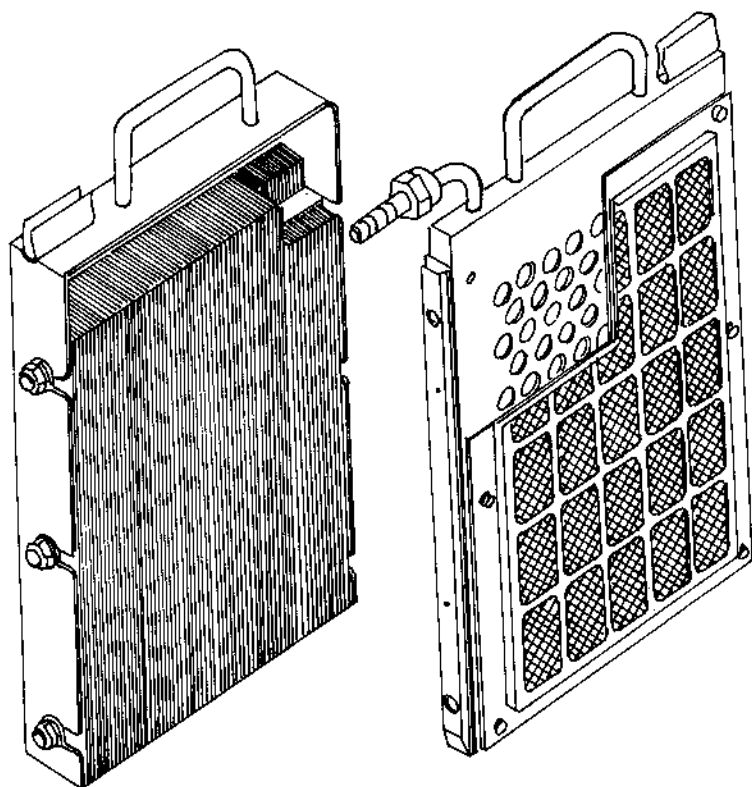
- Chế độ vận chuyển dung dịch có thể theo 2 chế độ: vận chuyển tuần hoàn hoặc vận chuyển theo dòng chảy. Việc tăng vận tốc tuần hoàn giúp cho quá trình kết tủa vàng thuận lợi hơn.

Khi lựa chọn được các thông số công nghệ thích hợp, sau 2h nồng độ vàng đã giảm xuống hai lần.

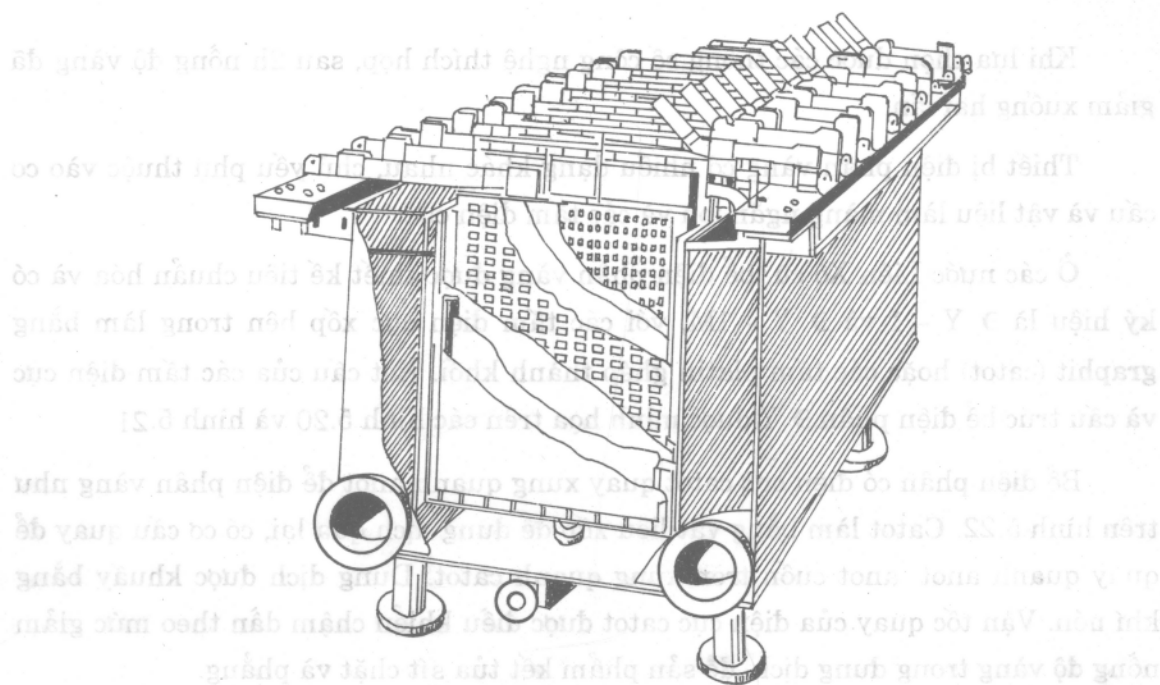
Thiết bị điện phân vàng có nhiều dạng khác nhau, chủ yếu phụ thuộc vào cơ cấu và vật liệu làm màng ngăn ion và các tấm điện cực.

Ở các nước Liên Xô cũ, bể điện phân vàng được thiết kế tiêu chuẩn hóa và có ký hiệu là $\Xi Y - 1$ và $\Xi Y - 1M$, với các tấm điện cực xếp bên trong làm bằng graphit (catot) hoặc các tấm platin ghép thành khối. Kết cấu của các tấm điện cực và cấu trúc bể điện phân ΞY được minh họa trên các hình 5.20 và hình 5.21.

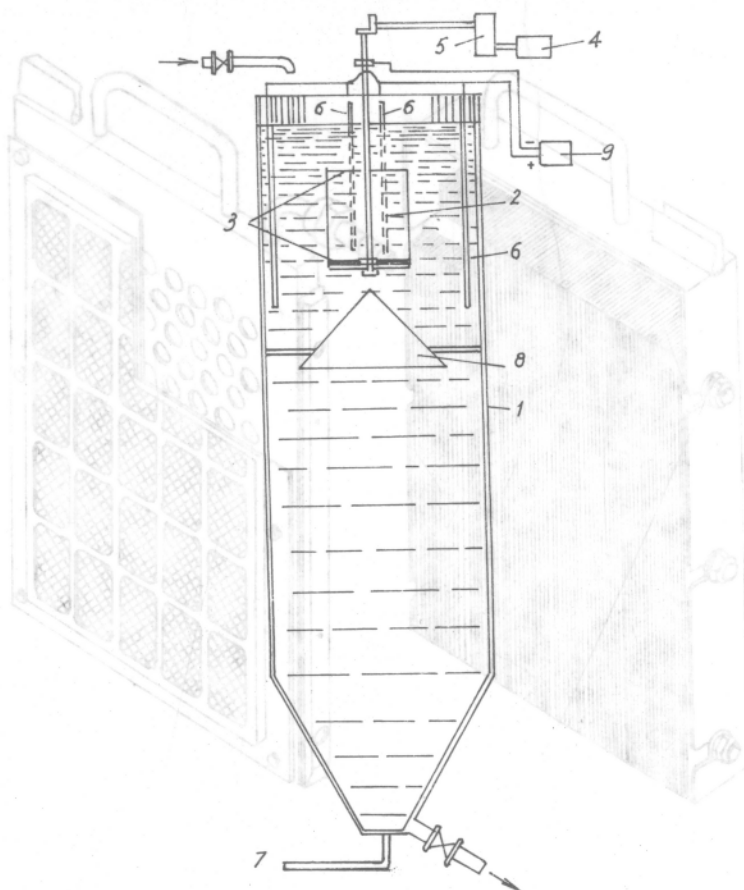
Bể điện phân có điện cực catot quay xung quanh anot để điện phân vàng như trên hình 5.22. Catot làm bằng vật liệu xốp để dung dịch qua lại, có cơ cấu quay để quay quanh anot, anot cuốn tròn xung quanh catot. Dung dịch được khuấy bằng khí nén. Vận tốc quay của điện cực catot được điều khiển chậm dần theo mức giảm nồng độ vàng trong dung dịch, để sản phẩm kết tủa sít chặt và phẳng.



Hình 5.20. Cấu trúc của điện cực catot ghép bằng tấm platin (a) và làm bằng các khối graphit xốp (b).



Hình 5.21. Cấu trúc bể điện phân Y - 1M.



Hình 5.22 Bể điện phân kiểu điện cực catot quay.

- 1- vỏ bể điện phân; 2- catốt; 3- giá đỡ; 4- motor; 5- giảm tốc; 6- thanh nối;
7- ống khí nén; 8- chụp phân bố; 9- nguồn một chiều.

Chương 6

CÁC PHƯƠNG PHÁP LUYỆN VÀNG ĐẶC BIỆT

Phương pháp xianua có nhiều ưu điểm và là phương pháp chính luyện vàng, tuy nhiên phương pháp này chỉ áp dụng trực tiếp đối với các loại quặng và tinh quặng vàng thông thường và phổ biến như quặng sa khoáng, quặng gốc thạch anh chứa ít sunfua và oxyt sắt. Đối với các loại quặng vàng khác khó thu hồi như quặng vàng sunfua (thạch anh - pyrit, thạch anh - arsenopyrit), trong đó hạt vàng quá mịn, xâm nhiễm một cách phân tán (xâm tán) trong các khoáng sunfua; quặng vàng đa kim (đồng - vàng, antimon - vàng, quặng nhiều sắt) đều cần thiết phải qua giai đoạn xử lý bằng các phương pháp đặc biệt như: tuyển nổi, thiêu oxi hóa, clorua hóa, hòa tách cao áp, hòa tách nhờ vi khuẩn v.v...

Các phương pháp đặc biệt nói chung có khả năng giải phóng các hạt vàng mịn khỏi sự bao phủ và hấp phụ của các khoáng khác, tạo điều kiện tiếp xúc tốt giữa vàng và dung dịch của quá trình xianua hóa về sau. Ngoài ra một số phương pháp thể hiện tính hợp lý về công nghệ khi xử lý tổng hợp quặng vàng đa kim và quặng vàng nghèo.

6.1. PHƯƠNG PHÁP TUYỂN NỔI

• *Đối với quặng vàng sunfua (thạch anh - pyrit, thạch anh - arsenopyrit)*

Quặng này gồm các hạt vàng xâm tán mịn trong các khoáng sunfua (chủ yếu FeS_2 , FeAsS). Người ta thường dùng phương pháp tuyển nổi để xử lý nhằm thu gom được hầu hết các hạt vàng tự do và các hạt vàng hấp phụ chắc vào khoáng sunfua.

Trong thực tế tuyển nổi quặng vàng sunfua người ta thường dùng các chất tập hợp như: xantogenat, ditiofotfat, các muối của axit béo. Khi dùng xantogenat sẽ

tạo nên hợp chất vàng xantôgenat $\text{Au} \cdot \text{ROCSS}$ khó hòa tan trong nước và nổi lên. Đối với các chất tập hợp khác cũng có cơ chế nổi tương tự.

♦ **Đối với quặng vàng - đồng**

Trong loại quặng này đồng có thể ở dạng khoáng sunfua hoặc oxit. Sự có mặt của đồng làm phức tạp quá trình xianua hóa nên quặng này được xếp vào loại quặng khó thu hồi.

Nếu phần lớn đồng ở dạng sunfua (CuFeS_2 , Cu_3FeS_3 , CuS , Cu_2S) thì phương pháp đơn giản nhất là tuyển nổi. Sau quá trình tuyển nổi thu được tinh quặng đồng chứa vàng. Tinh quặng này được chuyển đến nhà máy luyện đồng. Quặng đuôi có thể xử lý bằng phương pháp xianua hoặc thải tùy thuộc vào hàm lượng vàng trong nó.

♦ **Đối với quặng vàng - antimon**

Quặng vàng - antimon không phải là đối tượng của phương pháp xianua vì khoáng antimon có tương tác với dung dịch xianua và hòa tan trong dung dịch này làm giảm mạnh khả năng thu hồi vàng. Vì vậy quặng này được xem là quặng khó thu hồi.

Đối với loại quặng này người ta dùng phương pháp tuyển nổi. Sau khi tuyển thu được tinh quặng antimon dạng sunfua có chứa vàng. Tinh quặng này được chuyển tới nhà máy luyện quặng đa kim để thu hồi antimon và vàng. Quặng đuôi chứa vàng được xử lý bằng phương pháp xianua để thu hồi vàng.

♦ **Đối với quặng vàng chứa than**

Quặng vàng chứa than khó xử lý bằng phương pháp xianua vì than hấp phụ vàng từ dung dịch đã hòa tách.

Khi lượng cacbon trong quặng vàng bé có thể dùng phương pháp xianua nhưng hòa tách với những điều kiện nghiêm ngặt.

Đối với quặng vàng nhiều cacbon người ta thường dùng phương pháp tuyển nổi. Sau khi tuyển thu được tinh quặng chứa các khoáng sunfua hấp phụ vàng và các hạt vàng tự do. Tinh quặng này được đưa đi xử lý tiếp ở nhà máy luyện đồng hoặc thiêu oxi hóa.

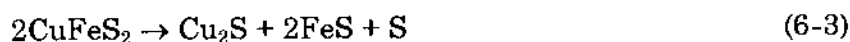
6.2. PHƯƠNG PHÁP THIÊU OXI HÓA

Phương pháp thiêu oxi hóa thường dùng để xử lý quặng vàng sunfua hoặc tinh quặng vàng thu được sau khi tuyển nổi quặng vàng sunfua, có các hạt vàng xâm tán rất mịn, đến mức nghiền siêu mịn cũng không thể bóc trần.

Mục đích của quá trình thiêu oxi hóa là biến các sunfua thành oxit hoặc sunfat, làm phá vỡ cấu trúc bền chặt và đặc sít thành tơi xốp để thấm các dung môi hòa tan và làm lộ các hạt vàng siêu mịn. Tóm lại hiệu quả của thiêu là làm tăng khả năng hòa tan vàng vào dung dịch xianua của quá trình xử lý tiếp theo. Ngoài ra nhờ quá trình thiêu mà khử được S, As, Sb, Pb v.v...

Trong quặng vàng sunfua trước và sau tuyển nổi có nhiều sunfua kim loại khác nhau như pyrit FeS_2 , cancopyrit CuFeS_2 , asenopyrit FeAsS , agiantit Ag_2S , cancodin Cu_2S , stipnit Sb_2S_3 .

Khi thiêu, ở giai đoạn đầu pyrit, asenopyrit, cancopyrit bị phân hủy nhiệt theo các phản ứng:



Tiếp đó, trong quá trình thiêu, các sản phẩm phân hủy cũng như các sunfua kim loại khác có trong quặng bị oxi hóa tạo thành oxit kim loại (Fe_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Cu_2O , PbO v.v...) và khí CO_2 . Trong đó các oxit kim loại được tạo thành As_2O_3 , Sb_2O_3 , PbO dễ bay hơi, còn Ag_2O_3 dễ bị phân ly thành bạc kim loại.

Trên cơ sở các phản ứng oxi hóa xảy ra khi thiêu người ta nhận thấy rằng để bảo đảm thiêu tốt quặng vàng sunfua cần khống chế nhiệt độ thiêu khoảng $650 - 750^\circ\text{C}$. Trong trường hợp đặc biệt cần tạo thành một số sunfat như đồng sunfat để khử trước khi tiến hành xianua hóa về sau thì phải khống chế nhiệt độ thiêu thấp hơn, khoảng $500 - 600^\circ\text{C}$.

Thiêu quặng vàng sunfua có thể thực hiện trong nhiều loại lò như: lò phản xạ, lò thiêu nhiều tầng và lò thiêu lớp sôi, trong đó tốt nhất là lò thiêu lớp sôi. Vì vậy hiện nay phần lớn các nhà máy đã dùng hoặc chuyển sang dùng lò thiêu lớp sôi để thiêu quặng vàng sunfua.

Nhiệt độ liệu trong lớp sôi thường khống chế ở 700°C . Nhiệt độ ở đỉnh lò thấp hơn nhiệt độ lớp sôi khoảng 50°C .

Tinh quặng vàng sunfua trước và sau khi thiêu thường có thành phần:

	Au, g/t	S, %	As, %
Trước khi thiêu:	69 - 215	16 - 24	6 - 11
Sau khi thiêu:	85 - 300	1 - 3	1 - 3

Tinh quặng sau khi thiêu được tiếp tục xianua hóa để thu hồi vàng với hiệu suất thu hồi đạt tới 93 - 97%.

6.3. PHƯƠNG PHÁP CLORUA HÓA

Phương pháp clorua hóa có khả năng xử lý hiệu quả nhiều loại quặng vàng khó thu hồi, đặc biệt là quặng đa kim chứa vàng.

Tùy theo từng trường hợp cụ thể người ta có thể sử dụng phương pháp này bằng hai cách khác nhau: clorua hóa ướt và clorua hóa khô.

6.3.1. Clorua hóa ướt

Tiến hành với điều kiện clorua hóa có sự tham gia của nước. Cụ thể là dùng clo và dung dịch HCl để clorua hóa vàng từ quặng với việc thu được dung dịch chứa phức vàng. Sau đó dùng phương pháp thích hợp để thu hồi vàng từ dung dịch.

Các phản ứng clorua hóa như sau:



ion $[\text{AuCl}_2]^-$ kết hợp với khí clo tạo thành phức vàng hóa trị 3:



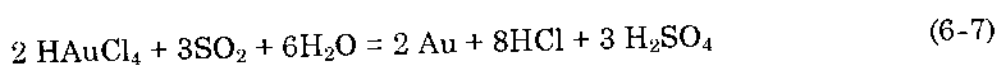
Sự có mặt của các clorua kim loại ngoại lai thường làm tăng tốc độ hòa tan của vàng vì được cung cấp thêm các ion clo trong dung dịch. Người ta đã xác định rằng tốc độ phản ứng cực đại khi nồng độ ion clo trong dung dịch bão hòa khí clo là 5 g/l.

Khi clorua hóa, cùng với vàng, một số kim loại cộng sinh trong quặng cũng bị clorua hóa tạo thành clorua kim loại hoặc tan hoặc không tan vào dung dịch. Trong trường hợp tinh quặng vàng chứa bạc và chì, khi clorua hóa tạo thành bạc clorua AgCl và chì clorua PbCl_2 không tan trong nước, làm cản trở sự hòa tan của vàng. Để khắc phục hiện tượng này người ta phải khuấy để phá vỡ màng clorua bạc và clorua chì bám trên bề mặt của vàng.

Về nguyên tắc phương pháp clorua hóa ướt có thể dùng trực tiếp đối với quặng vàng sunfua khó thu hồi, song để giảm tiêu tốn clo, rút ngắn thời gian xử lý, tăng thu hồi vàng, người ta thường thiêu trước quặng để khử lưu huỳnh và biến quặng thành dạng oxit.

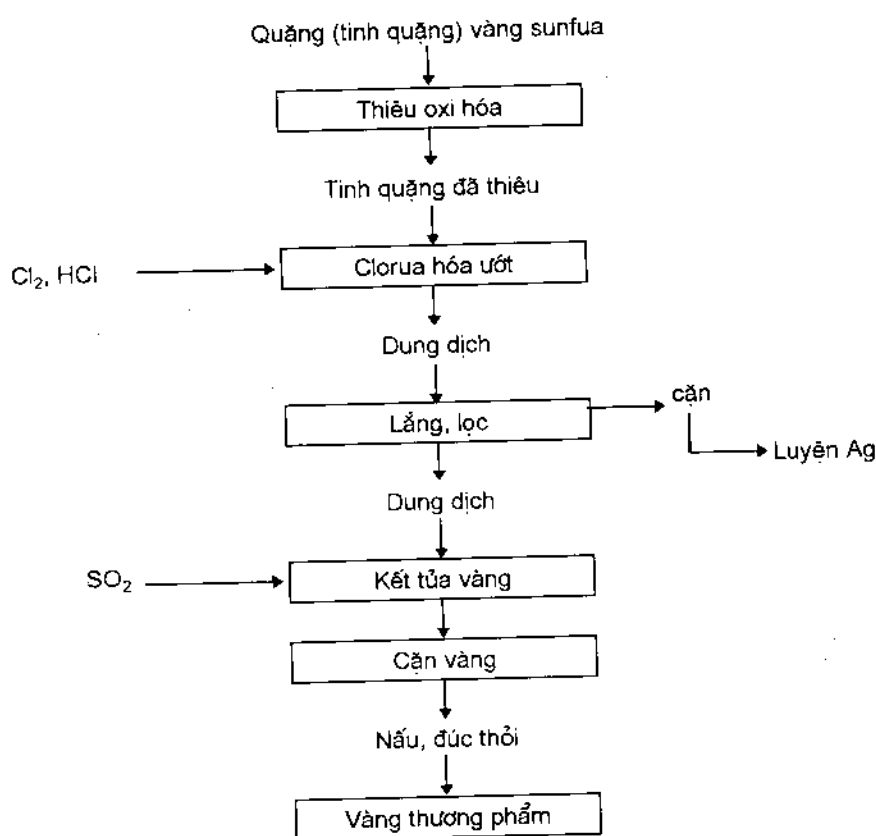
Để thu hồi vàng từ dung dịch sau quá trình clorua hóa ướt người ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như: dùng sắt hai sunfat, sục khí SO_2 , cho tác dụng với natri sunfit hoặc hydro sunfit, dùng than gỗ. Trong các phương pháp đó phương pháp sục khí SO_2 có nhiều ưu điểm như rẻ tiền, dễ tiến hành, hiệu suất thu hồi vàng cao dẫn đến hạ giá thành sản phẩm.

Phản ứng xảy ra khi sục khí SO_2 :



Dung dịch có kết tủa vàng được đem đi gạn lọc để thu hồi vàng. Cặn được rửa nhiều lần bằng nước và dung dịch HCl loãng để khử sạch các muối kiềm, sau đó sấy khô rồi nấu chảy trong nồi grafit và đúc thỏi.

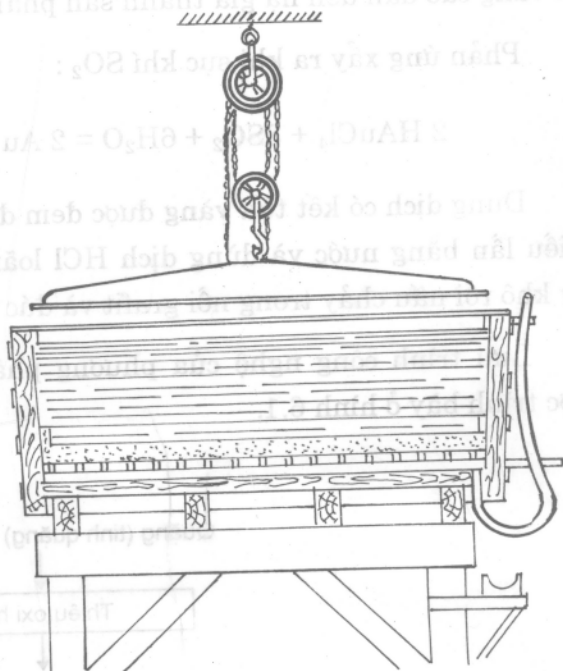
Lưu trình công nghệ của phương pháp clorua hóa ướt quặng vàng sunfua được trình bày ở hình 6.1.



Hình 6.1. Lưu trình công nghệ xử lý quặng vàng sunfua bằng phương pháp clorua hóa ướt.

Quá trình clorua hóa ướt tinh quặng vàng sunfua được tiến hành trong thùng phản ứng bằng gỗ hay bằng kim loại.

♦ **Thùng gỗ** là loại thùng được dùng hàng thế kỷ nay, mặc dầu vậy một số nơi trên thế giới hiện vẫn còn sử dụng loại thùng này, nhất là những xưởng nhỏ (hình 6.2). Thùng có đường kính 1,5 - 2,7 m, cao 0,8 - 0,9 m. Mỗi thùng có thể chứa 2 - 5 tấn liệu. Phía trong thùng được tráng nhựa asfan, sập hay sơn chịu axit. Thùng có một đáy giả khoan nhiều lỗ đường kính 25 mm. Phía trên đáy giả lót vải chịu axit, trên vải là lớp cuội dày 15 - 20 cm, tiếp đến là lớp cát thạch anh 5 cm, trên cùng phủ một lớp vải chịu axit. Nắp thùng được đúc bằng gang hay ghép bằng gỗ. Trên nắp có cửa thao tác. Nắp được lắp kín vào miệng thùng. Khí clo được dẫn vào từ đáy thùng qua ống nhựa.



Hình 6.2. Thùng clorua hóa ướt làm bằng gỗ.

Người ta sục khí clo vào khoáng tương cho tới bão hòa, sau đó để ngâm trong hai, ba ngày. Tiếp đó bùn quặng được tháo ra qua đáy thùng rồi đưa đi lọc và tách vàng để thu hồi vàng, bạc.

♦ **Thùng phản ứng bằng kim loại** có thể làm bằng gang hợp kim chịu ăn mòn hoặc thép không gỉ với lớp lót chịu axit. Tuy nhiên tốt nhất là thùng làm bằng titan. Thùng clorua hóa ướt làm bằng titan (hình 6.3) có dạng hình trụ. Thùng được trang bị trục khuấy kiểu cánh khế, quay với tốc độ 1000 vòng/phút (chủ yếu để phá vỡ màng bạc clorua).

Quá trình clorua hóa cũng tương tự như đối với loại thùng gỗ.

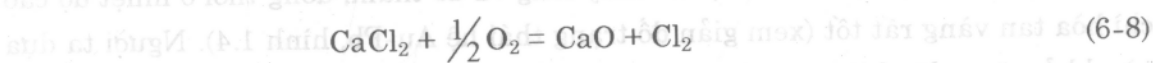
6.3.2. Clorua hóa khô

Phương pháp này còn được gọi là phương pháp thiêu clorua hóa bốc hơi hay thiêu clorua hóa nhiệt độ cao.

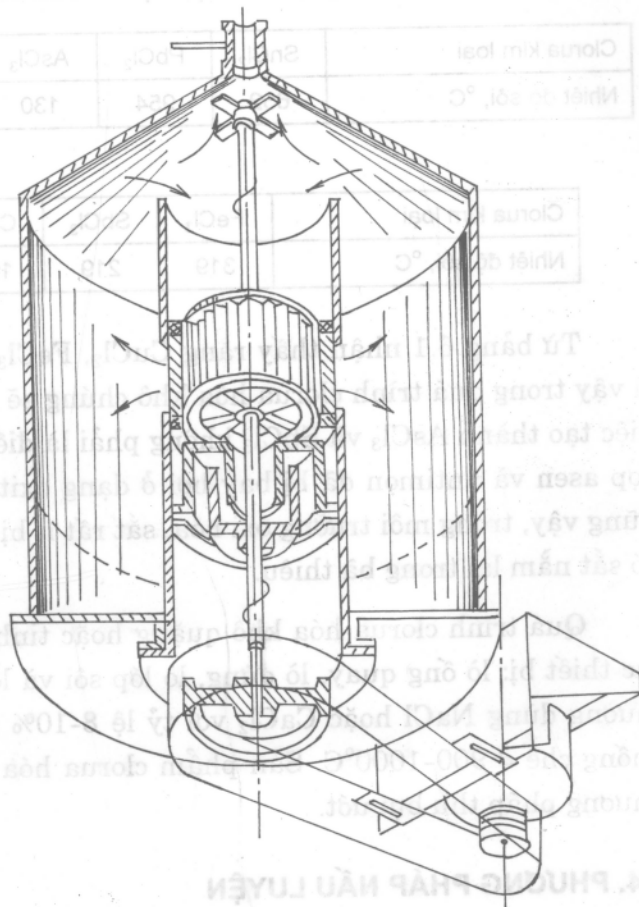
Bản chất của phương pháp clorua hóa khô là chuyển vàng thành dạng clorua bốc hơi khỏi liệu, sau đó cho ngưng tụ và xử lý tiếp để thu vàng kim loại. Trường hợp cá biệt có thể chuyển clorua vàng thu được thành vàng kim loại ngay trong quặng thiêu nhờ than hoàn nguyên, sau đó tách vàng bằng tuyển nổi. Phương pháp clorua hóa khô có thể dùng để xử lý quặng và tinh quặng vàng khó thu hồi ở bất kỳ dạng nào.

Tác nhân clorua hóa là chất mang clo ở các dạng rắn, lỏng, khí. Chất mang clo ở thể rắn thường là CaCl_2 , NaCl , MgCl_2 . Chất mang clo thể khí thường dùng khí clo, ngoài ra còn dùng khí HCl hoặc tetraclorea cacbon CCl_4 .

Trong quá trình clorua hóa với sự có mặt của oxi, chất mang thể rắn bị phân hủy ở nhiệt độ cao và giải phóng ra khí clo. Ví dụ, đối với CaCl_2 ta có phản ứng:



Trong quặng hoặc tinh quặng vàng, ngoài vàng còn có các kim loại cộng sinh. Khi thiêu clorua hóa phần lớn các kim loại cùng với vàng chuyển thành clorua. Tuy nhiên nhiều clorua kim loại cộng sinh có nhiệt độ sôi cao, khó bốc hơi so với vàng clorua (bảng 6.1). Đó chính là tiền đề của phương pháp clorua hóa bốc hơi.



Hình 6.3. Thùng clorua hóa ướt làm bằng titan.

Bảng 6.1. Nhiệt độ sôi của các clorua kim loại

Clorua kim loại	SnCl_2	PbCl_2	AsCl_3	MgCl_2	ZnCl_2	CuCl_2	FeCl_2
Nhiệt độ sôi, °C	652	954	130	1418	732	520	1026

Clorua kim loại	FeCl_3	SbCl_3	CaCl_2	NaCl	AgCl	AuCl_3
Nhiệt độ sôi, °C	319	219	1667	1465	1564	248

Từ bảng 6.1 nhận thấy rằng CuCl_2 , FeCl_3 , SbCl_3 , AsCl_3 có nhiệt độ sôi thấp, vì vậy trong quá trình clorua hóa khô chúng sẽ bay hơi vào sản phẩm vàng clorua. Việc tạo thành AsCl_3 và SbCl_3 không phải là điều luôn luôn xảy ra vì nhiều trường hợp asen và antimon đã bị bay hơi ở dạng oxit hoặc sunfua trước khi clorua hóa. Cũng vậy, trong môi trường oxi hóa, sắt rất ít bị clorua hóa thành FeCl_3 bay hơi, do đó sắt nằm lại trong bã thiêu.

Quá trình clorua hóa khô quặng hoặc tinh quặng vàng được thực hiện trong các thiết bị: lò ống quay, lò đứng, lò lớp sôi và lò nhiều tầng. Tác nhân clorua hóa thường dùng NaCl hoặc CaCl_2 với tỷ lệ 8-10% so với quặng. Nhiệt độ clorua hóa khống chế ở 900-1000°C. Sản phẩm clorua hóa bay theo khí lò và thu được bằng phương pháp thu bụi ướt.

6.4. PHƯƠNG PHÁP NẤU LUYỆN

Quặng và tinh quặng vàng sunfua hoặc các quặng đa kim chứa vàng thường được đưa đến nấu luyện ở các nhà máy hỏa luyện kim loại màu nặng (luyện đồng, luyện chì, luyện antimon) để xử lý thu hồi tổng hợp. Bằng cách này tỷ lệ thu hồi vàng, bạc cao. Tuy nhiên trong một số trường hợp người ta xây dựng nhà máy hay xưởng riêng để nấu luyện các loại quặng hoặc tinh quặng trên.

Có hai hướng nấu luyện: hoặc thiêu oxi hóa rồi trộn với tinh quặng chì luyện hoàn nguyên để thu được chì thô chứa vàng hoặc luyện thành sten chứa vàng.

6.4.1. Nấu luyện cùng với tinh quặng chì

Như đã biết, chì là kim loại dễ chảy lỏng và dễ thấm, đồng thời ở nhiệt độ cao chì hòa tan vàng rất tốt (xem giản đồ trạng thái hệ Au-Pb, hình 1.4). Người ta dựa vào khả năng đặc biệt này dùng chì làm chất tập hợp vàng từ quặng hoặc tinh quặng vàng. Xi nói chung không hòa tan vàng, vì vậy vàng không bị mất vào xi trong quá trình nấu luyện.

Quặng hoặc tinh quặng khó thu hồi đã thiêu oxi hóa để khử hết lưu huỳnh trộn với 2-5% quặng chì đã thiêu oxi hóa, rồi luyện trong lò đứng hay lò điện. Nếu

luyện trong lò đứng phải dùng than cốc (hoặc than gầy nhiệt luyện) làm nhiên liệu và chất hoàn nguyên, nếu luyện trong lò điện thì dùng than cám làm chất hoàn nguyên. Ngoài ra phải cho chất trợ dung như thạch anh, đá vôi để tạo xỉ có thành phần mong muốn.

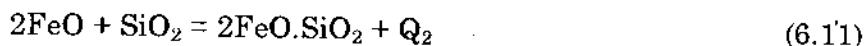
Trong quá trình nấu luyện, chì bị hoàn nguyên từ oxit của nó, thấm qua lớp liệu và xỉ, tập hợp các giọt vàng, bạc li ti rồi chảy xuống nổi lò. Sắt trong liệu cũng bị hoàn nguyên từ oxit của nó và tạo thành gang. Như vậy các sản phẩm sẽ phân thành 3 lớp theo trọng lượng riêng: chì ở dưới cùng, gang ở giữa và xỉ ở trên cùng. Gang không có khả năng hòa tan vàng, bạc, tuy nhiên nhiệt độ chảy của gang cao nên dễ tạo màng trong nổi lò, làm cho sự phân chia sản phẩm không tốt, dẫn đến làm mất mát vàng, bạc vào gang và xỉ theo dạng lẫn cơ học. Vì vậy rất nên hạn chế việc tạo thành gang khi nấu luyện (liệu phải chứa ít sắt).

Chì chứa vàng, bạc thu được đưa đi nấu oxi hóa (luyện Cupen) để thu được hợp kim vàng, bạc (hợp kim Dorê). Hợp kim này được tinh luyện để thu hồi riêng vàng và bạc.

6.4.2. Nấu luyện thành sten

Quặng và tinh quặng vàng sunfua có thể luyện thành sten giàu vàng, sau đó xử lý sten để thu hồi vàng. Đây là phương pháp xử lý có hiệu quả cao.

Tinh quặng vàng được vè viên cùng với chất trợ dung rồi đem luyện trong lò đứng sẽ thu được hai sản phẩm chính là sten và xỉ. Phản ứng của quá trình luyện như sau:



Các phản ứng trên đều là phản ứng phát nhiệt. Nếu trong liệu có trên 32% S₂ thì nhiệt phản ứng đủ bảo đảm nhiệt độ và duy trì quá trình luyện mà không cần cho nhiên liệu.

Trong quá trình nấu luyện FeS không bị oxi hóa hết sẽ cùng với một số sunfua kim loại khác như sunfua của các kim loại đồng, asen, antimon... tạo thành sten. Sten là dung môi hòa tan tốt vàng và bạc, vì vậy tuyệt đại bộ phận vàng, bạc đều tập trung vào sten.

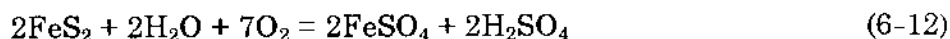
Sten giàu vàng được tiếp tục xử lý bằng nhiều phương pháp thích hợp để thu hồi vàng, bạc.

6.5. PHƯƠNG PHÁP HÒA TÁCH CAO ÁP

Thực chất của phương pháp hòa tách cao áp là oxi hóa các sunfua trong dung dịch ở áp suất cao để phá vỡ cấu trúc của quặng vàng sunfua, chuyển thành dạng sunfat hòa tan. Trong trường hợp này các hạt vàng mịn nằm lại ở cặn và sẽ được xử lý tiếp bằng các phương pháp xianua, amangam hay nấu luyện để thu hồi vàng.

Phương pháp hòa tách cao áp thường được thực hiện trong dung dịch axit sunfuric. Quá trình tiến hành như sau: Tinh quặng cùng với dung môi nạp vào ô tô cla. Dùng hơi nước nhiệt độ cao nấu nóng khoáng tương lên 120-130°C, và sục không khí hay oxi áp suất cao vào dung môi để oxi hóa các sunfua.

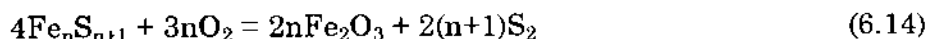
Với dung môi là nước hoặc axit loãng thì pyrit sẽ bị oxi hóa và hòa tan tạo thành axit sunfuric và sắt sunfat.



Khi nồng độ axit cao và nhiệt độ tương đối thấp sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa pyrit tạo thành sắt sunfat và lưu huỳnh nguyên tố:



Pyrotin dễ dàng bị oxi hóa theo phản ứng:

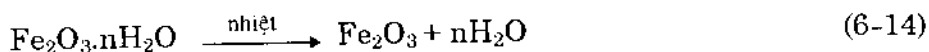


Các phản ứng oxi hóa trên là các phản ứng chủ yếu. Chúng có khả năng làm phá vỡ cấu trúc khoáng vật sunfua, dẫn đến làm bóc trần các hạt vàng, tạo điều kiện tốt cho các quá trình xử lý về sau. Phương pháp hòa tách cao áp tiến hành ở nhiệt độ trên 200°C. Ở nhiệt độ này lưu huỳnh nguyên tố được tạo thành đã bị chảy lỏng bao lấy các hạt sunfua làm ngăn trở quá trình oxi hóa. Đó là điều đáng chú ý của phương pháp này. Vì vậy cần được nghiên cứu thêm để khắc phục nhược điểm, hoàn thiện phương pháp hòa tách cao áp.

6.6. PHƯƠNG PHÁP NUNG PHÂN HỦY

Quặng vàng nhiều sắt là loại quặng khó thu hồi vì nó gồm các khoáng sắt: goetit, limonit, manhêtit rất chắc, có các hạt vàng xâm tán ở trong, hoặc các hạt vàng bị các khoáng sắt đó bao bọc thành màng bền vững.

Để xử lý loại quặng vàng này người ta thường dùng phương pháp nung phân hủy để khử nước kết tinh của các khoáng trên thành hêmatit Fe_2O_3 có lỗ xốp theo phản ứng:



Tiếp đó quặng dễ dàng được xử lý bằng phương pháp xianua.

Phương pháp nung phân hủy thường được tiến hành trong lò ống quay. Nhiệt độ nung được khống chế khoảng 300–350°C. Thời gian nung 30–45 phút.

Quặng sau khi nung chuyển sang dạng xốp, gồm nhiều vết nứt tế vi, do đó dễ dàng thấm dung dịch, và các hạt vàng bị bóc trần có điều kiện tiếp xúc tốt với tác nhân hòa tách xianua.

6.7. PHƯƠNG PHÁP VI SINH

Phương pháp vi sinh thường dùng để xử lý quặng vàng sunfua, quặng vàng thải sau khai thác và tuyển có hàm lượng vàng thấp, phế liệu chứa vàng của các quá trình chế biến khác và các mỏ quặng vàng sâu trong lòng đất khó khai thác và tuyển.

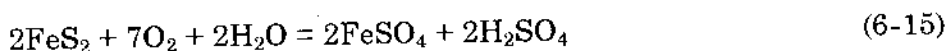
Phương pháp vi sinh dựa vào nguyên lý dùng loại vi khuẩn tự dưỡng, có khả năng oxi hóa quặng vàng sunfua, tạo thành dung dịch hòa tan vàng.

Như đã biết, có hai loại vi khuẩn: vi khuẩn tự dưỡng sống trên các chất vô cơ và vi khuẩn dị dưỡng sống trên các chất hữu cơ. Chúng là những loại sinh vật nhỏ nhất ở dạng đơn bào, có kích thước khoảng 0,5–2 µm.

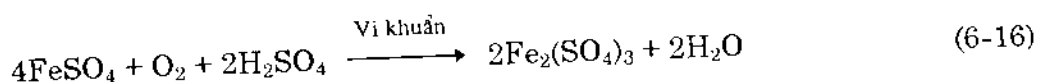
Vi khuẩn tự dưỡng dùng CO₂ của không khí làm nguồn cacbon cần thiết và độc nhất để sản xuất các mô vi bào, và nhận năng lượng duy nhất bằng cách oxi hóa các chất vô cơ. Thí dụ vi khuẩn ferobacillus feroxidans có khả năng oxi hóa sắt hai, vi khuẩn ferobacillus sunfoxidans có khả năng oxi hóa lưu huỳnh nguyên tố và sắt hai. Quá trình oxi hóa xảy ra là do các enzym của vi khuẩn đóng vai trò như chất xúc tác đối với các phản ứng oxi hóa. Loại vi khuẩn này tự thích nghi để sống và phát triển trong môi trường axit mạnh (pH = 1,5 - 3) chứa các ion kim loại nặng. Đó là môi trường cực kỳ độc hại đối với phần lớn các sinh vật khác. Nhiệt độ hoạt động cực đại của vi khuẩn là 35°C.

Cơ chế tác động của vi khuẩn tự dưỡng khi dùng để xử lý quặng vàng sunfua có thể mô tả như sau:

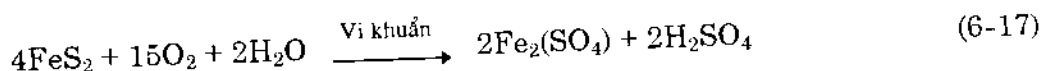
Đầu tiên, trong quặng vàng sunfua khoáng pyrit FeS₂ bị oxi hóa bằng oxi của không khí trong môi trường ẩm theo phản ứng:



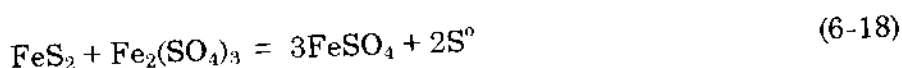
Sắt hai sunfat được tạo thành sẽ bị oxi hóa bởi vi khuẩn:



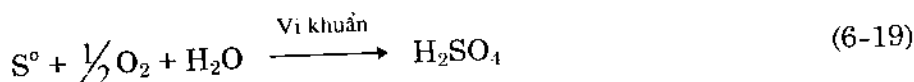
Phản ứng (6.15) và (6.16) có thể viết ở dạng tổng:



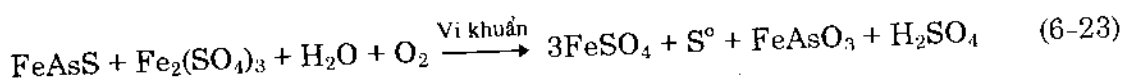
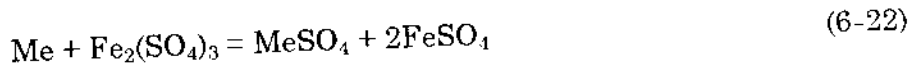
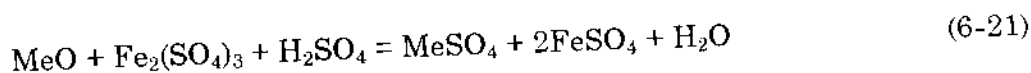
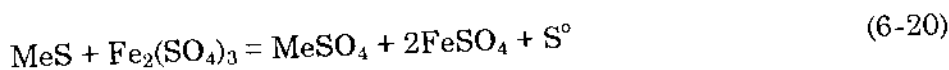
Sunfat sắt ba được tạo thành là chất oxi hóa mạnh nên nó lại tiếp tục tác dụng với pyrit trong quặng tạo thành lưu huỳnh nguyên tố:



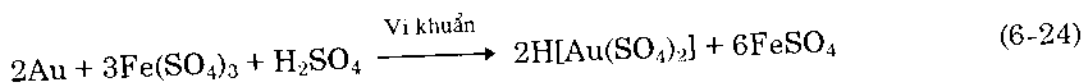
Tiếp theo, lưu huỳnh nguyên tố được giải phóng lại bị vi khuẩn oxi hóa trực tiếp, tạo thành axit sunfuric:



Axit sunfuric được tạo thành sẽ giúp cho việc giữ độ pH cần thiết cho vi khuẩn sống. Đồng thời axit sunfuric cũng như sắt ba sunfat tạo thành là những chất oxi hóa và là chất hòa tan tốt các khoáng kim loại khác:

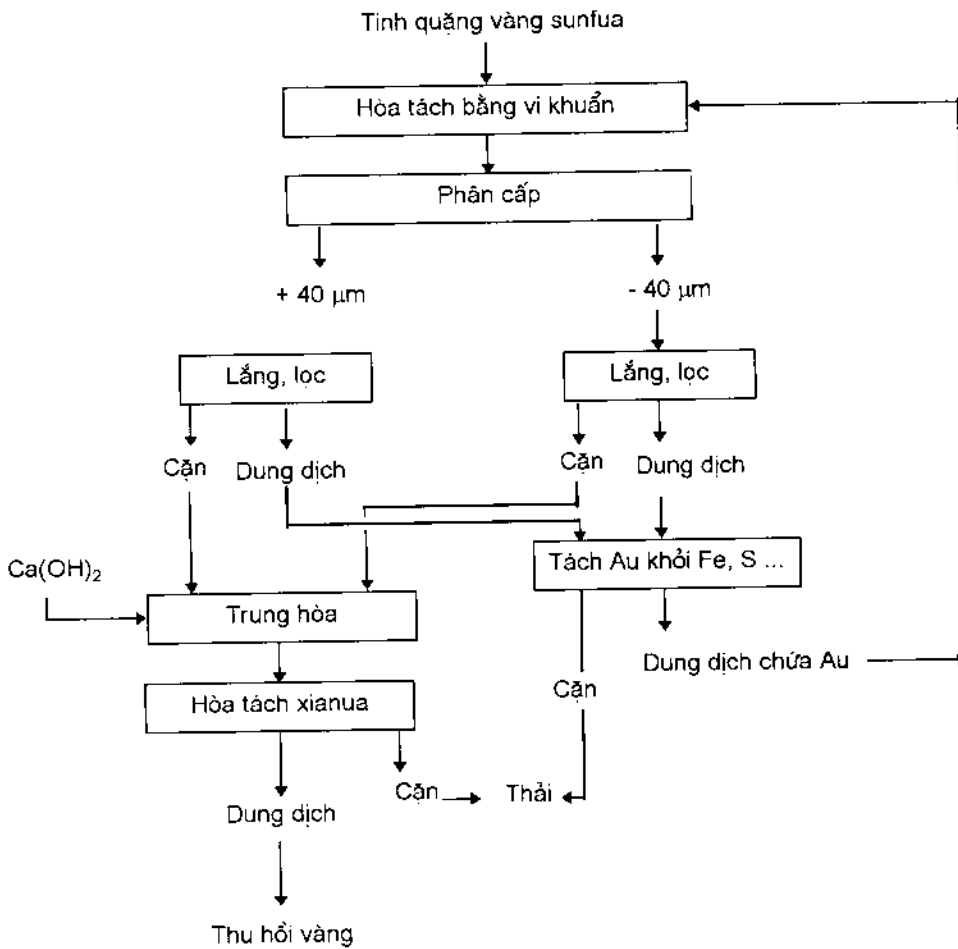


Lưu huỳnh nguyên tố và sắt hai sunfat tạo thành theo các phản ứng (6.20), (6.21), (6.22) lại bị vi khuẩn oxi hóa theo phản ứng (6-19) và (6-16) cung cấp liên tục H_2SO_4 và $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ cho quá trình, và chính hai chất này làm nhiệm vụ hòa tan vàng từ quặng theo phản ứng oxi hóa và có sự xúc tác của vi khuẩn:



Đồng thời với việc tạo thành dung môi hòa tan các phản ứng oxi hóa nhờ vi khuẩn còn làm thay đổi cấu trúc và thành phần của các khoáng trong quặng vàng sunfua dẫn đến làm lộ mặt những hạt vàng, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hòa tan.

Chính vì vậy cặn sau khi hòa tan bằng phương pháp vi sinh còn chứa vàng có thể xử lý tiếp bằng phương pháp xianua (hình 6.4).



Hình 6.4. Sơ đồ dây chuyền công nghệ xử lý quặng vàng bằng vi sinh vật.

Quá trình xử lý quặng vàng bằng phương pháp vi sinh có thể mô tả như sau:

Quặng được tiến hành hòa tách liên tục nhờ vi khuẩn trong thùng khuấy theo lưu trình công nghệ được trình bày ở hình 6.4. Môi trường nuôi dưỡng vi khuẩn gồm các muối nitơ, magie, photpho, sắt.... thông thường là $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0.2 g/l, H_2SO_4 50 mg/l, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50 mg/l, KCl 50 mg/l, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 10 mg/l, FeSO_4 8 - 9 g/l và được khống chế độ pH = 2 - 2.4 bằng axit sunfuric. Số vi khuẩn dùng để hòa tan quặng thường là 1 - 10 con/cm³ dung dịch.

Quá trình hòa tách được thực hiện theo hai giai đoạn: hòa tách bằng vi khuẩn và hòa tách xianua. Trước khi đưa đi hòa tách giai đoạn 2, bùn quặng được cho qua

phế u lắng để phân cấp, tách cặn và dung dịch. Giai đoạn hòa tách 1 (hòa tách bằng vi khuẩn) kéo dài khoảng 48h. Thời gian hòa tách phụ thuộc vào lượng asen trong quặng. Thường thường ở giai đoạn 1 chỉ hòa tách được khoảng 75-80% lượng asen, giai đoạn 2 đưa suất hòa tách asen lên 86-87%. Nếu hòa tách một giai đoạn thì thời gian kéo dài và hiệu suất không cao. Môi trường hòa tách cần khống chế độ pH = 1,8 - 2. Nồng độ khoáng tương tốt nhất là 30% chất rắn. Nhiệt độ hòa tách 28-35°C. Nếu giảm nhiệt độ xuống 20°C thì suất hòa tan sẽ bé đi hai lần. Độ hạt của liệu cần khống chế khoảng -0,074 mm. Việc cung cấp oxi rất quan trọng. Khi hòa tách có sự oxi tốc độ tan của khoáng sunfua tăng lên gấp bảy lần.

Dung dịch thu được sau khi hòa tách bằng vi khuẩn không ngừng được tái sinh để quay lại quá trình đầu. Quá trình tái sinh dung dịch thực chất là khử sắt và asen. Các tạp chất này có thể khử bằng cách cho thủy phân chuyển thành các hidroxit kết tủa.

Cặn sau khi hòa tách bằng vi khuẩn được đưa đi xử lý bằng phương pháp xianua với tỷ lệ R : L = 1 : 3, nồng độ NaCN 0,1%, CaO 0,01 - 0,02%, đạt hiệu suất thu hồi vàng 88 - 92%. Nếu không hòa tách bằng vi khuẩn mà trực tiếp dùng phương pháp xianua chỉ đạt hiệu suất thu hồi vàng 7 - 10%, còn nếu thiếu oxi hóa trước rồi xianua hóa sau cũng chỉ đạt hiệu suất thu hồi vàng 75 - 80%.

Ngoài phương pháp hòa tách trong thùng khuấy còn có thể dùng các phương pháp hòa tách đồng và ngâm chiết ngâm giống như các phương pháp xử lý quặng vàng thông thường khác.

Phương pháp xử lý quặng vàng bằng vi sinh vật có ưu điểm: dây chuyền công nghệ đơn giản không gây ô nhiễm môi trường, chi phí sản xuất thấp, hệ số thu hồi vàng cao. Tuy nhiên phương pháp này không tránh khỏi nhược điểm: năng suất thấp do thời gian hòa tách kéo dài và những vấn đề phức tạp trong quá trình tạo và nuôi dưỡng nguồn vi sinh vật.

Chương 7

LUYỆN THÀNH VÀNG THÔ TỪ CÁC BÁN SẢN PHẨM

Bằng các phương pháp luyện khác nhau người ta thu được vàng ở dạng bán sản phẩm. Mặt khác khi luyện các kim loại màu nặng (đồng, chì, kẽm, antimon) vàng cộng sinh tập trung vào các sản phẩm trung gian như bã, bùn..., và cũng được xem như là các bán sản phẩm chứa vàng.

Từ các bán sản phẩm nêu trên người ta luyện ra vàng thô để sau đó tinh luyện thành vàng sạch.

7.1. LUYỆN TỪ CÁC BÁN SẢN PHẨM CỦA QUÁ TRÌNH LUYỆN QUẶNG VÀNG

Có nhiều loại bán sản phẩm, trong đó thường gặp và có ý nghĩa lớn là ba loại sau:

- Vàng cám hoặc tinh quặng vàng giàu thu được sau khi tuyển trọng lực quặng vàng sa khoáng.
- Bã chứa vàng thu được sau khi chưng amangam vàng của quá trình xử lý quặng vàng bằng phương pháp amangam.
- Bùn vàng kẽm thu được sau khi kết tủa vàng bằng bột kẽm của quá trình xử lý quặng vàng bằng phương pháp xianua.

Để xử lý các loại bán sản phẩm trên người ta dùng một vài phương pháp, phụ thuộc vào từng đối tượng cụ thể.

Đối với các bán sản phẩm chứa vàng cao người ta nấu trực tiếp ra vàng thô dưới dạng hợp kim vàng - bạc. Liệu chứa vàng được phối với trợ dung gồm natri cacbonat, borax, cát thạch anh và huỳnh thạch, đem nấu luyện trong lò nổi grafit hoặc lò phản xạ bé. Nhiệt độ nấu luyện 1150 - 1250°C. Sản phẩm thu được là hợp kim vàng - bạc và xỉ.

Đối với các bán sản phẩm chứa vàng thấp, không thể trực tiếp nấu ra hợp kim vàng - bạc vì hiệu suất thu hồi thấp thì có thể luyện ra hợp kim chì chứa vàng bạc, sau đó xử lý tiếp để thu hồi hợp kim vàng - bạc. Phương pháp này giống như phương pháp nấu luyện tinh quặng vàng khó thu hồi cùng với tinh quặng chì đã trình bày ở chương 6.

Người ta cũng có thể dùng phương pháp kết hợp để xử lý bán sản phẩm chứa vàng thấp như vừa hòa tách vừa nấu luyện. Thực chất của phương pháp này là hòa tách bán sản phẩm bằng axit clohidric nồng độ 30% HCl ở nhiệt độ 60-70°C để khử các tạp chất kim loại và oxit. Bã sau hòa tách đem đi hòa tách lại bằng axit sunfuric 20-40% H₂SO₄ để khử nốt các tạp chất còn lại. Bã sau hòa tách lần 2 được nấu luyện để thu được hợp kim vàng - bạc.

7.2. LUYỆN TỪ CÁC SẢN PHẨM TRUNG GIAN CHỨA VÀNG

7.2.1. Bùn cực dương tinh luyện đồng

Bùn cực dương tinh luyện đồng là sản phẩm trung gian chứa vàng quan trọng nhất. Như đã biết quặng đồng sunfua có chứa vàng và các kim loại quý hiếm khác. Trong quá trình luyện quặng này đại đa số các kim loại quý hiếm đều tập trung vào đồng thô và sau đó tụ lại trung bùn cực dương của quá trình tinh luyện đồng.

Lượng bùn cực dương tinh luyện đồng (gọi tắt là bùn) phụ thuộc vào độ sạch của đồng thô, thường chiếm khoảng 0,4-1 % trọng lượng đồng cực dương. Thành phần hóa học của bùn cũng dao động trong một phạm vi lớn, %: Cu 10 - 66, Ag 1 - 45, Au 0,1 - 2 Se 2 - 28, Te 0,1 - 8, As 0,2 - 5, Bi 0,001 - 1, Sb 0,05 - 10, Pb 1 - 25, Ni 0,05 - 1, Co 0,02 - 0,1, Fe 0,05 - 1, S 2 - 10...

Thành phần vật chất của bùn rất phức tạp, phụ thuộc vào thành phần đồng cực dương và điều kiện điện phân tinh luyện. Trong bùn, đồng thường ở dạng kim loại bột do kết quả của phản ứng: $2Cu^+ = Cu^{2+} + Cu$ xảy ra khi điện phân. Ngoài ra đồng còn ở dạng vảy, và các dạng Cu₂S, Cu₂Se, CuSO₄. Các kim loại quý thường ở dạng selenit và telurit: Ag₂Se, CuAgSe, Ag₂Te, (Au, Ag) Te₂ và ở dạng kim loại, một phần bạc ở dạng AgCl. Chì ở dạng sunfat. Niken tồn tại ở dạng oxit, sunfat và ở các dạng hợp chất phức tạp, thí dụ 3Cu₂O. 4NiO. Sb₂O₃. Asen và antimon ở dạng hợp chất oxit.

Do bùn chứa nhiều kim loại quý hiếm nên việc xử lý nó ngoài mục đích thu hồi vàng còn thu hồi tổng hợp bạc, bạch kim, selen, telur.

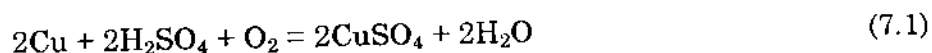
Phương pháp hiện đại xử lý bùn bao gồm các bước sau:

- Khử đồng.

- Tách và thu hồi selen và telur
- Luyện oxi hóa thành hợp kim vàng - bạc (hợp kim Dore) và các sản phẩm khác.

♦ **Khử đồng**

Quá trình khử đồng có mục đích khử sâu đồng và loại bỏ một phần arsen và antimon. Trước tiên người ta tách phần vảy của bùn, có thành phần giống như thành phần cực dương, để nấu đúc thành cực dương. Tiếp đó việc khử đồng được tiến hành bằng nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp được sử dụng rộng rãi là hòa tan đồng bằng axit sunfuric loãng (10 - 15%). Quá trình hòa tan được tiến hành ở 90 - 95°C với việc thổi không khí. Đồng hòa tan theo phản ứng sau:



Phần cặn được tiếp tục xử lý để thu hồi vàng và các kim loại quý hiếm khác.

♦ **Tách và thu hồi selen, telur**

Ở giai đoạn này có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp: thiêu oxi hóa, thiêu sunfat hóa và thiêu kết với xôđa.

♦ **Xử lý với việc thiêu oxi hóa**

Lưu trình công nghệ của phương pháp này được trình bày trên hình 7.1.

Quá trình thiêu được tiến hành trong lò thiêu nhiều tầng ở nhiệt độ 600 - 700°C. Selenit và telurit bị oxi hóa bằng oxi của không khí theo các phản ứng.

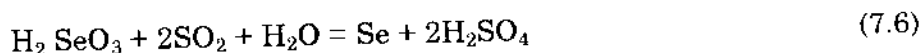


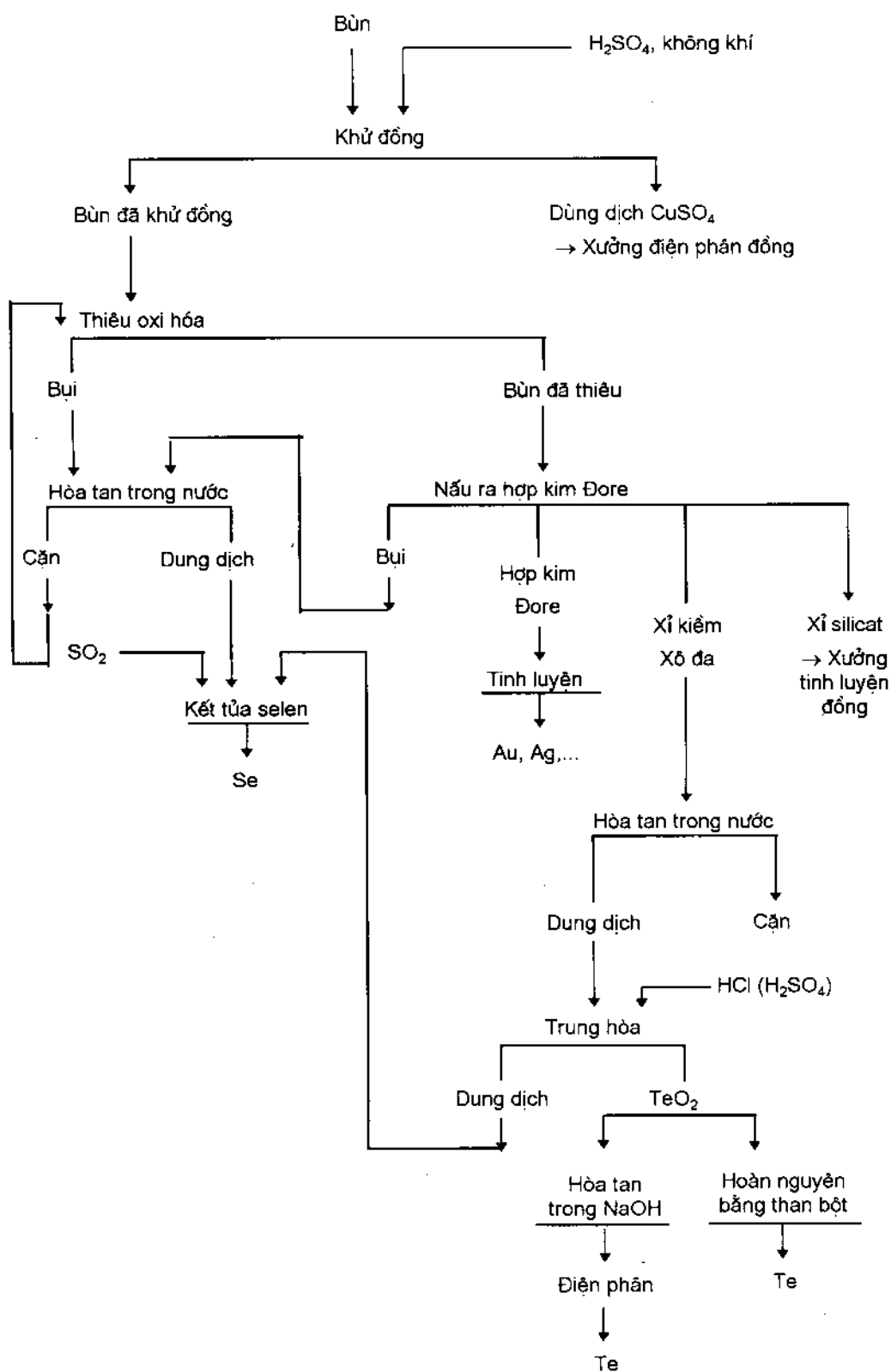
Selen oxit được tạo thành dễ bay hơi theo khí lò. Tuy nhiên có một phần selenit không bị oxi hóa hoàn toàn nên trong bùn đã thiêu còn chứa một ít selen.

Khí lò được đi qua các bộ phận lọc bụi và bụi selen oxit sẽ bị hòa tan trong tháp phun nước theo phản ứng:



Tiếp đó, dung dịch thu được đem đi axit hóa bằng khí SO_2 và kết quả thu được selen nguyên tố ở dạng bột đỏ vô định hình:

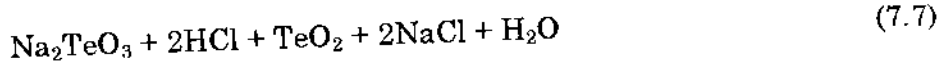




Hình 7.1. Lưu trình công nghệ xử lý bùn với việc thiêu oxy hóa.

Để chuyển selen thành dạng tinh thể màu xám người ta phải giữ dung dịch trong 1h ở 90°C. Selen thu được chứa 1 - 1,5% tạp chất.

Sau khi luyện bùn đã thiêu thành hợp kim Dore ta thu được xỉ kiềm xôđa. Từ xỉ này thu hồi telur và một phần selen không bị bay hơi ở quá trình thiêu. Xỉ được nghiền nhỏ rồi cho hòa tan trong nước để tạo thành dung dịch natri telurit và natri selenit. Dung dịch thu được đem đi trung hòa bằng axit clohidric hoặc axit sunfuric để thu được telur ở dạng oxit:



còn selen nằm lại trong dung dịch, từ đó kết tủa bằng SO_2 . Người ta đem hòa tan telur oxit trong dung dịch NaOH rồi tiếp tục điện phân. Telur thu được ở dạng bột có độ sạch 98% Te. Đôi khi telur còn thu được nhờ phương pháp hoàn nguyên telur oxit bằng than bột ở nhiệt độ 500 - 600°C.

Nhược điểm cơ bản của phương pháp xử lý bùn với việc thiêu oxi hóa là mức thu hồi selen thấp (thường bé hơn 80%), vì vậy hiện nay ít dùng phương pháp này.

♦ *Xử lý bùn với việc thiêu sunfat hóa*

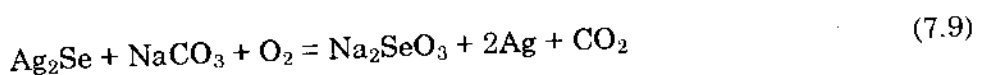
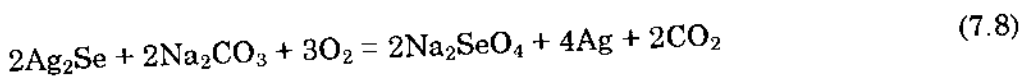
Phương pháp này cũng tương tự như phương pháp trên. Tuy nhiên khác nhau ở chỗ đồng được khử sau quá trình thiêu. Quá trình thiêu sunfat hóa được tiến hành ở nhiệt độ thấp (400 - 500°C). Trong điều kiện này đồng được chuyển thành dạng sunfat CuSO_4 dễ dàng được khử khỏi bùn đã thiêu (hòa tách trong nước), selen chuyển thành dạng SeO_2 bay hơi, còn telur thực tế hoàn toàn nằm lại ở bùn đã thiêu (dạng $\text{TeO}_2 \cdot \text{SO}_3$).

♦ *Xử lý bùn với việc thiêu kết với xôđa*

Lưu trình công nghệ của phương pháp này được trình bày trên hình 7.2.

Bùn đã khử đồng được trộn với xôđa (Na_2CO_3) và thiêu kết ở nhiệt độ 600 - 650°C trong lò cúp. Quá trình thiêu kết nhằm mục đích chuyển hoàn toàn hợp chất của selen vào dạng hòa tan, còn telur nằm lại ở dạng không hòa tan trong nước.

Phản ứng thiêu tạo thành ri selenat và natri selenit hòa tan trong nước như sau:

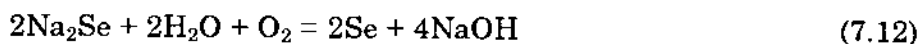


Sau khi hòa tan thiêu kết phẩm trong nước, phần lớn selen và một ít telur chuyển vào dung dịch, phần cặn còn lại được đem đi nấu thành hợp kim Đore.

Xỉ kiềm xôđa thu được của công đoạn này được dùng để thu hồi telur và tận thu selen (giống như ở lưu trình 7.1). Dung dịch thu được thường cho bay hơi tới khô để thu được cặn natri selenat, natri selenit và natri cacbonat. Cặn này được nung với than cốc để hoàn nguyên các hợp chất selen nói trên thành natri selenit.



Selenit thu được đem hòa tan trong nước và sau đó cho oxi hóa bằng không khí để thu được selen tinh thể màu xám:



Sau khi tách selen dung dịch được cacbonat hóa để tái sinh xôđa.

Phương pháp thiêu kết với xôđa cũng như phương pháp thiêu sunfat hóa có ưu điểm ở chỗ có khả năng thu hồi selen và telur cao (thu hồi selen đạt trên 90%), vì vậy được ứng dụng phổ biến.

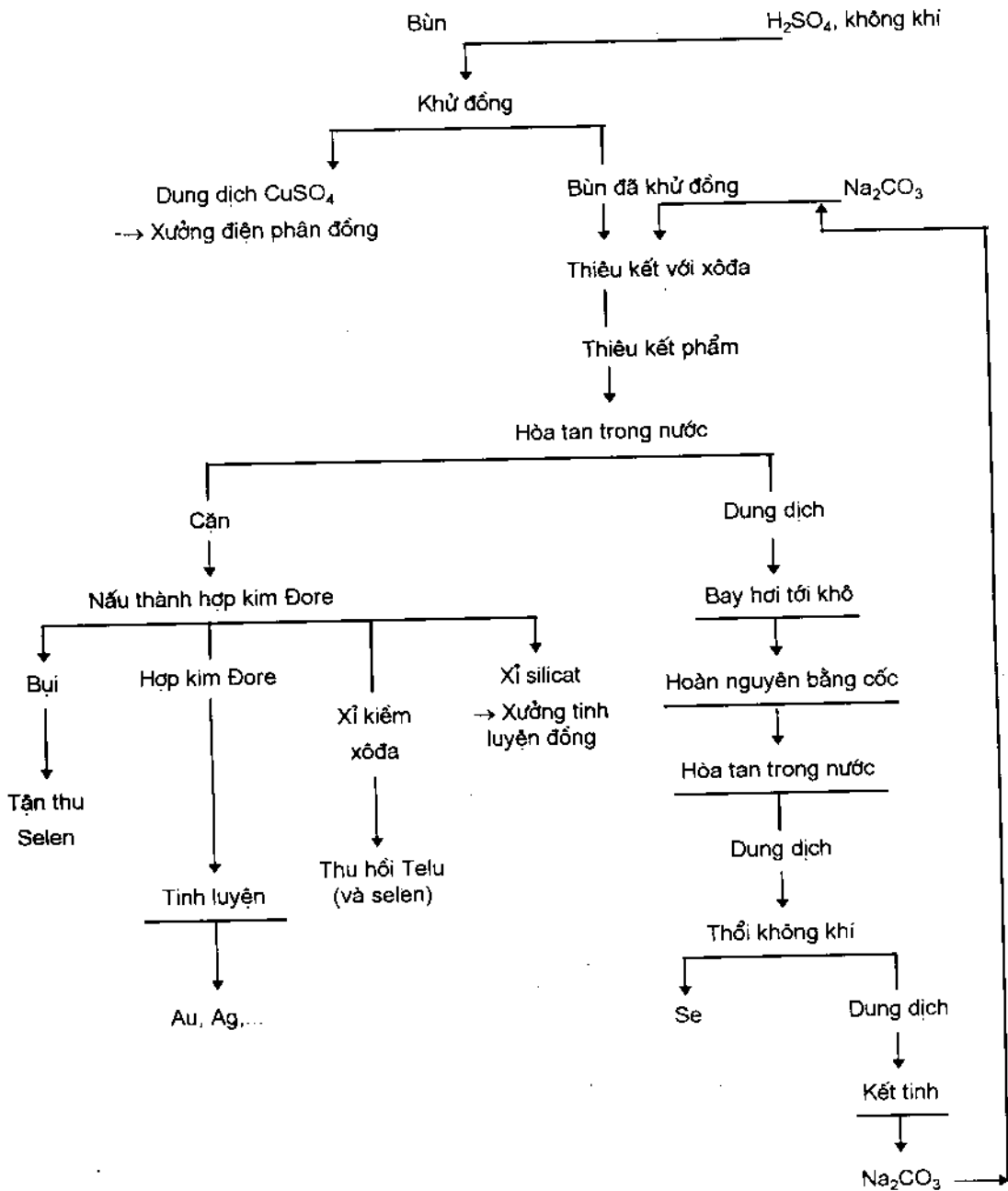
♦ *Luyện thành hợp kim Đore và thu hồi vàng, bạc*

Việc luyện thành hợp kim Đore không phụ thuộc vào các phương pháp thu hồi selen và telur.

Bùn đã thiêu ôxi hóa hoặc cặn sau các quá trình tách selen, telur của các phương pháp sunfat hóa và thiêu kết được trộn với chất trợ dung gồm cát thạch anh và xôđa (10 - 12% trọng lượng hợp kim) rồi nấu trong lò phản xạ ở nhiệt độ 1300°C.

Khi nguyên liệu chảy ta thu được xỉ đầu gọi là xỉ silicat chứa các silicat, asenat và antimonat. Sau khi vớt xỉ đầu người ta thổi không khí vào kim loại lỏng để oxi hóa tạp chất. Để hoàn toàn khử selen và telur người ta cho thêm NaNO_3 và xôđa và thu được xỉ hai gọi là xỉ kiềm xôđa chứa selen và telur ở dạng natri selenit và natri telurit. Một phần selen và telur bay hơi và được thu hồi ở dạng bụi.

Sau khi vớt xỉ hai ta thu được kim loại lỏng, chính là hợp kim Đore. Hợp kim Đore, chứa 96 - 98% vàng và bạc, được đem đi tinh luyện để thu hồi riêng vàng, bạc và các kim loại quý khác.



Hình 7.2. Lưu trình công nghệ xử lý bùn với việc thiếu kết với xôđa.

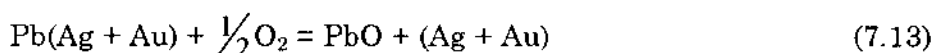
7.2.2. Bã và bùn cực dương của các quá trình tinh luyện chì

Trong các quá trình tinh luyện chì người ta thu được vàng ở dạng nằm trong bã kẽm (hỏa tinh luyện) hoặc nằm trong bùn cực dương (điện phân tinh luyện).

Bã kẽm chứa một lượng nhỏ vàng dưới dạng các hợp chất liên kim Au_2Zn , AuZn , AuZn_3 (xem giản đồ trạng thái hệ Au-Zn, hình 1.3) cùng với đa phần kẽm, chì và bạc. Sau khi tách phần lớn chì khỏi bã kẽm bằng thiên tích và chưng để bay hơi hết kẽm người ta thu được bã chì chứa vàng, bạc. Ví dụ bã chì của Viện Luyện kim màu, Liên Xô cũ có thành phần (%): Pb 83,4, Ag 13,5, Au 0,02, Zn 1,1, Cu 1,6, Sb 0,15, Bi 0,13.

Bã chì nói trên cũng như bùn cực dương tinh luyện chì, có thành phần (%): Pb 18 - 20, Ag 4 - 6, Au 0,004 - 0,01, Cu 2 - 15, Sb 25 - 48, As 4,5 - 15, bi 3 - 13, thường được xử lý bằng phương pháp Cupen để thu hồi vàng, bạc.

Phương pháp Cupen thực chất là phương pháp nấu chảy oxi hóa. Phản ứng của quá trình này có thể viết như sau:



Với điều kiện khống chế ở nhiệt độ cao hơn nhiệt độ chảy của PbO. Như vậy với điều kiện đó (nhiệt độ nấu chảy lớn hơn 883°C) chì oxit PbO thu được sẽ chảy và được tháo ra ngoài lò, còn vàng không bị oxi hóa và bạc hầu như không bị oxi hóa, sẽ nằm lại trong nổi lò.

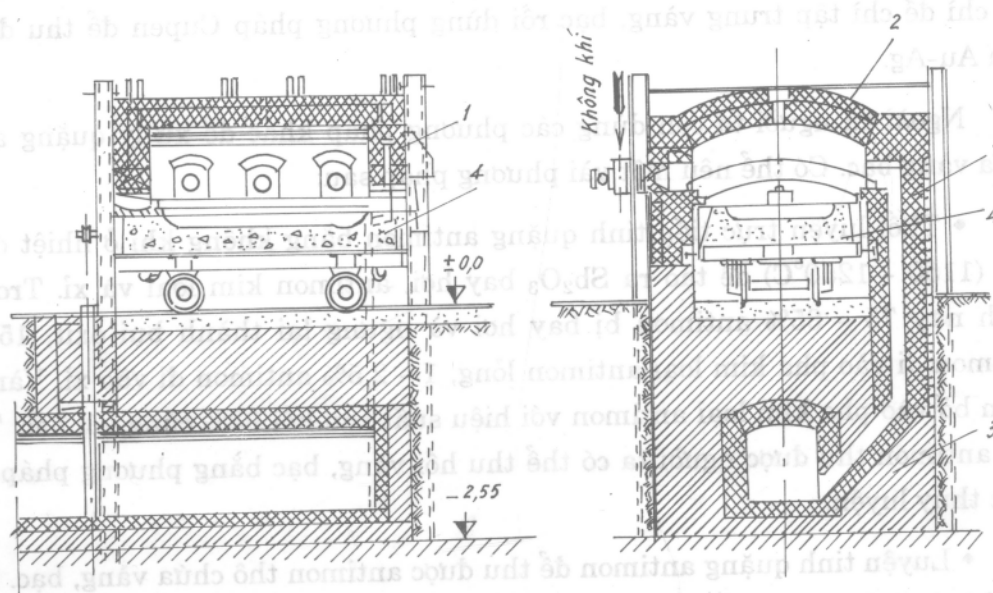
Hành vi của các chất tạp trong quá trình nấu chảy oxi hóa như sau:

Đồng bị oxi hóa hoàn toàn rồi lẫn vào PbO và được tháo ra cùng với PbO ở cuối quá trình oxi hóa, khi những phần chì cuối cùng đã bị oxi hóa hết (ái lực hóa học với oxi của chì lớn hơn của đồng).

Asen và antimon bị oxi hóa một phần thành các oxit hóa trị 3 bay hơi, một phần thành các oxit hóa trị 5 tạo xỉ cùng với PbO.

Bitmut tập trung vào chì cùng với vàng, bạc cho đến cuối quá trình Cupen. Ở giai đoạn cuối này bitmut mới bị oxi hóa thành Bi_2O_3 và đi vào PbO với màu xanh nhạt đặc trưng. Nếu chì giàu bitmut thì phải luyện Cupen hai giai đoạn: giai đoạn đầu nâng cao hàm lượng vàng, bạc trong chì đến 60 - 70% cùng với việc tạo thành một lượng lớn pha PbO nghèo Bi_2O_3 . Giai đoạn 2 tiếp tục thổi oxi hóa chì giàu vàng, bạc để thu được hợp kim vàng - bạc, và pha xỉ PbO giàu Bi_2O_3 , làm nguyên liệu thu hồi bitmut.

Thiết bị để thực hiện phương pháp Cupen là lò có ngọn lửa và cũng được gọi là lò Cupen (hình 7.3). Lò gồm có nổi lò được xây bằng gạch manhêdit và bên ngoài được bọc vỏ thép. Thân lò gồm các kết nước hợp thành. Đáy lò di động được trên giàn bánh xe. Toàn bộ hệ thống trên được nung trong buồng đốt dùng nhiên liệu khí hoặc lỏng.



Hình 7.3. Lò Cupen:

1- tường lò; 2- vòm lò; 3- móng lò với đường dẫn khí; 4- nồi lò.

Trong thực tế thao tác người ta nung nồi lò đến nóng đỏ rồi chất liệu qua các cửa sổ làm việc. Tiếp đó cho thổi gió vào lò theo hướng tiếp tuyến với mặt bể lỏng trong nồi lò. Nhiệt độ của bể lỏng được khống chế khoảng 900°C . Chì oxit PbO lỏng được tháo dần khỏi nồi lò và liệu cũng được chất bổ sung sao cho mức bể lỏng giữ được một độ cao nhất định. Khi nồi lò đã đầy hợp kim Au-Ag người ta ngừng cho liệu vào, nâng nhiệt độ lò và cường hóa việc thổi gió trên mặt bể lỏng để oxi hóa triệt để chì và các tạp chất.

Hợp kim Au-Ag được lấy khỏi nồi lò và đưa đi tinh luyện để thu hồi vàng sạch và bạc sạch. Chì oxit PbO còn chứa một ít vàng, bạc được dùng làm nguyên liệu luyện chì và có thể tận thu được vàng, bạc ở khâu tinh luyện chì thô về sau.

7.2.3. Sản phẩm trung gian của quá trình xử lý quặng antimon

Trong quặng antimon thường chứa vàng, bạc. Để xử lý thu hồi tổng hợp người ta sử dụng công nghệ phổ biến gồm ba khâu liên tiếp:

- Tuyển trọng lực hoặc tuyển nổi để làm giàu antimon và vàng, bạc.
- Hòa tách bằng dung dịch kiềm để hòa tan hợp chất antimon sunfua, còn vàng, bạc nằm lại ở dạng bã rắn không tan.

- Nấu bã chứa vàng, bạc để trực tiếp thu được hợp kim Au-Ag hoặc nấu bã đó với chì để chì tập trung vàng, bạc rồi dùng phương pháp Cupen để thu được hợp kim Au-Ag.

Ngoài ra người ta còn dùng các phương pháp khác để xử lý quặng antimon chứa vàng bạc. Có thể nêu một vài phương pháp sau:

- ♦ Thổi luyện trực tiếp tinh quặng antimon bằng không khí ở nhiệt độ thích hợp ($1150 - 1250^{\circ}\text{C}$) để tạo ra Sb_2O_3 bay hơi, antimon kim loại và xỉ. Trong quá trình này 75 - 85% antimon bị bay hơi và ngưng lại thành bụi oxit, 15 - 20% antimon đi vào pha kim loại antimon lỏng, 1 - 2,5% antimon đi vào xỉ. Vàng được phân bố vào pha kim loại antimon với hiệu suất thu hồi 93% cùng với bạc. Từ kim loại antimon thu được người ta có thể thu hồi vàng, bạc bằng phương pháp Cupen hoặc thủy luyện.

- ♦ Luyện tinh quặng antimon để thu được antimon thô chứa vàng, bạc. Sau đó tiến hành tinh luyện antimon thô qua hai giai đoạn:

- Hỏa tinh luyện để khử các tạp chất khác, còn vàng, bạc hầu như nằm lại trong antimon.

- Điện phân tinh luyện để thu được antimon sạch và bùn cực dương tập trung vàng, bạc. Từ bùn cực dương người ta thu hồi vàng, bạc bằng cách xử lý giống như đối với bùn cực dương tinh luyện đồng.

Chương 8

TINH LUYỆN VÀNG

8.1. ĐỐI TƯỢNG VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP TINH LUYỆN VÀNG

Các nguyên liệu đã tập trung vàng như vàng thô thu được sau các quá trình luyện bằng phương pháp xianua và phương pháp amangam, vàng cám của quá trình tuyển trọng lực, hợp kim vàng thu được từ bùn cực dương tinh luyện đồng và từ nhà máy luyện chì kẽm, chi tiết đồ trang sức và các linh kiện máy móc chứa vàng... đều chứa các kim loại quý khác và các tạp chất như: đồng, chì, asen, antimon, thiếc, bitmut, kẽm, sắt, thủy ngân...

Các đối tượng nêu trên cần thiết phải được tinh luyện để thu được vàng sạch và phân chia các kim loại quý.

Nguyên liệu trước khi tinh luyện cần phải nấu chảy lại để thu được hợp kim có thành phần đồng đều, loại tạp chất sơ bộ và thu được hình dạng mong muốn. Quá trình nấu lại thường thực hiện trong lò cảm ứng với chất trợ dung Na_2CO_3 . Hợp kim vàng thu được cũng gọi là vàng thô.

Có một số phương pháp tinh luyện vàng: hòa tách chọn lọc trong axit và nước cường thủy, clorua hóa và điện phân.

Phương pháp hòa tách chọn lọc trong axit và nước cường thủy là phương pháp cổ, đắt tiền và mất mát nhiều kim loại quý nên ít được dùng hiện nay. Phương pháp tinh luyện clorua hóa và điện phân tinh luyện là hai phương pháp được dùng rộng rãi trong công nghiệp, trong đó ưu việt nhất là phương pháp điện phân.

8.2. ĐIỆN PHÂN TINH LUYỆN VÀNG

8.2.1. Cơ sở lý thuyết

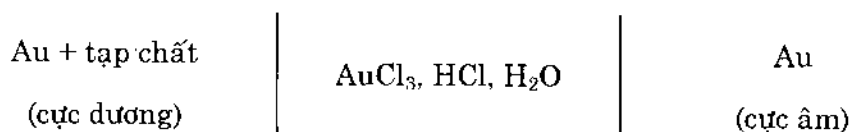
Vàng có thế điện cực (điện thế) tiêu chuẩn lớn (bảng 8.1), vì vậy bằng phương pháp điện phân dễ dàng tách vàng khỏi các kim loại khác và thu được vàng ở cực âm có độ sạch cao.

Bảng 8.1. Thế điện cực tiêu chuẩn của vàng.

Phản ứng điện cực ion đơn	Thế điện cực tiêu chuẩn, V	Phản ứng điện cực trong dung dịch HCl	Thế điện cực quy về tiêu chuẩn ở 60°C, V
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^+ + e$	+ 1,68	$\text{Au} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_2^- + e$	+ 1,04
$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3e$	+ 1,50	$\text{Au} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + 3e$	+ 0,99
$\text{Au}^+ \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2e$	+ 1,18	$\text{AuCl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^- + 2e$	+ 0,96

Vàng có thể hòa tan trong nước cường thủy thành vàng clorua AuCl_3 . Vì vậy người ta điện phân vàng trong dung dịch nước AuCl_3 và có cho thêm axit clohidric HCl để vàng dễ hòa tan ở cực dương do giảm thế điện cực (xem bảng 8.1).

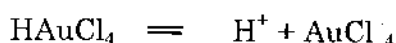
Vàng thô được đúc thành cực dương có chứa bạc, nhóm bạch kim và các kim loại tạp chất khác. Cực âm là vàng sạch. Như vậy khi điện phân vàng ta có một hệ thống điện hóa sau:



Do có axit HCl trong dung dịch nên vàng tạo thành phức HAuCl_4 :

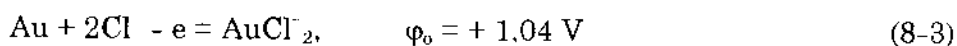
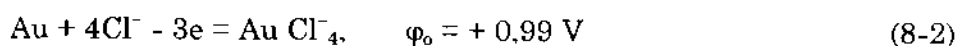


Phức này phân ly tạo thành phức anion vàng

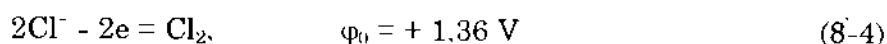


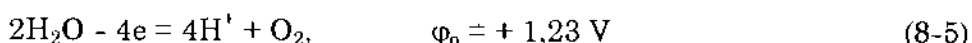
Trong quá trình điện phân, các quá trình điện cực xảy ra như sau:

Ở cực dương quá trình hòa tan vàng vào dung dịch xảy ra theo phản ứng chủ yếu sau:



Các phản ứng ôxi hóa khác:

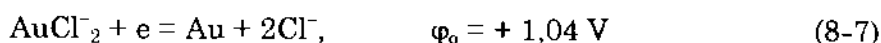
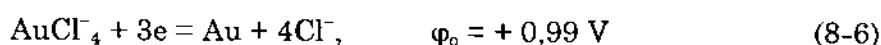




có thể điện cực tiêu chuẩn lớn hơn nhiều so với vàng. Vì vậy trong điều kiện điện phân bình thường không có khả năng xảy ra ở cực dương. Tuy nhiên quá trình hòa tan cực dương vàng dễ xảy ra hiện tượng thụ động cực dương làm hạn chế hoặc ngừng quá trình hòa tan vàng và điện thế cực dương tăng mạnh đạt tới giá trị điện thế thoát khí clo (oxi không thoát ra từ phản ứng (8.5) vì quá thế oxi trên vàng lớn).

Từ các phản ứng (8.2) và (8.3) thấy rằng vàng chuyển vào dung dịch không chỉ ở dạng AuCl_4^- mà còn ở dạng AuCl_2^- . Đương lượng điện hóa của vàng hóa trị 1 (AuCl_2^-) lớn hơn so với vàng hóa trị 3 (AuCl_4^-). Vì vậy hiệu suất dòng điện tính theo vàng hóa trị 3 sẽ lớn hơn 100%.

Ở cực âm xảy ra các phản ứng sau:

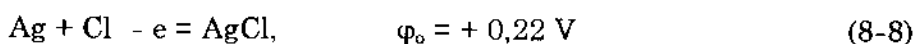


và cũng lý luận tương tự như trên hiệu suất dòng điện ở cực âm tính theo vàng hóa trị 3 lớn hơn 100%.

Do thế điện cực của vàng ứng với các phản ứng (8.6) và (8.7) rất lớn nên hiđro không có khả năng thoát ra ở cực âm.

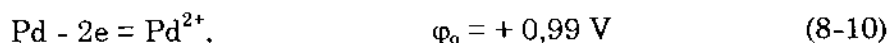
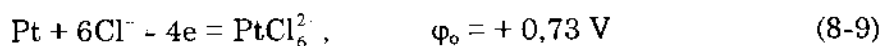
Hành vi của các tạp chất trong quá trình điện phân như sau:

Bạc có thế điện cực bé hơn vàng nên dễ bị oxi hóa và cùng với ion clo tạo thành bạc clorua AgCl không hòa tan, ở dạng màng bám trên cực dương:



Khi hàm lượng bạc ở cực dương bé hơn khoảng 6% thì màng AgCl có thể rơi khỏi cực dương. Nhưng khi hàm lượng bạc lớn sẽ tạo thành màng AgCl bám chắc trên cực dương, gây nên hiện tượng thụ động cực dương. Trong trường hợp này cần có biện pháp cạo cực dương theo chu kỳ để quá trình điện phân tiến hành bình thường.

Platin và paladi tạo thành với vàng dung dịch rắn, chuyển vào dung dịch trong quá trình cực dương hòa tan vì thế điện cực của chúng xấp xỉ thế điện cực của vàng:



Khi platin và paladi tích tụ ở dung dịch đạt nồng độ lớn sẽ xảy ra hiện tượng cùng phóng điện với vàng xuống cực âm. Nồng độ giới hạn trong dung dịch cho phép đối với platin là 50 g/l, đối với paladi 15 g/l.

Đồng có thế điện cực bé hơn đáng kể so với vàng, vì vậy dễ dàng hòa tan vào dung dịch khi điện phân. Đồng sẽ cùng phóng điện với vàng khi nồng độ của nó trong dung dịch đạt tới giá trị lớn. Nồng độ giới hạn cho phép trong dung dịch là 90 g/l Cu. Khi hàm lượng đồng trong cực dương lớn trên 2% việc thay dung dịch xảy ra thường xuyên.

Chì có thế điện cực bé hơn nhiều so với vàng vì vậy hòa tan vào dung dịch trong giai đoạn đầu của quá trình điện phân và tồn tại trong dung dịch tới nồng độ giới hạn hòa tan PbCl_2 . Khi dung dịch bão hòa PbCl_2 chì ở cực dương có thể kết tủa tạo nên màng muối rắn PbCl_2 , cùng với màng AgCl gây nên hiện tượng thụ động cực dương.

Bitmut dễ dàng hòa tan vào dung dịch nhưng khó phóng điện ở cực âm. Khi hàm lượng bismut trong vàng cực dương bé hơn 0,3 % sẽ không gây trở ngại gì cho quá trình điện phân.

Telur hòa tan vào dung dịch và tích tụ lại trong đó. Khi đạt tới nồng độ lớn sẽ cùng phóng điện với vàng làm giảm chất lượng cực âm.

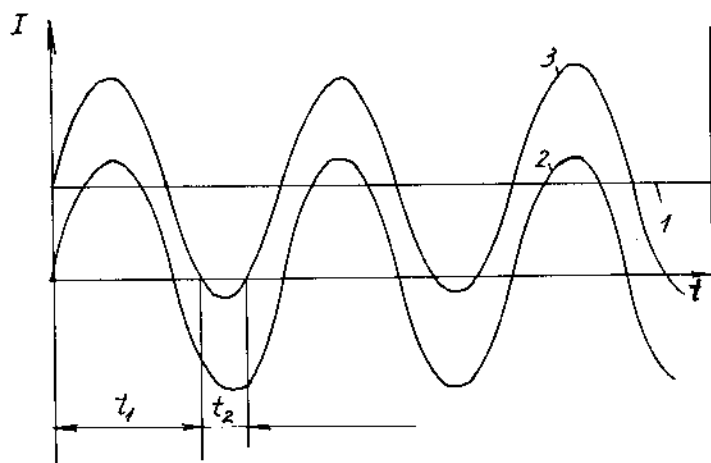
Sắt là tạp chất có hại. Sau khi sắt chuyển vào dung dịch ở dạng Fe^{2+} sẽ hoàn nguyên vàng từ dung dịch làm rơi lẫn vàng vào bùn cực dương.

Thiếc, asen, antimon thường chứa trong vàng cực dương với số lượng bé (khoảng 0,05%). Chúng hòa tan vào dung dịch nhưng không gây khó khăn gì cho quá trình điện phân tinh luyện vàng.

Cần chú ý rằng trong vàng thô thường chứa nhiều bạc, nhất là khi hàm lượng bạc đạt tới 25%, quá trình điện phân vàng bằng phương pháp thông thường rất khó khăn hoặc không thể thực hiện được do hiện tượng thụ động cực dương như đã nói ở trên. Vì vậy người ta thường dùng dòng điện không đối xứng để điện phân vàng. Thực chất của phương pháp này là mắc nối tiếp với máy phát dòng một chiều một máy phát dòng xoay chiều có sức điện động lớn hơn một ít so với sức điện động dòng một chiều (hình 8.1).

Khi dùng dòng điện không đối xứng, sau bán chu kỳ dương (thời gian t_1) sẽ tiếp theo bán chu kỳ âm (thời gian t_2). Ứng với bán chu kỳ dương xảy ra quá trình

hòa tan cực dương bình thường, với việc tạo ra màng AgCl bám lên cực dương. Ứng với chu kỳ âm (thời gian và cường độ bé) sẽ xảy ra quá trình catốt hoàn nguyên AgCl thành bạc kim loại trên cực dương. Do kết hợp hai hiện tượng hoàn nguyên bạc kim loại và biến đổi nhanh sức căng mặt ngoài trên bề mặt cực dương (hiện tượng mao dẫn điện) làm cho màng AgCl bị bóc khỏi cực dương rơi xuống đáy bể điện phân đi vào bùn cực dương.



Hình 8.1. Dòng điện không đối xứng:

1- dòng một chiều; 2- dòng xoay chiều; 3- dòng điện không đối xứng.

Trị số cường độ dòng điện không đối xứng được tính theo công thức sau:

$$I_{kdx} = \sqrt{I_{m.c}^2 + I_{x.c}^2}$$

Ở đây: $I_{m.c}$ - Cường độ dòng điện một chiều;

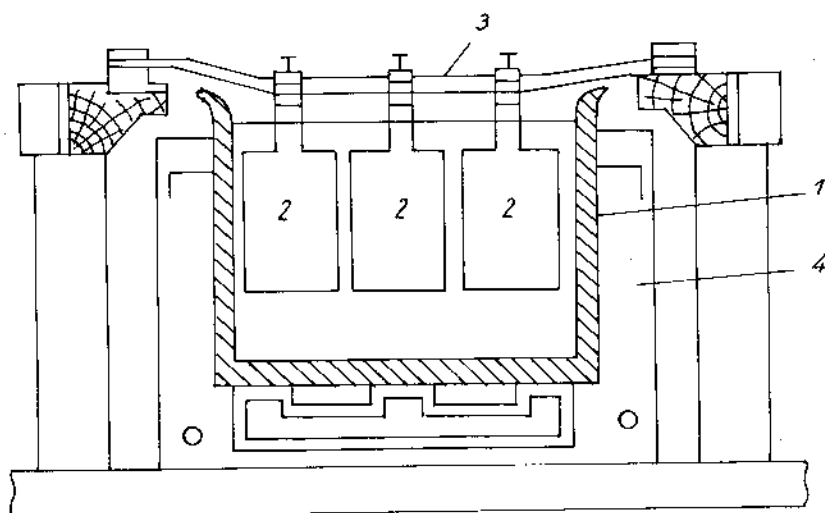
$I_{x.c}$ - Cường độ dòng điện xoay chiều;

$I_{k.d.x}$ - Cường độ dòng điện không đối xứng.

Tỷ lệ giữa dòng điện xoay chiều trên dòng điện một chiều phụ thuộc vào hàm lượng trong cực dương. Tỷ lệ này càng lớn khi lượng bạc trong cực dương càng nhiều. Thông thường $i_{x.c} = 1,1 i_{m.c}$

8.2.2. Thực tế điện phân tinh luyện vàng

Điện phân tinh luyện vàng thường tiến hành trong các bể điện phân cỡ bé, dung tích khoảng 25 lít làm bằng sứ hoặc bằng chất dẻo (hình 8.2)



Hình 8.2. Bể điện phân vàng:

1- bể sứ; 2- cực dương; 3- thanh treo cực dương; 4- bể cách thủy.

Trọng lượng cực dương khoảng 2 kg. Cực âm làm bằng vàng lá dày 0,1 - 0,25 mm. Mỗi bể thường treo 18 cực âm trên 6 thanh dẫn, có nghĩa là 3 cực âm trên một dây, và 15 cực dương trên 5 thanh dẫn (3 cực dương trên một dây). Cực dương được treo vào thanh dẫn nhờ các băng vàng chảy dính chặt vào cực dương khi đúc nó. Để giữ nhiệt độ cần thiết cho dung dịch điện phân người ta dùng bể cách thủy đựng nước nóng. Dung dịch điện phân được khuấy bằng không khí nén qua ống dẫn thủy tinh. Do trong quá trình điện phân có thoát khí clo nên cần phải có tủ hút.

Vàng thô được đúc thành cực dương để tinh luyện thường chứa 80 - 95% Au, 1 - 20% Ag, 1 - 5% các kim loại tạp chất khác. Dung dịch điện phân chứa 100 - 200 g/l Au, 40 - 80 g/l HCl. Nhiệt độ điện phân 50 - 60°C. Điện phân tinh luyện thường tiến hành bằng dòng điện không đổi xứng với mật độ dòng điện 800 - 1500 A/m². Điện áp để thường khoảng 1 V.

Vàng thu được ở cực âm ở dạng kết tinh sít chặt và bóng. Cực âm được lấy ra 3 - 4 lần trong một ngày phụ thuộc vào mật độ dòng điện. Vàng cực âm được rửa bằng nước nóng, làm sạch bằng bàn chải và xử lý bằng HCl hoặc NH₄OH (để hòa tan các phần tử nhỏ AgCl bị lẫn vào). Tiếp đó rửa lại bằng nước, sấy và nấu chảy trong lò cảm ứng rồi đúc thỏi.

Độ sạch của vàng cực âm đạt 99,98 - 99,99%. Bùn được rửa bằng nước nóng. Nước rửa được dùng lại để bổ sung dung dịch điện phân. Tiếp đó bùn được chất vào trống có lưới bằng bạc được đặt trong bể nước. Khi quay trống AgCl sẽ văng qua lỗ và được rửa trong bể nước. Các hạt vàng rơi ở cực dương và vàng dạng nhánh cây rơi ở cực âm có kích thước lớn hơn sẽ nằm lại trong trống. Vàng thu được đem sấy khô và nấu chảy để đúc thành cực dương để tinh luyện vàng. Bạc clorua thu được đưa đi hoàn nguyên bằng phoi sắt hoặc bột sắt trong môi trường axit clohidric. Cặn thu được đem rửa bằng nước, nấu chảy, đúc thành cực dương để tinh luyện bạc.

Tàn cực phụ thuộc vào độ sạch của cực dương, thường giao động từ 10 - 20% trọng lượng cực dương. Cũng giống như bùn, tàn cực được rửa trong trống có lưới để tách khỏi AgCl và dung dịch điện phân. Sau đó cả hai sản phẩm tiếp tục được xử lý như trên.

8.3. TINH LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP CLORUA HÓA

8.3.1. Cơ sở lý thuyết

Thực chất của phương pháp tinh luyện vàng bằng clorua hóa là thổi khí clo qua vàng thô nấu chảy. Clo sẽ ưu tiên tác động với bạc và các tạp chất khác rồi mới đến vàng, dựa vào thứ tự tạo thành clorua kim loại thông qua giá trị thế nhiệt động đẳng áp tiêu chuẩn.

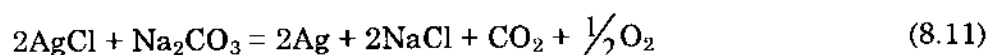
Phản ứng	ΔG^0_{298} , kcal
$Zn + Cl_2 = ZnCl_2$	----- - 88,3
$Pb + Cl_2 = PbCl_2$	----- - 75,0
$Fe + Cl_2 = FeCl_2$	----- - 72,2
$2Cu + Cl_2 = 2CuCl$	----- - 56,4
$2/3Fe + Cl_2 = FeCl_3$	----- - 53,6
$2Ag + Cl_2 = 2AgCl$	----- - 52,4
$2Au + Cl_2 = 2AuCl$	----- - 8,4
$2/3Au + Cl_2 = 2/3 AuCl_3$	----- - 7,7

Clorua (bạc và các tạp chất khác) chủ yếu ở dạng lỏng, không hòa tan trong vàng, nhẹ, nổi lên trên bề mặt và dễ dàng tách khỏi vàng. Một phần clorua tạp chất ở dạng khí.

8.3.2. Thực tế tinh luyện clorua hóa

Quá trình clorua hóa tiến hành trong nồi graphit, có lót lớp corundum, đặt trong lò điện cảm ứng. Dung tích nồi có thể tới 470 kg vàng. Để tạo thành lớp xỉ mỏng người ta cho hỗn hợp bồ hóng và thạch anh vào vàng lỏng. Qua nắp của nồi nhúng ống chịu lửa (thạch anh, sứ, sa mốt) vào kim loại lỏng và sục khí clo qua ống đó. Tinh luyện tiến hành ở nhiệt độ 1150°C. Xỉ lấy ra gián đoạn và cho chất trợ dung nói trên vào nhiều lần. Gần cuối quá trình người ta cho giảm tốc độ khí clo vào. Quá trình kết thúc khi phát hiện thấy vết vàng trên ống khí clo và nắp của nồi. Vớt xỉ lần cuối cùng và đúc thổi. Thời gian tinh luyện khoảng 1 - 3h. Vàng thu được thường đạt độ sạch 99,4 - 99,6%.

Xỉ clorua (bã) chứa một lượng đáng kể các hạt vàng lẫn vào. Để thu hồi vàng người ta nấu xỉ trong nồi graphit với việc cho thêm Na_2CO_3 . Bạc sẽ bị hoàn nguyên một phần:



rồi lắng xuống đáy cuộn theo phần lớn vàng. Hợp kim bạc - vàng này cho trở lại clorua hóa cùng với vàng. Bã thu được dùng làm nguyên liệu để thu hồi bạc bằng nhiều phương pháp khác nhau, thí dụ ximăng hóa bằng phoi hoặc bột sắt. Bạc thu được có độ sạch 99,4 - 99,6% Ag.

Tinh luyện vàng bằng clorua hóa rẻ hơn điện phân và thuận lợi đối với vàng thô có độ sạch bất kỳ nào. Nhược điểm chủ yếu của phương pháp này là không có khả năng thu được vàng có độ sạch cao, thường chỉ đạt 99,4 - 99,6% Au.

Chương 9

TÁI CHẾ VÀNG

Các phế liệu chứa vàng bao gồm các dung dịch thải, đồ trang sức cũ và bụi rác của xưởng kim hoàn, các chi tiết đặc biệt dùng trong công nghiệp điện và điện tử, chất xúc tác, vật liệu hàn răng v.v... đều được xem như là nguyên liệu để tận thu vàng.

Để xử lý các phế liệu trên người ta dùng nhiều phương pháp khác nhau tùy thuộc vào bản chất của từng loại phế liệu. Trong thực tế thường gặp một số trường hợp tái chế vàng như sau.

9.1. TÁI CHẾ VÀNG TỪ CÁC DUNG DỊCH

Dung dịch dùng để chế tạo mạch in điện tử và các dung dịch mạ vàng dùng trong nhiều ngành công nghiệp v.v... đều là nguyên liệu quý cần tái sinh để thu hồi vàng. Các dung dịch đó thường ở dưới dạng nước cường thủy và dung dịch xianua.

♦ *Dung dịch nước cường thủy chứa vàng*

Gồm có hai loại:

- Dung dịch nước cường thủy sau khi đã dùng để khắc các mạch in điện tử (tiểu hình hóa).
- Dung dịch nước cường thủy thu được khi xử lý phế liệu bột nhão của quá trình chế tạo mạch in điện tử.

Để thu hồi vàng từ dung dịch nước cường thủy người ta dùng một dung dịch kiềm pha vào để làm tăng độ pH của dung dịch chứa vàng tới giá trị $\text{pH} = 2 - 4$. Khi đó tính oxi hóa của axit nitric giảm tạo điều kiện cho vàng dễ dàng bị hoàn nguyên và kết tủa. Chất kiềm thường dùng nhất là xút costic NaOH. Các chất hoàn nguyên vàng dùng trong trường hợp này gồm có: Na_2SO_4 , SnCl_2 , SO_2 , H_2SO_3 .

FeSO_4 ..., tuy nhiên chất thường được dùng nhất là Na_2SO_4 . Để vàng kết tủa ở trạng thái bột mịn đồng nhất người ta dùng một chất tạo nhũ tương như stêarat butyl hoặc ête alkin.

Trong thực tế người ta thực hiện quá trình trên theo các chế độ rất cụ thể như là một quy trình phân tích định lượng. Có thể mô tả như sau:

- Thu hồi vàng từ dung dịch đã dùng của quá trình khắc mạch in điện tử.

Dung dịch nước cường thủy này thường chứa khoảng 50 g/l Au. Người ta lấy 14 lít dung dịch này cho vào một bình phản ứng có trang bị máy khuấy và pH mét. Bình được làm nguội bằng một áo nước. Giữ dung dịch ở nhiệt độ phòng và độ pH = 0. Cho 3,5 lít dung dịch nước 50% NaOH rồi khuấy và làm nguội trong khoảng 2h để nâng độ pH tới 2 - 3 và khống chế nhiệt độ dung dịch không quá 40°C. Làm nguội dung dịch tới nhiệt độ phòng, sau đó lọc để khử các chất không tan (dung dịch bị bẩn trong quá trình khắc mạch in) để thu được dung dịch trong.

Cho vào một bình thứ hai tương tự 250 ml dung dịch stêarat butyl và đổ dung dịch trong chứa vàng vào rồi khuấy và làm nguội. Tiếp đó cho dung dịch 875 g Na_2SO_4 trong 7,6 lít nước vào bình một cách từ từ trong khoảng 80 phút, có nghĩa là cho từng giọt bé. Vàng kết tủa và thu được sau khi lọc ở dạng giống như bánh gatô. Rửa kết tủa vàng rồi sấy ta thu được vàng dạng bột.

- Thu hồi vàng từ phế liệu bột nhão của quá trình chế tạo mạch in điện tử.

Bột nhão, có thành phần: 5% nước thủy tinh, 80% vàng bột, 15% nhựa hữu cơ, được đốt cháy để khử các chất hữu cơ và thu được một loại bã giàu vàng. Lấy 246 g bã này cho vào bình chứa 375 ml axit nitric và 1060 ml axit clohidric. Bình được trang bị máy khuấy và pH mét. Bã hòa tan nhanh và tạo thành dung dịch màu đỏ sẫm chứa các hạt nhỏ thủy tinh. Dung dịch có độ pH = 0. Cho từ từ 500 ml dung dịch NaOH sao cho độ pH của dung dịch trong bình đạt tới khoảng 2,8. Phản ứng đạt tới cân bằng sau khoảng 2,3 h. Cho từng lượng nhỏ NaOH để không kéo theo việc làm tăng nhiệt độ quá 50°C, tránh nguy cơ làm chảy tràn kim loại quý. Lọc để thu được dung dịch trong. Tiếp đó dùng 25 ml stêarat butyl trộn lẫn cùng với dung dịch trong và cho vào một bình phản ứng khác có máy khuấy và thiết bị nung. Đổ tiếp vào bình dung dịch Na_2SO_4 gồm 313 g Na_2SO_4 trong 2,2 lít nước và cho thêm stêarat butyl rồi khuấy nhanh trong 30 giây. Nhiệt độ dung dịch tăng nhanh từ 20°C lên tới 45°C. Khi đó vàng kết tủa xuống đáy bình dưới dạng bột mịn. Lọc bột vàng khỏi dung dịch, rửa bằng nước hoặc axêton rồi sấy. Cuối cùng thu được 23,7 g vàng sạch ở dạng bột.

♦ **Dung dịch mạ điện xianua chứa vàng**

Dung dịch mạ điện xianua kali thường chứa một lượng vàng ít nhiều nào đó. Người ta có thể thu hồi vàng bằng cách cho axit sunfuric đậm đặc, axit này sẽ phân hủy KCN. Sau đó vàng kết tinh từ dung dịch ở dạng bột tím màu hoa cà nhờ sunfat sắt. Lọc dung dịch và xử lý kết tủa vàng nhờ chất trợ dung và đúc thành vàng kim loại.

Người ta cũng có thể cho bay hơi dung dịch xianua trộn cùng với axit sunfuric để thu được muối chứa vàng và kali.

Trong trường hợp này khi nấu chảy không dùng chất trợ dung: vàng tách ra và tập trung lại ở đáy nồi grafit. Kali bị hấp phụ bộ phận, đôi khi nó dâng lên trên bề mặt ở dạng xỉ mà người ta có thể vớt. Phương pháp này độc hại do hơi xianua thoát ra khi nung.

9.2. TÁI CHẾ VÀNG TỪ PHẾ LIỆU CỦA XƯỞNG KIM HOÀN

Xưởng kim hoàn chứa một nguồn phế thải quan trọng gồm kim loại quý: Au, Ag, Pt, Pd... lẫn với một số các kim loại cơ sở khác như: Cu, Ni, Zn, Fe (thép). Các phế thải kim loại này thường ở dạng bột hay mẫu thừa hỗn tạp tạo ra sau khi mài bóng, tạo hình, hàn ghép các đồ trang sức. Chúng thường ở lẫn với tro bụi của xưởng và các phế thải hữu cơ khác tạo thành một loại bụi rác chứa kim loại quý, đặc biệt là vàng, cần được thu hồi.

Việc xử lý phế liệu này không đơn giản vì ngoài kim loại ra còn chứa các chất hữu cơ như chất dẻo, cao su,...

Phương pháp xử lý bụi của xưởng kim loại thường gồm hai công đoạn. Xử lý nhiệt - vật lý và xử lý hóa luyện kim.

♦ **Xử lý nhiệt - vật lý**

Để khử các tạp hữu cơ người ta cho phế liệu vào nồi thép hoặc gang và nung đỏ. Sau khi đốt cháy các chất hữu cơ và rác rưởi đem sàng để tách các hạt to, sau đó cho qua máy tuyển từ để tách sắt và các vật có từ tính. Phần còn lại được nấu chảy với chất trợ dung gồm ba phần Na_2CO_3 , hai phần borax và một phần thủy tinh vụn (tính theo trọng lượng). Người ta thường dùng lượng trợ dung bằng một nửa lượng tro vàng thu được sau khi nung chảy. Cuối cùng thu được hợp kim chứa vàng ở dưới đáy của nồi nấu, tách khỏi phần xỉ nằm ở trên.

♦ *Xử lý hóa luyện kim*

Dem khối sản phẩm hợp kim chứa vàng thu được hòa tách trong dung dịch HCl để hòa tan Zn, Sn, Al... Lọc để tách kết tủa và dung dịch. Kết tủa được rửa sạch bằng nước rồi cho hòa tách tiếp bằng dung dịch HNO_3 loãng ở nhiệt độ thường để hòa tan Cu, Ni, Pb. Sau đó lại lọc và rửa kết tủa bằng nước. Kết tủa thu được là hợp kim vàng bạc có chứa platin. Cần tiếp tục xử lý hợp kim này để tách bạc và bạch kim.

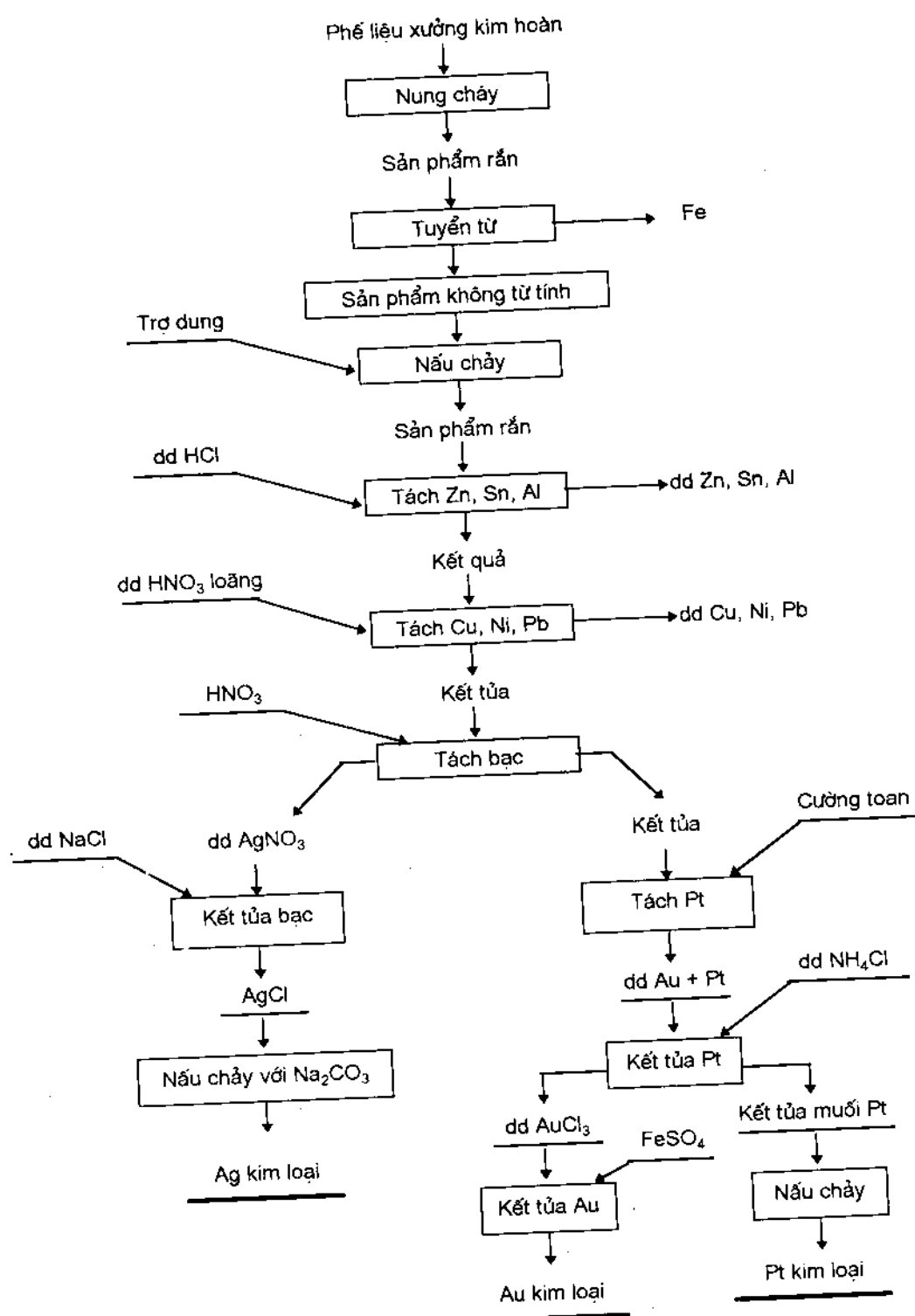
Để tách bạc người ta cho kết tủa hòa tách nóng trong HNO_3 cho tới khi bay hết hơi NO_2 màu đỏ. Lúc đó bạc sẽ được hòa tan vào dung dịch. Lọc dung dịch khỏi bã rắn và đem dung dịch đi kết tủa bạc bằng dung dịch NaCl. Bạc sẽ kết tủa ở dạng AgCl. Tiếp đó, kết tủa bạc được nấu chảy với Na_2CO_3 (100 g AgCl cùng với 100 g Na_2CO_3) để thu hồi bạc kim loại.

Để tách platin, người ta đem phần kết tủa sau khi hòa tan bạc xử lý bằng dung dịch cường toan. Khi đó vàng và bạch kim đều bị hòa tan. Tiến hành lắng gạn rồi cô đặc dung dịch bằng cách cho bay hơi nước, sau đó pha loãng hai lần thể tích trong cồn rồi dùng dung dịch NH_4Cl để kết tủa platin ở dạng muối amôn clorua platin có màu vàng đẹp. Nung chảy kết tủa platin đó trong nôi sứ để thu được platin kim loại.

Dung dịch sau khi kết tủa muối platin chứa vàng ở dạng AuCl_3 . Pha loãng dung dịch này bằng nước rồi cho vào đó chất hoàn nguyên FeSO_4 . Vàng sẽ kết tủa dưới dạng bột nâu mịn. Lọc và rửa kết tủa rồi nấu chảy với borac để thu được vàng sạch tách khỏi xỉ.

Lưu trình tổng quát của công nghệ xử lý phế liệu vàng từ các xưởng kim hoàn được trình bày trên hình 9.1.

Người ta cũng có thể thực hiện lưu trình công nghệ biến dạng chút ít so với lưu trình tổng quát nêu trên. Ví dụ, sau khi xử lý nhiệt - vật lý và hóa học sơ bộ, vàng và bạc được tách ra bằng phương pháp amangam hoặc hòa tách trong nước cường toan loãng.



Hình 9.1. Lưu trình công nghệ tái sinh vàng từ phế liệu xường kim hoàn.

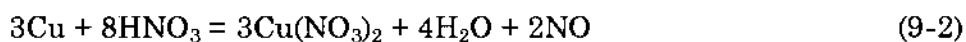
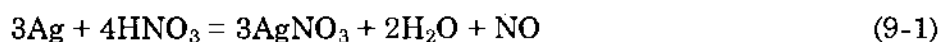
9.3. TÁI CHẾ VÀNG TỪ CÁC HỢP KIM

Để thu hồi vàng từ các phế liệu ở dạng hợp kim (chi tiết đồ trang sức, linh kiện điện và điện tử, hợp kim hàn v.v...), tùy thuộc vào điều kiện cụ thể thích hợp, người ta có thể gộp với vàng thô để tinh luyện ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên đối với các phế liệu này người ta thường tái chế riêng ở quy mô nhỏ bằng phương pháp hòa tách chọn lọc.

Tùy thuộc vào thành phần của hợp kim vàng, các bước hòa tách chọn lọc cụ thể sẽ khác nhau. Nhìn chung, về nguyên tắc, có thể chia thành hai loại đối tượng, chủ yếu dựa vào hàm lượng vàng và bạc: hợp kim vàng thấp và hợp kim vàng cao.

♦ Hợp kim vàng thấp

Trong loại hợp kim này, hàm lượng bạc thường đạt tới 75%. Người ta thường dùng axit nitric để hòa tách. Với dung môi này, bạc và một số kim loại khác sẽ bị hòa tan đi vào dung dịch theo các phản ứng sau:

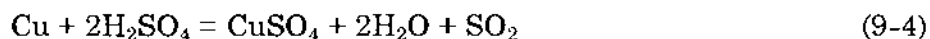
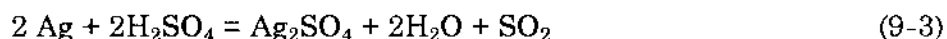


Trong khi đó vàng, các kim loại nhóm platin như Ru, Rh, Ir nằm lại dưới dạng bùn đen mịn.

Bạc được thu hồi từ dung dịch bằng cách cho thêm muối ăn NaCl để kết tủa AgCl, sau đó cho thêm sắt vụn để chuyển AgCl thành bạc kim loại. Cặn chứa vàng được rửa, sấy khô rồi nấu chảy và đúc.

Lưu trình công nghệ tái chế vàng từ hợp kim vàng thấp được trình bày ở hình 9.2.

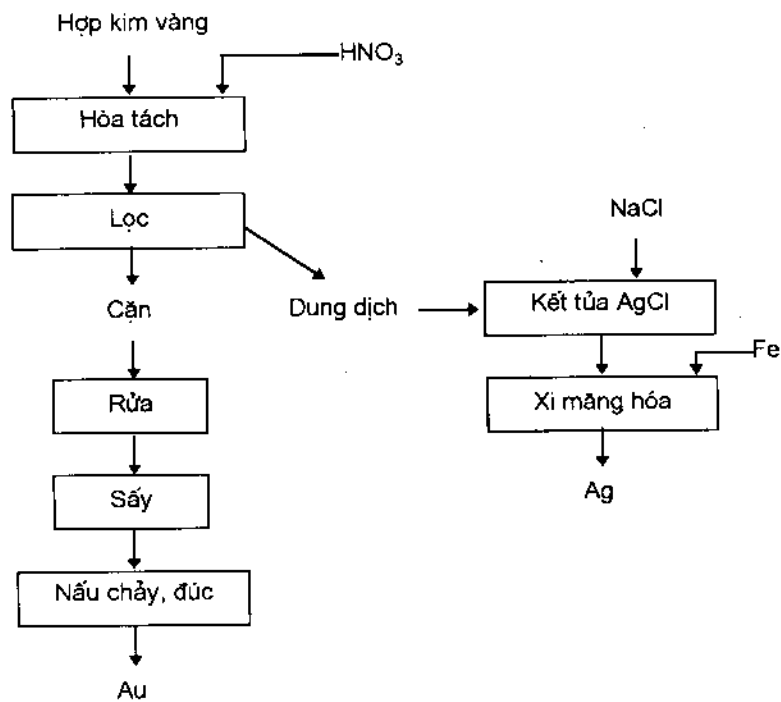
Với phương pháp tái sinh trên đây, nếu dùng axit sunfuric thay cho axit nitric sẽ làm giảm giá thành. Phản ứng cơ bản như sau:



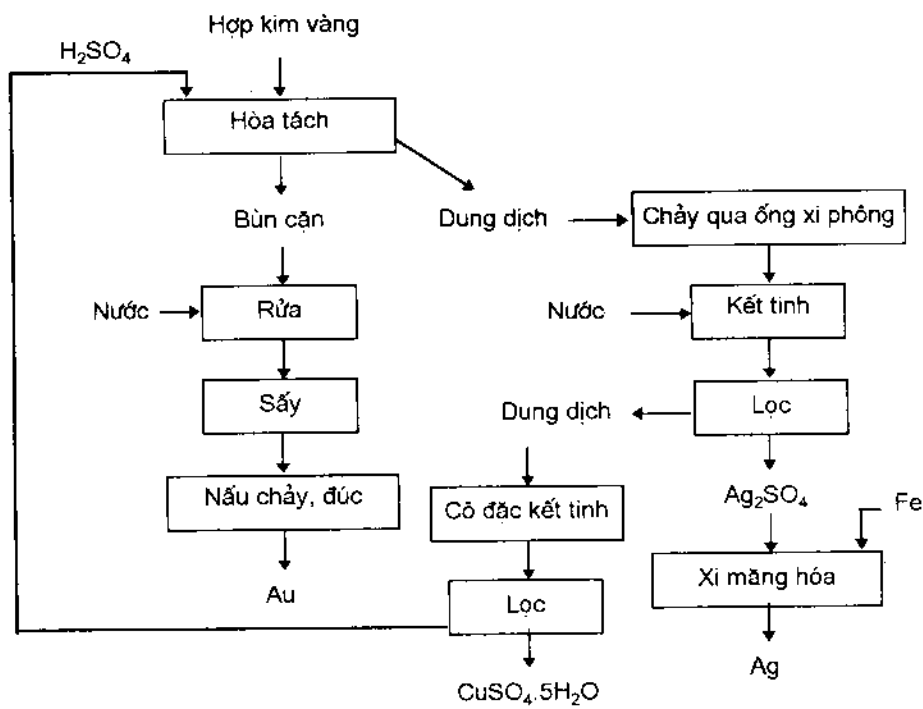
Như vậy bạc và đồng, và ngoài ra, một phần paladi sẽ hòa tan. Vàng và các kim loại nhóm platin: Pt, Ru, Rh và Ir không hòa tan.

Bùn chứa vàng được tách ra đem đi rửa, sấy, đóng bánh, nấu chảy và đúc. Dung dịch chứa bạc và đồng được chuyển tới các bể lắng. Dùng nước pha loãng, rồi làm nguội để kết tinh Ag_2SO_4 (bạc sunfat chỉ hòa tan trong axit sunfuric đậm đặc và nóng). Sau đó tách các tinh thể Ag_2SO_4 ra rồi rửa và hoàn nguyên bằng sắt vụn. Bạc thu được đưa đi nấu chảy và đúc thỏi. Dung dịch cái đem cô đặc, làm nguội

để kết tinh và tách CuSO_4 ra. Axit sunfuric cho quay lại quá trình làm dung môi tuần hoàn (hình 9.3).



Hình 9.2. Lưu trình công nghệ tái sinh vàng từ hợp kim vàng thấp.



Hình 9.3. Lưu trình công nghệ tái sinh vàng từ hợp kim vàng thấp bằng dung môi H_2SO_4 .

Phương pháp dùng axit sunfuric làm dung môi hòa tách không thể áp dụng cho các hợp kim vàng chứa nhiều chì, vì chì chuyển thành dạng $PbSO_4$ ít hòa tan nằm lẫn trong cặn vàng, gây khó khăn cho quá trình thu hồi vàng.

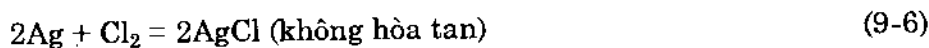
♦ **Hợp kim vàng cao**

Đối với hợp kim vàng cao, chứa trên 25% Au, không thể dùng axit nitric hoặc axit sunfuric mà phải dùng nước cường thủy, vì hai loại axit nitric và sunfuric không thể hòa tan bạc ra khỏi hợp kim chứa nhiều vàng.

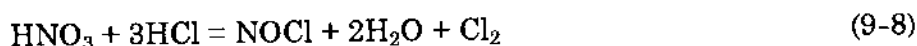
Khi dùng nước cường thủy vàng sẽ hòa tan còn bạc nằm lại ở dạng bùn cặn. Tuy nhiên hàm lượng bạc cũng phải giới hạn bé hơn 8% Ag, vì nếu hàm lượng bạc lớn sẽ tạo màng $AgCl$ không hòa tan làm ngăn trở quá trình hòa tan hợp kim.

Trong trường hợp vàng chứa nhiều bạc thì cần phải có đủ đồng vì lúc đó hợp kim vàng trở nên dễ hòa tan.

Phản ứng hòa tan hợp kim như sau:

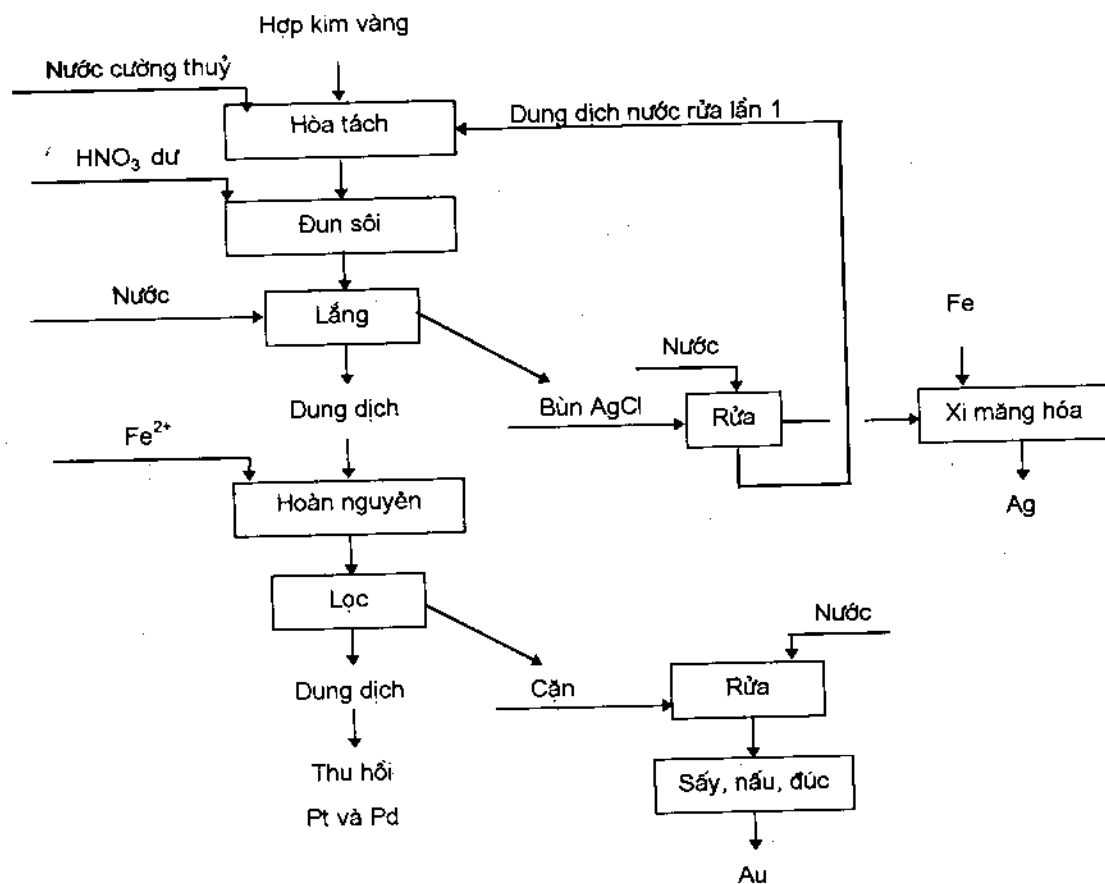


Quá trình hòa tách được thực hiện trong bình hòa tách làm bằng đất sét hoặc thủy tinh. Bình chứa axit clohidric tới hai phần ba và nung nóng bằng cách phun hơi nước. Cho thêm axit nitric gián đoạn để duy trì phản ứng mãnh liệt. Khi quá trình kết thúc axit dư sẽ sôi lên do phản ứng:



Tiếp tục pha loãng để lắng. Dung dịch ở trên được vận chuyển bằng xiphông và được xử lý bằng một chất hoàn nguyên (ví dụ: $FeCl_2$, axit oxalic, SO_2) để kết tủa vàng. Sau đó lọc rửa rồi nấu chảy, đúc thỏi vàng. Bùn chứa bạc clorua được rửa bằng nước. Nước rửa đầu tiên còn chứa vàng cho quay lại hòa tách. Sau đó dùng sắt vụn để hoàn nguyên bạc từ dung dịch nước rửa (hình 9.4).

Phương pháp này có giá trị đặc biệt khi xử lý hợp kim vàng chứa platin. Trong trường hợp này platin và paladi hòa tan cùng với vàng, trong khi đó các kim loại nhóm platin khác: Rd, Ru và Ir nằm lại cùng với bạc clorua. Để thu hồi Pt và Pd, sau khi dùng $FeCl_2$ kết quả vàng, người ta lọc để thu được dung dịch trong. Dung dịch này được đem đi xử lý bằng những phương pháp thông thường để nhận được Pt và Pd.



Hình 9.4. Lưu trình công nghệ tái sinh vàng từ hợp kim vàng cao.

9.4. TÁI CHẾ VÀNG TỪ CÁC LỚP MẠ

Trong những năm gần đây vàng được dùng nhiều trong linh kiện điện tử cũng như đồ trang sức, mỹ nghệ dưới dạng lớp vàng mạ điện.

Để tái sinh vàng từ lớp mạ, trước đây nhiều trường hợp cần phải dùng phương pháp điện phân. Khi đó, lớp mạ là cực dương vàng sẽ hòa tan rồi kết tinh ở cực âm từ dung dịch điện phân xianua (thường dùng NaCN rẻ tiền).

Nhược điểm của phương pháp tái chế điện phân là phải xử lý riêng từng mẫu, tốn nhiều công sức và thời gian. Hơn thế nữa, nó không thể áp dụng có kết quả đối với trường hợp kim loại nền có diện trở lớn, và không thể dùng khi đối tượng có nền làm bằng vật liệu không dẫn điện như chất dẻo, sứ và chất bán dẫn. Ngoài ra, với những chi tiết dẫn điện như lớp mạ vàng trên đồng hoặc trên thép, kỹ thuật đó có thể gây nên hiện tượng đồng và thép bị ăn mòn mạnh.

Do những khó khăn trên, người ta đã thử nghiệm dùng phương pháp hóa học với dung môi hòa tách là dung dịch xianua NaCN hoặc KCN, kết hợp với một tác nhân oxi hóa.

Như đã biết H_2O_2 là tác nhân oxi hóa thường dùng, nhưng trong trường hợp này không thích hợp vì dễ thoát ra khí độc HCN. Vì vậy người ta dùng hợp chất nitro - thơm làm tác nhân oxi hóa. Chất được ưa thích nhất là axit nitrobenzosunfonic $C_6H_4NO_2SO_3H$. Khi cho chất này vào dung dịch kiềm xianua sẽ tạo thành muối nitrobenzosunfonat natri $C_6H_4NO_2SO_3Na$. Cần chú ý rằng chất nitro - thơm này dùng ở dạng đồng phân "mêta" vì dạng này có khả năng oxi hóa mạnh.

Tuy nhiên, dung dịch vừa nêu trên có khả năng hòa tan nhiều kim loại hoạt tính hơn vàng nên tỷ lệ vàng bị hòa tan rất thấp và lớp nền bị phá hỏng, nên ít mang lại hiệu quả kinh tế trong thực tế sản xuất. Vấn đề được đặt ra là làm thế nào có thể lột được lớp vàng mà không ảnh hưởng đến lớp nền làm bằng các hợp kim đồng và thép, các hợp kim khác; chất dẻo, sứ v. v... Có vậy lớp nền mới được sử dụng lại và tỷ lệ hòa tan vàng mới được nâng cao.

Để đáp ứng yêu cầu này người ta đề nghị dùng phức xianua kim loại, tốt nhất là phức xianua kẽm và natri thay cho NaCN.

Như vậy có 2 loại dung dịch có thể được dùng để tái chế các lớp vàng mạ điện:

* Dung dịch A (dung dịch cũ, dùng NaCN)

Thành phần	Nồng độ, ptg/l
- NaCN	0,49
- m - nitrobenzosunfonat natri $C_6H_4NO_2SO_3Na$	0,13
- NaOH	0,12

* Dung dịch B (dung dịch mới, dùng phức xianua)

Thành phần	Nồng độ, ptg/l
- Phức xianua kẽm và natri (tổng xianua 0,48 ptg/l)	0,12
- m - nitrobenzosunfonat natri $C_6H_4NO_2SO_3Na$	0,13
- NaOH	0,12

Trong hai dung dịch A và B, lượng xianua tương đương, lượng tác nhân oxi hóa và NaOH cũng bằng nhau. Tuy nhiên chúng chỉ khác nhau ở chỗ một bên là xianua phức, một bên là xianua kiềm bình thường.

Để so sánh hiệu quả chiết tách vàng từ lớp mạ của hai dung dịch A và B, người ta đã tiến hành làm thí nghiệm đối với những tấm đồng, đồng thau và vàng cùng kích thước trong điều kiện như nhau về nhiệt độ và thời gian, nhưng khác nhau về dung dịch nhúng. Kết quả được trình bày ở bảng 9.1 cho thấy rằng khi sử dụng dung dịch B (dung dịch mới) vàng được hòa tan nhiều, trong khi đó đồng và đồng thau (vật liệu nền) bị ăn mòn chỉ bằng một phần mười so với khi dùng dung dịch cũ. Chính vì vậy trong thực tế người ta thường dùng dung dịch B để tái chế vàng từ các lớp mạ.

Bảng 9.1. Khả năng hòa tan kim loại của dung dịch A và B

Tấm kim loại	Nhiệt độ, °C	Thời gian nhúng, phút	Mất trọng lượng	
			Dung dịch A	Dung dịch B
Đồng	60	5	0,163	0,0192
Đồng thau	60	5	0,125	0,012
Vàng	60	5	0,0845	0,1127

Thành phần khan điển hình để pha thành dung dịch chiết vàng (dung dịch B) tính theo phần trăm trọng lượng như sau:

Khoảng 24% $\text{Zn}(\text{CN})_2$
 20% NaCN
 48% $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Na}$
 8% NaOH

Cần chú ý rằng để ngăn cản việc thoát khí xianogen, dung dịch cần phải giữ độ kiềm lớn, tốt nhất có độ pH = 11,5 - 13. Vì vậy trong quá trình tái chế vàng từ lớp mạ bằng dung dịch chiết người ta cần phải cho NaOH vào từ từ để điều chỉnh độ kiềm thích hợp.

Dưới đây là một số trường hợp cụ thể tái chế vàng từ nhiều lớp mạ vàng có nền khác nhau bằng phương pháp hóa học nhúng trong dung dịch B.

♦ Vàng trên đồng thau

Các tấm đồng thau được phủ một lớp vàng bằng mạ điện, có chiều dày lớp mạ 3 μm , dùng trong công nghiệp điện, được nhúng vào dung dịch chiết chứa trong thùng thép không gỉ. Dung dịch được nung tới 60°C và thùng được lắc đều. Thời gian nhúng 30 phút. Kết quả cho thấy vàng hoàn toàn bóc khỏi nền và để lại một

màng xám sẫm trên tấm đồng thau (màng kẽm). Màng này được khử bằng cách nhúng vào dung dịch axit sunfuric hoặc cromic. Các tấm đồng thau sau khi đã chiết vàng ra hầu như không thay đổi kích thước và có thể dùng lại để mạ điện vàng sau khi lau, rửa một cách cẩn thận.

♦ **Vàng trên niken và đồng**

Tấm đồng được mạ điện một lớp niken mỏng 5 μm , trên đó lại mạ một lớp vàng khoảng 2 μm , được nhúng vào dung dịch chiết vàng khoảng 1 phút ở nhiệt độ 65 - 70°C. Lớp vàng bị bóc khỏi nền trong khi đó lớp niken không hề biểu hiện bị ăn mòn và có thể dùng lại để mạ vàng sau khi lau rửa sạch.

♦ **Vàng trên đồng, chì và niken**

Một tấm bao gồm tập hợp đồng, chì và niken, có một lớp vàng mạ điện dày 3 μm , được nhúng vào dung dịch chiết vàng trong 10 - 15 phút ở nhiệt độ 60°C. Vàng được bóc hoàn toàn khỏi tấm nền, trong khi những lớp dưới của nền không bị tác động gì. Tấm nền có thể dùng lại để mạ vàng sau khi lau rửa cẩn thận.

♦ **Vàng trên đồng, niken và nhôm**

Một tấm nhôm được bao phủ một lớp đồng và niken và bên trên là một lớp vàng, được nhúng vào dung dịch chiết ở 70°C trong một thời gian đủ để bóc hoàn toàn vàng. Kiểm tra tấm đó sau khi xử lý không thấy biểu hiện mất mát gì của các kim loại dưới lớp vàng cũng như của bản thân tấm nền nhôm.

♦ **Vàng trên đồng, niken và kẽm**

Một tấm kẽm được phủ một lớp mạ điện đồng và niken và một lớp vàng ở trên dày 5 μm , được nhúng vào dung dịch chiết trong khoảng 1 phút ở 60°C. Vàng được hòa tan toàn bộ mà không ảnh hưởng đến tấm nền.

♦ **Vàng trên bạc và đồng thau**

Một tấm nhỏ đồng thau được bọc một lớp bạc và một lớp vàng mạ điện 10 μm được nhúng vào dung dịch chiết chứa 0,25 ptg/l $\text{Zn}(\text{CN})_2$, 0,69 ptg/l NaCN , 0,26 ptg/l $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{SO}_3\text{Na}$. Lớp vàng hoàn toàn hòa tan trong 5 phút ở nhiệt độ 70°C. Tấm nền được bảo toàn để dùng lại.

Cần ghi nhớ rằng đối với trường hợp này hiệu quả kém do bạc có độ nhạy hòa tan tương tự như vàng.

Chương 10

ĐỘC HẠI TRONG QUÁ TRÌNH LUYỆN VÀNG VÀ BIỆN PHÁP KHẮC PHỤC

Cũng như đối với các quặng khác, quá trình khai thác, tuyển luyện quặng vàng luôn luôn có tác động xấu đến môi trường sinh thái.

Về môi trường đất, nó làm thay đổi địa hình đất; làm thay đổi đáy sông, lòng suối; làm đổi dòng hay xói lở bờ sông; cũng như làm thay đổi chất lượng thổ nhưỡng do trôi bùn đất và tích tụ phế thải.

Về môi trường nước, nó làm thay đổi cân bằng nước trong khu vực, làm suy giảm chất lượng nước do hóa chất độc hại và do tăng hàm lượng sét và khoáng lơ lửng.

Về môi trường khí, nó thải ra các khí độc làm cho bầu khí quyển bị ô nhiễm.

Tất cả những tác động trên đều ảnh hưởng đến cuộc sống và sức khỏe của con người. Vì vậy vấn đề bảo vệ môi trường sinh thái và an toàn lao động trong quá trình xử lý quặng vàng cần phải được đặt ra và giải quyết một cách nghiêm túc.

Như vậy sẽ có nhiều vấn đề cụ thể được xét đến. Tuy nhiên, ở đây chỉ tập trung nghiên cứu một khía cạnh có tính đặc thù đối với quá trình xử lý quặng vàng. Đó là vấn đề độc hại do một số hóa chất có độc tính cao gây ra như:

- Thủy ngân dùng trong quá trình amangam.
- Xianua trong phương pháp xianua.
- Chi dùng làm chất tập hợp trong phương pháp Cupen.

10.1. THỦY NGÂN

10.1.1. Độc tính của thủy ngân

Thủy ngân ở dạng nguyên tố hay hợp chất đều có độc tính cao. Vì thủy ngân là chất dễ bốc hơi nên trong không gian làm việc có thủy ngân đều có nguy cơ có hơi thủy ngân. Nồng độ hơi thủy ngân bão hòa trong không khí, phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ, °C	10	20	30	40	50	60	70
Nồng độ hơi Hg mg/m ³ không khí	5,65	13,4	29,8	62,8	126,6	235	482

Do đó thủy ngân dễ thâm nhập vào cơ thể con người theo đường hô hấp và thấm qua da, đặc biệt qua các vết sây sát. Ngoài ra cũng có thể nhiễm độc muối thủy ngân qua đường tiêu hóa. Cho đến nay chưa có biện pháp nào thải được thủy ngân nhiễm độc một cách có hiệu quả.

Nhiễm độc thủy ngân thuộc dạng nhiễm độc thần kinh. Nếu nhiễm độc nhẹ sẽ có biểu hiện nhức đầu, viêm sưng lở loét lợi và có thể dẫn đến rụng răng hoặc tuyệt đường sinh đẻ. Nếu bị nhiễm độc nặng sẽ có hội chứng chóng mặt, nhức đầu dữ dội, loạn nhịp tim, các ngón tay, chân run rẩy liên tục và dẫn đến tử vong.

Trường hợp có người bị nhiễm độc thủy ngân thì cần phải để họ ở nơi thoáng mát. Dùng nước nóng và tãanah rửa những nơi lở loét có thủy ngân xâm nhập. Nếu bị nhiễm độc muối thủy ngân qua đường thực phẩm thì phải cho uống sữa nóng để rửa ruột. Sau đó, không được chậm trễ, phải đưa người bị nạn đến bệnh viện để khám và điều trị.

10.1.2. Biện pháp để phòng nhiễm độc thủy ngân

Cần phải tuân theo các điều sau:

- Theo tiêu chuẩn vệ sinh công nghiệp, giới hạn nồng độ hơi thủy ngân trong môi trường làm việc không quá 0,0003 mgHg/m³ không khí (TCVN 5938 - 1995).

- Tất cả các công việc có liên quan đến thủy ngân và muối của nó đều phải dùng khẩu trang và găng cao su.

- Cấm không để thủy ngân ở văn phòng làm việc. Khi dùng xong thủy ngân phải đậy kín nắp lọ và để trong tủ hút. Nền, sàn nơi làm việc có thủy ngân phải được lót bằng các tấm cao su hoặc nhựa. Trường hợp thủy ngân bị bắn ra ngoài phải được quét thu lại bằng chổi lông sau khi rắc bột lưu huỳnh để chuyển thành dạng HgS không bay hơi. Nơi cất giữ thủy ngân phải có hệ thống quạt hút.

- Khi tráng thủy ngân lên các tấm đồng dùng trong quá trình ngoại amangam phải tiến hành ở nơi thoáng gió và phải có quạt để đẩy hơi thủy ngân đi nơi khác, hoặc tiến hành tráng thủy ngân dưới lớp nước mỏng để chống bay hơi.

Khi tiến hành nội amangam phải đội kín thiết bị, tránh để thủy ngân văng ra ngoài.

- Quá trình chưng amangam để thu hồi vàng và tái sinh thủy ngân phải tiến hành trong hệ thống thiết bị kín và bền, tránh nổ vỡ. Cấm rót amangam vào thiết bị và lấy thủy ngân đã tái sinh khi chúng còn nóng.

- Phòng làm việc có thủy ngân phải có hệ thống thông gió tốt. Tốc độ lưu thông không khí không bé hơn 12 m/s. Thể tích không gian làm việc phải bảo đảm 25 - 30 m³/người. Trước khi ra khỏi phòng làm việc phải tắm rửa bằng xà phòng, nước nóng và đánh răng, súc miệng thật sạch.

- Phòng làm việc có thủy ngân phải cách xa nhà ở, nhà ăn và các công trình công cộng.

10.2. XIANUA

10.2.1. Độc tính của xianua

Xianua ở dạng muối như NaCN, KCN,... và ở dạng axit xianhidric HCN đều rất độc. Xianua vào cơ thể qua đường tiêu hóa do ăn phải thức ăn và uống phải nước chứa muối xianua, và qua đường hô hấp do hít phải hơi HCN và các hạt sương chứa muối xianua. Ngoài ra xianua còn thấm vào da, nhất là nơi có tổn thương. Nhiễm độc xianua cũng thuộc dạng nhiễm độc thần kinh.

Biểu hiện của nhiễm độc nhẹ xianua là khô giác mạc, nhức mắt, đau họng, người ớn lạnh. Nếu bị nhiễm độc nặng sẽ đau đầu, buồn nôn, khó thở, loạn nhịp tim, tê miệng, đau cổ họng, rồi mất dần ý thức, co giật, giãn đồng tử, mắt trắng bệch, miệng sủi bọt, mất phản xạ, thân nhiệt giảm, hạ huyết áp, trụy tim mạch rồi tử vong.

Khi bị nhiễm độc xianua phải nhanh chóng làm hô hấp nhân tạo và giải độc bằng uống nước pha kiềm loãng (NaOH, Na₂CO₃, ...) với sắt sunfat và magie oxit. Nồng độ của nước giải độc này như sau: 30 ml dung dịch chứa 23% FeSO₄ và 30 ml dung dịch chứa 5% NaOH cùng với 2 g bột MgO. Tác dụng của nước giải độc khi được uống vào sẽ làm cho dạ dày và ruột có môi trường kiềm và chuyển ion CN⁻ thành feroxianua không độc. Sau khi sơ cứu như vậy cần chuyển ngay người bị nạn đến bệnh viện để cứu chữa.

10.2.2. Biện pháp để phòng nhiễm độc xianua

Để đề phòng nhiễm độc xianua cần tuân thủ các điều sau:

- Theo tiêu chuẩn vệ sinh công nghiệp, giới hạn nồng độ axit xianhidric HCN cho phép trong không khí nơi làm việc không vượt quá $0,01 \text{ mg/m}^3$ (TCVN 5938 - 1995).

- Các chất xianua phải để ở nơi thoáng mát, không ẩm, không dột và không được để gần các hóa chất khác. Cấm đựng xianua trong các thùng không đủ chất lượng về độ bền và độ kín.

- Các thùng và bể xianua hóa quặng vàng phải có hệ thống hút khí độc.

- Các dụng cụ liên quan đến dung dịch xianua phải để riêng và bảo quản cẩn thận. Ở nơi đó phải ghi ký hiệu về độc hại, nguy hiểm.

- Nơi thu hồi vàng từ bột vàng - kẽm phải được bố trí phòng riêng và cấm người không có phận sự vào. Người làm việc trong phòng phải đeo mặt nạ chống độc, tay đi găng cao su, chân đi ủng và mặc quần áo chống axit. Phòng làm việc phải thông gió cưỡng bức thật tốt.

- Nước uống và các dụng cụ sinh hoạt phải để cách xa nơi làm việc và các dụng cụ có liên quan đến xianua. Nói chung, nhà ở, nhà ăn và các công trình công cộng phải ở cách xa nơi làm việc có xianua.

- Sau khi làm việc ở nơi có xianua phải tắm rửa sạch sẽ bằng xà phòng và nước nóng và đánh răng súc miệng cẩn thận. Cấm ăn, uống, hút thuốc ở nơi làm việc có xianua.

- Dung dịch thải sau quá trình xianua hóa quặng vàng phải được khử độc xianua.

10.2.3. Tái sinh và khử độc xianua từ dung dịch thải

Dung dịch thải của quá trình luyện vàng bằng phương pháp xianua thường chứa (mg/l): tổng xianua 90 - 570, đồng 0,87 - 49,0, kẽm 0,9 - 20, sắt 0,01 - 5,2, asen 1,5 - 40. Các hợp chất xianua trong dung dịch thải có thể phân chia thành các dạng sau:

- Xianua tự do ở dạng ion CN^- được phân ly từ các muối kiềm NaCN, KCN và axit HCN. Nó tồn tại trong dung dịch ở độ pH > 9.

- Các hợp chất xianua ít tan như Cu(CN)_2 , Zn(CN)_2 , nhưng phân tán trong dung dịch ở trạng thái lơ lửng.

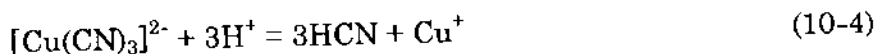
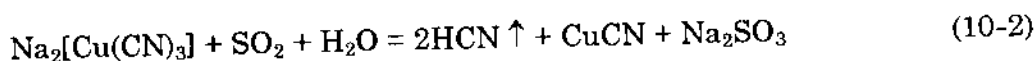
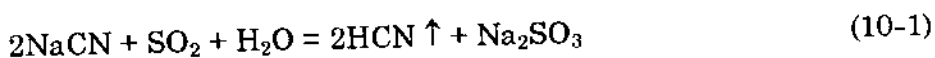
- Các hợp chất phức xianua dễ tan như $[\text{Cu(CN)}_3]^{2-}$, $[\text{Zn(CN)}_4]^{2-}$, $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$ và $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$.

Tất cả các dạng xianua kể trên đều là chất độc hại, không cho phép thải ra môi trường sống. Vì vậy cần thiết phải tái sinh xianua, vừa để khử độc dung dịch thải vừa để quay vòng lại dây chuyền công nghệ, hoặc chỉ đơn thuần khử độc xianua bằng cách chuyển nó thành hợp chất ít độc hại. Theo quy định của đa số các nước trên thế giới cũng như của Việt Nam, nồng độ xianua tối đa cho phép trong nước thải công nghiệp là 0,1 mg/l.

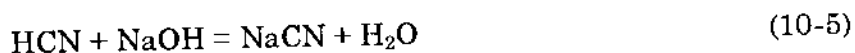
• **Tái sinh xianua**

Để tái sinh xianua từ dung dịch thải người ta tiến hành theo hai bước: chuyển xianua thành dạng khí HCN thoát khỏi dung dịch. Sau đó trung hòa axit xianhidric đó bằng dung dịch kiềm để thu hồi xianua ở dạng muối kiềm.

Để chuyển xianua thành dạng khí HCN người ta cho axit sunfuric vào dung dịch thải sau đó thổi khí SO₂. Các phản ứng xảy ra như sau (trường hợp muối NaCN):



Khí HCN thoát ra được dẫn đến tháp hấp thụ chứa dung dịch xút costic. Xianua được tái sinh theo phản ứng:



Do khí HCN rất độc nên toàn bộ quá trình phải được thực hiện trong hệ thống thiết bị kín.

Bằng phương pháp này có thể thu hồi xianua tới 95% và làm giảm hàm lượng xianua trong nước thải sau xử lý xuống dưới 0,1 mg/l.

• **Khử độc xianua**

Có nhiều phương pháp khử độc xianua khỏi dung dịch thải nhưng thường dùng phương pháp oxi hóa xianua và phương pháp sắt sunfat.

* **Phương pháp oxi hóa xianua**

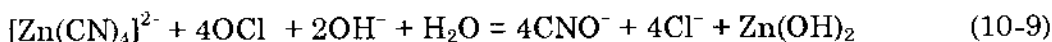
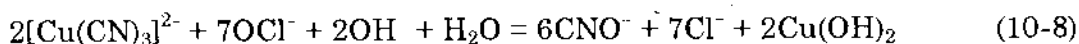
Dùng các chất oxi hóa như: nước vôi clo CaOCl₂, khí SO₂ và H₂O₂, nhưng hiệu quả nhất là nước vôi clo.

Khi dùng nước vôi clo các hợp chất xianua bị oxi hóa và phân hủy hoàn toàn. Ưu điểm của phương pháp này là dung dịch thải không bị nhiễm bẩn bởi hóa chất mới đưa vào, do đó không cần phải có xử lý phụ tiếp theo.

CaOCl_2 ở trong nước sẽ phân ly theo phản ứng:



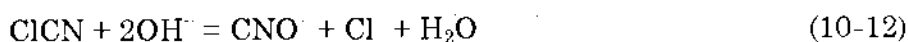
Khi tiếp xúc với dung dịch có chứa ion CN^- sẽ xảy ra phản ứng oxi hóa như sau:



Kết quả là thu được các hidroxit kết tủa, còn ion xianat CNO^- được tạo thành, do không bền vững nên bị thủy phân tạo thành chất không độc hại theo phản ứng:



Điều kiện để các phản ứng trên xảy ra theo chiều thuận là dung dịch phải giữ độ pH = 10 - 11. Nếu độ pH bé hơn sẽ xảy ra phản ứng trung gian sinh ra khí xianit cloro độc hại:



Vì lý do trên, trong suốt quá trình phản ứng, phải dùng dung dịch kiềm để khống chế độ pH ổn định ở trị số đã nêu.

Bằng phương pháp oxi hóa xianua có thể làm giảm hàm lượng xianua trong nước thải sau xử lý nhỏ hơn 0,1 mg/l và hệ số thu hồi đồng, kẽm đạt tới 99%.

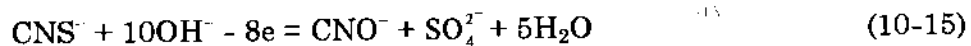
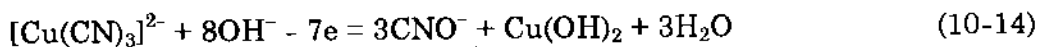
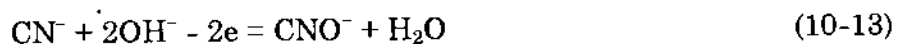
Ngoài xianua, trong dung dịch thải của xí nghiệp luyện vàng còn có chứa arsen là chất độc hại. Nếu lưu trình công nghệ của xí nghiệp còn kết hợp cả phương pháp amangam thì trong dung dịch thải còn chứa thêm thủy ngân. Trong trường hợp này cùng với việc khử độc xianua, phương pháp oxi hóa xianua này còn có thể khử được arsen và thủy ngân với điều kiện cho thêm tác nhân hóa học bổ sung.

Để khử arsen, người ta cho thêm sắt 2 sunfat FeSO_4 . Trong dung dịch có dư CaOCl_2 sẽ oxi hóa sắt 2 tới sắt 3 sunfat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ và kết tủa ở dạng sắt 3 hidroxit

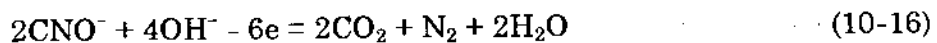
Fe(OH)_3 . Kết tủa này dạng bông, có khả năng hấp phụ arsen tốt nên nước thải bảo đảm sạch khỏi chất độc này.

Để khử thủy ngân, ngoài sắt 2 sunfat còn cho thêm natri sunfua Na_2S để tạo thành thủy ngân sunfua Hg_2S . Chất này cùng với Na_2S dư tích tụ trên Fe(OH)_3 dạng bông giống như trường hợp khử arsen.

Khi hàm lượng hợp chất xianua lớn trong dung dịch thải người ta có thể oxi hóa xianua bằng phương pháp điện phân. Phương pháp này được thực hiện bằng cách cho dòng điện một chiều qua dung dịch thải. Ở cực dương hợp chất xianua bị oxi hóa thành ion xianat.

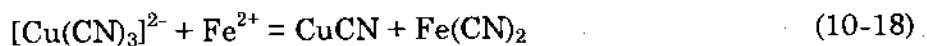


Ion CNO^- một phần bị thủy phân theo phản ứng (10.10) một phần bị oxi hóa tiếp ở cực dương tạo thành khí CO_2 và nitơ:



* Phương pháp sắt sunfat

Phương pháp này cho phép chuyển xianua về dạng chất ít độc hại, có độ hòa tan thấp. Tác nhân hóa học là sắt 2 sunfat. Các phản ứng xảy ra như sau:



Phương pháp này đơn giản, song hiệu quả khử xianua không cao, thường chưa đạt tiêu chuẩn nước thải.

10.3. CHÌ

10.3.1. Độc tính của chì

Chì ở dạng kim loại và dạng hợp chất có độc tính cao. Chì nhiễm vào cơ thể chủ yếu qua đường hô hấp rồi vào thẳng máu. Chì còn nhiễm vào đường tiêu hóa và thấm qua da. Nhiễm độc chì rất nguy hiểm vì độc tố chì không thể phát hiện nhờ mùi, vị, màu sắc và sự nhiễm độc không biểu hiện tức thời mà dần dần phát triển nặng do tích lũy chì nhiều trong cơ thể.

Biểu hiện nhiễm độc chì thường qua 3 giai đoạn:

- Rối loạn tiêu hóa, lợi và răng cửa bị đen, răng nói chung ố vàng và đen dần.
- Đau nhói ở bụng dưới, táo bón nặng, run chân tay, thị lực giảm, huyết sắc tố giảm.
- Mắc bệnh thần kinh trung ương, yếu cơ bắp, đau thận, đau đầu. Người bị độc lâu sẽ mất sức.

Nói chung, biện pháp tích cực nhất khử độc chì là kịp thời thải chì ra khỏi cơ thể bằng thuốc thải độc chì.

10.3.2. Biện pháp để phòng nhiễm độc chì

Cần tuân thủ một số điều như sau:

- Nồng độ của chì trong môi trường không khí tại nơi sản xuất không vượt quá $0,01 \text{ mg/m}^3$. Nơi sản xuất phải thông gió tốt. Khi làm vệ sinh phải phun ẩm tránh bụi chì bay vào không khí.
- Sử dụng tối đa các thiết bị kín khi xử lý nguyên liệu có chì. Nếu dùng thiết bị hở phải có máy hút khí và thiết bị lọc bụi tốt.
- Người lao động phải dùng quần áo bảo hộ lao động, khẩu trang, găng tay, mũ, giày. Phải tắm rửa sạch sẽ và vệ sinh răng miệng sau ca làm việc.
- Định kỳ kiểm tra sức khỏe và có chế độ nghỉ bồi dưỡng ăn uống, và dùng thuốc thải độc chì.
- Chỉ được ăn uống ở nơi cách xa chỗ có bụi, khí chì. Phải rửa tay, mặt mũi bằng xà phòng và nước nóng trước khi ăn uống nếu có tiếp xúc với chì. Phải có chế độ ăn uống bồi dưỡng chống độc hại trước khi vào ca. Tuyệt đối không được uống rượu, hút thuốc trong khu vực sản xuất.

TÀI LIỆU THAM KHẢO CHÍNH

1. И. И. МАСЛЕНИКИЙ, Л.В. ГУЧАЕВ
МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1972
2. M. Fargeon
Technologie des métaux précieux
Masson, Paris – Milan – Barcelone – Bonn. 1992
3. A. E. Torma and I.H Gundler
Precious and rare metal technologies
Elsevier, Amsterdam, Oxford – New York – Tokyo. 1989
4. М. А. МЕРЕТУКОВ, А. М. ОРЛОВ
МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1991
5. Г. Г. МИНЕЕВ
БИОМЕТАЛЛУРГИЯ ЗОЛОТА
МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1989
6. В. М. МАЛЫШЕВ
ЗОЛОТО
МОСКВА "МЕТАЛЛУРГИЯ" 1979
7. Н. Н. ПЛАКСИН
МЕТАЛЛУРГИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
"МЕТАЛЛУРГИЯ" 1963
8. Lê Văn Trào, Trần Phú Thành
Bản thuyết minh tóm tắt bộ bản đồ khoáng sản Việt Nam. Tỷ lệ 1:500.000
Tổng cục Địa chất. Hà Nội 1984
9. Bùi Văn Muu, Phùng Viết Ngự
Luyện vàng.
Nhà xuất bản Giáo dục. 1998
10. Đinh Phạm Thái, Lê Xuân Khuông, Phạm Kim Đình
Luyện kim loại màu và quý hiếm
Nhà Xuất bản Giáo dục. 1996.

LUYỆN VÀ TÁI CHẾ VÀNG

<i>Tác giả:</i>	GS.TSKH Đinh Phạm Thái TS. Nguyễn Văn Khánh Hà
<i>Chịu trách nhiệm xuất bản:</i>	PGS.TS. Tô Đăng Hải
<i>Biên tập:</i>	Nguyễn Ngọc Khuê Dặng Đình Thạch
<i>Sửa bản in thử:</i>	Quang Ngọc
<i>Vẽ bìa:</i>	Hương Lan

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO HÀ NỘI

In 500 cuốn khổ 19 x 27 cm tại Nhà in KH&CN
Giấy phép xuất bản số 111 - 283 của Cục xuất bản cấp ngày 14/1/2003
In xong và nộp lưu chiểu tháng 6/2003

TÓM TẮT

Sách bao gồm những vấn đề về tính chất, công dụng, nguồn quặng, các phương pháp luyện, tinh luyện và tái chế vàng.

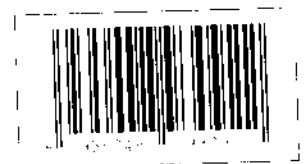
Đây là sách giáo khoa dùng cho sinh viên ngành Luyện kim màu và cũng được xem là sách tham khảo đối với bất kỳ ai có quan tâm đến việc luyện và tái chế vàng.

Ngoài hai phương pháp truyền thống amangam và hòa tách xianua, sách còn trình bày nhiều phương pháp xử lý quặng vàng khó luyện, như tuyển nổi, thiêu, vi sinh vật, clorua hóa v.v...

Tái chế vàng là một vấn đề rất đáng chú ý, vì vậy nội dung này được trình bày trong một chương của sách.

Ngoài màu sắc đẹp và mềm dẻo, vàng có tính chống ăn mòn đặc biệt, độ dẫn nhiệt và dẫn điện cao. Vì vậy trong sách này, cùng với việc nêu công dụng của vàng trong ngành kim hoàn và mỹ nghệ, vàng còn được dùng rộng rãi trong công nghiệp.

203092



Giá: 28.000đ