

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH XÁC ĐỊNH CÁC NGUYÊN TỐ CU, AU, AG TRONG XỈ THẢI CỦA NHÀ MÁY LUYỆN ĐỒNG

CN. PHAN THANH HÀ, CN. NGUYỄN ĐĂNG HẢI
Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim

Tài nguyên khoáng sản trên thế giới nói chung và ở Việt Nam nói riêng đang ngày càng cạn kiệt, các giải pháp sử dụng hợp lý, tiết kiệm tài nguyên đang được đẩy mạnh nhằm đảm bảo phát triển bền vững.

Hàng năm tại nhà máy luyện đồng Lào Cai thải ra khoảng trên 20 ngàn tấn xỉ thải có hàm lượng Au≈0,2 g/t; Ag≈0,2 g/t và Cu≈0,9 % ngoài ra còn nhiều nguyên tố khác như REO, S... Vì vậy việc xây dựng Quy trình phân tích chính xác xác định các nguyên tố Cu, Au, Ag trong xỉ là rất quan trọng và rất cần thiết không những giúp xác định lượng kim loại trong xỉ thải mà còn góp phần định hướng xử lý thu hồi các kim loại quý này. Trong những năm qua tại Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim đã triển khai Đề tài "Nghiên cứu quy trình xác định các nguyên tố Cu, Au, Ag trong xỉ thải của nhà máy luyện đồng". Kết quả nghiên cứu sẽ là căn cứ khoa học để áp dụng vào thực tế sản xuất, tham khảo kết hợp thu hồi các nguyên tố có ích đi kèm còn trong xỉ và có hướng xử lý môi trường.

Để xác định hàm lượng Au, Ag, Cu trong xỉ có nhiều phương pháp phân tích: Phương pháp phân tích khối lượng, phương pháp phân tích thể tích, phương pháp trắc quang, phương pháp kích hoạt neutron, phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử, phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử.

1. Một số phương pháp xác định hàm lượng Cu, Au, Ag

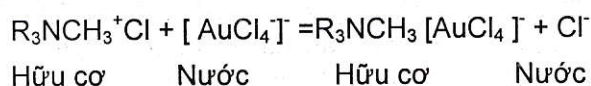
1.1. Xác định hàm lượng vàng

Phương pháp xác định Au đơn giản, có độ chính xác cao là phương pháp hỗn hống thủy ngân (Hg), xác định vàng: Tiền xử lý quặng vàng ở 650 °C

khoảng 2h, sau đó lắc quặng vàng với Hg kim loại theo tỉ lệ Hg: Au=7:1, sau 3h tách Hg chứa Au khỏi quặng, tiếp theo hòa tách Hg bằng dung dịch HNO₃ 1:2 thu được vàng sạch. Hoặc xác định Au bằng phương pháp xyanua: tiền xử lý quặng Au bằng CaO và NaOH đến pH=10,5-11,0 sau đó xyanua hóa quặng vàng trong hộp nhựa. Với nồng độ KCN=1 %, theo phương pháp xoay tròn trên máy nghiền bi sứ khoảng 72 h.

Tiếp theo xi măng hóa dung dịch xyanua vàng bằng Zn để thu hồi Au kim loại. Cuối cùng làm sạch Au khỏi các tạp chất bằng axit H₂SO₄ 98 % và HNO₃ 65 % thu được vàng tinh khiết. Xác định Au bằng phương pháp vàng nghiệm (phương pháp cường thủy): chuyển hóa quặng chứa vàng ra dạng AuCl₃, khử Au³⁺ về Au⁰ bằng Na₂SO₃, sau đó lọc, rửa kết tủa, sấy khô tính ra hàm lượng Au trong mẫu. Ngoài ra có thể xác định Au bằng phương pháp Cupen (nung luyện): tiến hành phối liệu quặng vàng với SiO₂, C, Na₂CO₃, Na₂B₄O₇, KNO₃ và PbO₂ theo tỉ lệ thích hợp. Nung phối liệu trong chén sành ở 1.200 °C khoảng 120 phút, Au tạo thành hợp kim với Pb. Giải phóng Au khỏi Pb bằng chén xương hay chén MgO ở 1.100 °C khoảng 60 phút.

Khi đo Au có rất nhiều nguyên tố cản trở, mặt khác hàm lượng của chúng rất nhỏ nên cần thiết phải tách và làm giàu Au. Trong nghiên cứu chọn phương pháp chiết AuCl₃ dưới dạng phức liên hợp ion trong đó thuốc thử để tạo phức liên hợp ion là Trioctyl methyl amonium clorua (TOMAC) có công thức R₃CH₃NCl (R:C₈H₁₇). Phản ứng xảy ra như sau:



Dạng chiết $R_3NCH_3^+ [AuCl_4]^-$ hòa tan tốt trong dung môi DIBK rồi xác định hàm lượng Au trong dung môi này bằng phép đo phổ AAS.

1.2. Xác định hàm lượng bạc

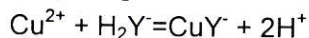
Bạc có thể được xác định bằng phương pháp phân tích khối lượng theo nguyên tắc: Chuyển hóa quặng bạc ra dạng AgCl, khử AgCl về Ag bằng khí H_2 hay Zn kim loại, sau đó lọc, rửa kết tủa, sấy khô, nung cân, tính ra hàm lượng Ag. Cơ chế phản ứng:



Hoặc xác định Ag bằng phương pháp chuẩn độ điện thế, với điện cực bằng giầy bạc trong dung dịch đệm $Na_2B_4O_7$ có pH=9. Xác định Ag bằng phương pháp chuẩn độ gián tiếp, sử dụng phản ứng trao đổi giữa Ag với $[Ni(CN)_4]^{2-}$, sau đó chuẩn độ lượng Ni được tách ra tương đương với lượng Ag bằng dung dịch EDTA, với chỉ thị Murexit, tại điểm tương đương, màu vàng chuyển thành màu tím. Một phương pháp khác rất đơn giản xác định Ag có độ chính xác và độ lặp lại cao là phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (F - AAS) với các điều kiện sau: Vạch đo đặc trưng 328,1 nm; khe đo 0,7 nm; khoảng nồng độ Ag tuân theo định luật Lamber - Beer từ 0,25 ÷ 2,50 ppm và sai số tương đối từ 4 ÷ 8 %.

1.3. Xác định hàm lượng đồng

Đồng có thể được xác định bằng phương pháp chuẩn độ EDTA với chỉ thị PAN, ở pH=5. Tại điểm tương đương màu tím thẫm chuyển thành vàng tươi. Xác định đồng dựa trên phản ứng chuẩn độ complexon giữa Cu^{2+} với EDTA ở pH=8 với chỉ thị Murexit. Tại điểm tương đương màu chỉ thị thay đổi từ vàng sang tím.

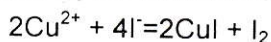


Vàng

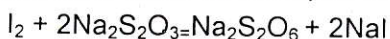
Tím

Xác định đồng bằng phương pháp trắc quang với chỉ thị 2-2' - Diquinolin, trong dung dịch đệm axetat, đo màu ở bước sóng 540 nm. Hàm lượng đồng tuân theo định luật Lamber - Beer từ 0÷25 ppm. Ngoài ra có thể xác định đồng với Ditizon ở pH=9, đo màu tại bước sóng 580 nm, hàm lượng xác định từ 0÷5 ppm.

Hoặc có thể xác định Cu dựa trên phương pháp chuẩn độ lốt-Thiosunfat:



Phản ứng giải phóng ra I_2 chuẩn độ I_2 bằng $Na_2S_2O_3$ với chỉ thị hồ tinh bột ta xác định được Cu^{2+} .



Hoặc xác định Cu theo phương pháp khối lượng: dựa trên kết tủa chất cần phân tích với thuốc thử phù hợp, lọc, rửa, sấy và nung kết tủa rồi cân và từ đó xác định ra hàm lượng đồng trong mẫu phân tích.

Khi hàm lượng đồng nhỏ nên xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (F-AAS) với các điều kiện sau: Vạch đo 324,8 nm; khe đo 0,2 nm; phạm vi tuyến tính từ 0,1÷8,0 ppm và sai số tương đối từ 4÷6 %.

2. Nội dung và kết quả nghiên cứu

2.1. Phân hủy mẫu

2.1.1. Phân hủy mẫu Au, Cu

Có rất nhiều cách phân hủy mẫu, song ưu thế tốt nhất vẫn là phân hủy bằng cường thủy vì nó có tính oxy hóa mạnh, có khả năng hòa tan hầu hết các khoáng vật chứa Au, Cu.

Cân 25-50g mẫu đem nung ở 400°C-600°C sau khi để nguội hòa tan bằng HCl đặc, tiếp theo bằng cường thủy. Nếu mẫu chứa lượng lớn silicat thì trước tiên hòa tan bằng HF rồi bằng HCl và cuối cùng bằng cường thủy sau đó lọc rửa qua máy lọc hút chân không, định mức trong bình 250 ml bằng HCl 2M. Hút 50ml dung dịch này vào phễu chiết dung tích 100ml, cho 5ml dung môi DIBK chứa 1 % TOMAC. Đậy nắp phễu chiết, lắc đều trong 2 phút, chuyển pha hữu cơ vào ống nghiệm để đo phổ hấp thụ của Au. Dung dịch còn lại hút một lượng đem đi đo phổ của Cu.

2.1.2. Phân hủy mẫu Ag

Cân 25-50 g mẫu cho vào cốc thủy tinh cao thành có lắp cánh khuấy chịu axit, thêm vào cốc 150ml HNO_3 65 % phân hủy mẫu ở 150 °C, khoảng 2-2,5 h đến khi dung dịch còn 1/5 thể tích. Sau đó lọc rửa qua máy lọc hút chân không, định mức dung dịch thu được trong bình 100ml bằng HNO_3 2 % và đem đo phổ hấp thụ của Ag.

2.2. Các điều kiện đo phổ của Cu, Au, Ag trên máy AA-300

Vạch đo: Cu 324,8 nm; Au 242,8 nm; Ag 328,1 nm;

Độ nhạy: Cu 0,025 ppm; Au và Ag 1,0 ppm;

Khe đo: Cu 0,2 nm; Au và Ag 0,7 nm;

Cường độ đèn HCl: Cu và Au 12 mA; Ag 4 mA;

Lưu lượng khí C_2H_2 : Cu 1,8 l/p; Au 1,4 l/p; Ag 2,0 l/p;

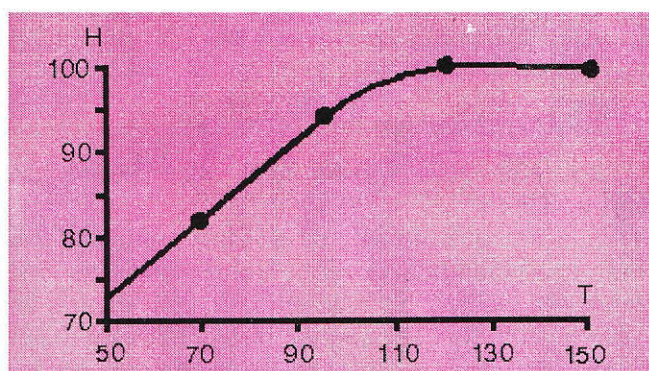
Tốc độ dẫn mẫu: Cu và Au 5ml/p; Ag 4,5 ml/p;

Thời gian đo: 5÷7 giây cho cả Cu; Au và Ag.

2.3. Khảo sát các điều kiện tối ưu cho quá trình phân hủy mẫu

2.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy mẫu

Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy mẫu. Tiến hành khảo sát cách phân hủy mẫu, cả mẫu chuẩn nội bộ và mẫu lấy trên bãi thải của nhà máy. Điều kiện thí nghiệm như sau: Kích thước hạt xỉ $\leq 0,063$ mm, thời gian phân hủy 5h, tỷ lệ R/L 1/3, nhiệt độ phân hủy thay đổi: 50°C ; 75°C ; 100°C ; 125°C ; 150°C. Kết quả được biểu diễn trên H.1.

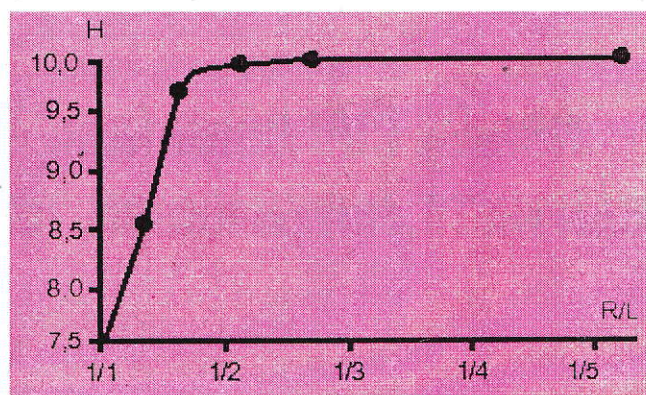


H.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất phân hủy mẫu.

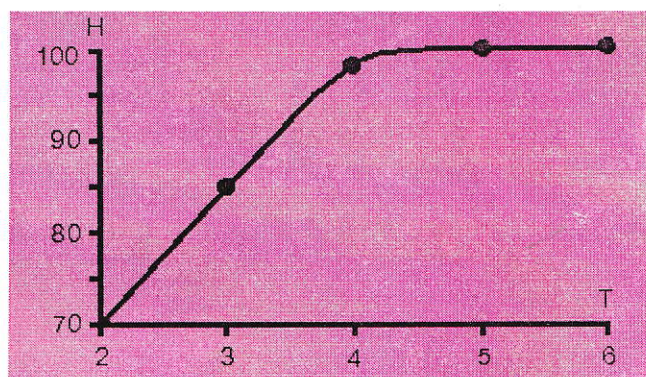
Ảnh hưởng của tỷ lệ mẫu so với dung môi hòa tan (tỷ lệ R/L) đến hiệu suất phân hủy mẫu. Điều kiện thí nghiệm mục 2.3.1 chỉ thay đổi tỷ lệ R/L từ 1/1-1/3. Kết quả được biểu diễn trên H.2.

2.3.3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy mẫu.

Điều kiện thí nghiệm như mục 2.3.1 chỉ thay đổi thời gian phân hủy mẫu 2-7h tính từ khi đạt 125°C. Kết quả được biểu diễn trên H.3.



H.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ R/L đến hiệu suất phân hủy mẫu.



H.3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phân hủy mẫu.

2.3.4. Tính kết quả

a) Hàm lượng của Cu, Au và Ag được tính bằng % theo công thức

$$\% \text{ Me} = C \cdot \frac{W}{V} \cdot \frac{100}{a} \quad (1)$$

Tại đây: Me - Ký hiệu của Cu, Au và Ag; C - Nồng độ của Me tìm được theo đường chuẩn, hay theo phần mềm cài sẵn của máy, tính theo ppm; W - Thể tích dung dịch mẫu được định mức, theo ml; V - Thể tích dung dịch mẫu lấy để xác định, theo ml; a - Lượng mẫu cân, theo ppm.

b) Hàm lượng của Au và Ag được tính bằng g/t theo công thức:

$$\text{g/t Me}_Q = \% \text{ Me} \times 10^4 \quad (1)$$

Tại đây: Me_Q - Ký hiệu của Au và Ag.

3. Kết luận

Đề tài đã đạt được mục tiêu đề ra: Xây dựng được quy trình phân tích chính xác các nguyên tố (Xem tiếp trang 34)

❖ Xây dựng hệ thống giếng thu và thoát nước bãi thải.

❖ Tuyến đường công vụ vào thi công các đập ban đầu và phục vụ XDCB bãi thải chỉ là đường tam san gạt bằng máy ủi trong quá trình thi công.

4. Giải pháp kỹ thuật công nghệ thành tạo bãi thải

Với đặc điểm địa hình của bãi thải và quá trình khai thác, vận chuyển đất đá thải của mỏ bằng ô tô tự đổ do vậy công nghệ thải được áp dụng là thải theo sườn dốc và theo chu vi.

Đất đá thải được dỡ tải từ ô tô tự đổ xuống sườn dốc bãi thải hay gần sườn dốc sau đó dùng máy ủi đẩy đất đá xuống sườn thải. Phương pháp này có khối lượng san gạt ít và công tác xây dựng đường vận chuyển không lớn. Hướng thải theo hướng từ thượng lưu về phía hạ lưu. Khoảng cách giữa ô tô khi dỡ tải và mép tầng thải phải đảm bảo $\geq 2,0$ m để không xảy ra sự cổ trượt lở tầng thải gây nguy hiểm cho người và thiết bị. Sau khi ô tô dỡ tải sử dụng máy ủi để gạt đất đá xuống sườn thải và phải để lại đai bảo vệ cao từ 0,4÷0,5 m, rộng 1,0-1,5 m.

Với sản lượng đất đá thải hàng năm của mỏ (170.000 m³ và bề mặt bãi thải đã có sẵn do vậy các thông số của bãi thải được áp dụng như sau: Chiều dài một khu vực đổ thải: Lt=50-100 m. Chiều cao tầng thải: Ht=20-40 m. Bề mặt tầng thải phẳng và dốc từ mép ngoài tầng thải vào trong 3 %; Đề an toàn chặn xe trên mép tầng thải từ rộng 1-1,5 m, cao 0,4-0,5 m; Khoảng cách giữa các thiết bị đang làm việc có cự ly an toàn là 15 m. Chiều cao tối đa toàn của tầng thải có thể đạt 70 m. Chiều rộng nhỏ nhất của bề mặt tầng thải: 30 m. Góc taluy sườn tầng thải là 35-40° (tuỳ theo góc ổn định của đất đá). Với khối lượng đất đá thải đã được xác định dung tích Bãi thải đất đá số 1 cần phải đáp ứng chứa hết lượng đất đá thải của mỏ và dự phòng một khu vực để xây dựng hồ chứa nước để lắng trong lượng nước mưa chảy trực tiếp từ bề mặt bãi thải trước khi chảy ra môi trường.

5. Kết luận

Quá trình khai thác và đổ thải đất đá trong quá trình khai thác quan hệ mật thiết với nhau, nên việc đổ thải xác định vị trí bãi thải rất quan trọng. Trên đây là kinh nghiệm khi mở rộng và nâng cấp Bãi thải số 1 mỏ Antimon Mậu Duệ, kinh nghiệm này trên thực tế các mỏ lộ thiên đang được áp dụng rộng rãi. Hiện nay công trình đang bước vào giai đoạn thi công để nhanh chóng phát huy tác dụng của Bãi thải số 1. Ngoài ra cần chú ý đến áp dụng các biện pháp nhằm ổn định sườn bãi thải, chống trôi, xói lở và sự biến dạng của đập thượng lưu, hạ lưu, bãi thải để việc hoàn thổ môi trường được thuận lợi. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Viện KH&CN Mỏ-Luyện kim. Thiết kế kỹ thuật mở rộng và nâng cấp Bãi thải số 1 mỏ Antimon Mậu Duệ, Yên Minh, Hà Giang. 2011.
2. Tính toán ổn định trượt mái - đập vật liệu địa phương. Nguồn VNCOLD.
3. Nguyễn Xuân Trường. Thiết kế đập đất - NXB khoa học kỹ thuật, Hà Nội. 1972.
4. Trịnh Trọng Hàn. Sổ tay kỹ thuật thủy lợi. Phần 2, Tập 1. Hà Nội 2009.

Người biên tập: Hồ Sĩ Giao

SUMMARY

The paper introduces the technical project to making large and improving the slag heap number one in Mậu Duệ, Yên Minh, Hà Giang antimony mine. This project is executing the work to use in the near future in the zone.

NGHIÊN CỨU QUY TRÌNH...

(Tiếp theo trang 21)

Cu, Au, Ag trong xỉ đồng không những giúp xác định lượng kim loại trong xỉ thải mà còn góp phần định lượng xử lý thu hồi các kim loại quý này và giúp cho các nhà máy có số liệu để xử lý ngay trong dây chuyền công nghệ nếu như sản phẩm chưa đạt theo tiêu chuẩn và tránh ô nhiễm môi trường.

Kết quả của đề tài có thể được áp dụng trực tiếp tại Trung tâm phân tích của Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ-Luyện kim hoặc áp dụng cho các cơ sở, doanh nghiệp trong ngành chế biến khoáng sản nói chung và đặc biệt đối với các cơ sở khai thác tuyển luyện đồng nói riêng. □

Người biên tập: Hồ Sĩ Giao

SUMMARY

The paper introduces some results of study on the project "Forming the process determining elements Cu, Au, Ag in the slag from the refining bronze factory" for use on the real conditions.