

NGHIÊN CỨU LỰA CHỌN PHƯƠNG PHÁP TIỀN XỬ LÝ QUẶNG VÀNG GỐC SUNFUA ĐỨC TRỌNG - TRÀ NĂNG - LÂM ĐỒNG

ThS. Trần Trung Tới, TS. Nguyễn Hoàng Sơn

Trường Đại học Mở -Địa chất

TS. Nguyễn Đức Quý

Hội Tuyển khoáng Việt Nam

Báo cáo trình bày kết quả nghiên cứu lựa chọn phương án tiên xử lý quặng tinh vàng gốc sunfua bằng phương pháp thiêu oxy hóa. Để có được nguyên liệu đầu vào đáp ứng yêu cầu cho quá trình thu hồi vàng bằng công nghệ hòa tách xianua và các công nghệ khác đạt hiệu quả thu hồi vàng cao...

1. Đặt vấn đề

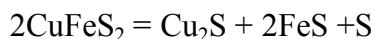
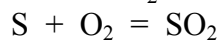
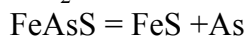
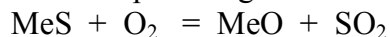
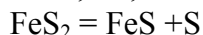
Tiên xử lý là giải pháp xử lý ban đầu loại quặng vàng khó chế biến trước khi tiến hành phương án công nghệ thu hồi vàng chủ yếu (hòa tách xianua, clorua hóa, nung luyện, ...). Thực chất của vấn đề “tiền xử lý” là quá trình oxy hóa quặng, quặng tinh nhằm giải phóng vàng có mặt trong các cấu trúc khoáng vật chứa vàng; loại bỏ các tạp chất có thể gây khó khăn trong quá trình chế biến sau tạo điều kiện có thể tiến hành thu hồi vàng có hiệu quả. Các biện pháp tiên xử lý được áp dụng hiện nay: thiêu oxy hóa, oxy hóa hóa học, oxy hóa vi sinh.

2. Các phương pháp tiên xử lý

2.1. Phương pháp thiêu oxy hoá

Phương pháp thiêu oxy hoá nhiệt độ cao dùng để xử lý quặng vàng sunfua hoặc quặng tinh vàng sunfua thu được sau khi tuyển nổi. Các hạt vàng xâm tán rất mịn, đến mức nghiền siêu mịn cũng không thể bóc trần.

Mục đích của quá trình thiêu là biến các sunfua thành oxit hoặc sunfat, nhằm phá vỡ cấu trúc bền chặt và đặc xít thành toi xốp và làm lộ các hạt vàng siêu mịn. Vì vậy khả năng hoà tan vàng vào dung dịch xianua hay quá trình xử lý tiếp theo sẽ thuận lợi hơn. Ngoài ra nhờ quá trình thiêu mà khử được các tạp chất gây hại như S, As, Sb... các tạp chất nặng sẽ bay hơi theo các phản ứng:



Sản phẩm phân huỷ cũng như các sunfua kim loại khác có trong quặng bị oxy hoá thành oxit kim loại: Fe_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 , Cu_2O , PbO ... và khí SO_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.

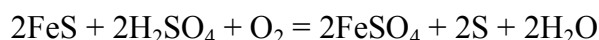
Quá trình thiêu có thể thực hiện trong nhiều loại lò như: Lò thiêu ống quay, lò thiêu nhiều tầng và lò thiêu lớp sôi, trong đó tốt nhất là lò thiêu lớp sôi.

2.2. Phương pháp oxy hóa hóa học

Bản chất của phương pháp là oxy hoá các sunfua trong dung dịch ở áp suất cao để phá vỡ cấu trúc của quặng vàng sunfua, chuyển thành dạng sunfat hoà 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, hoặc amoniac. Quá trình tiến hành như sau: Quặng tinh cùng với dung môi nạp vào ô tô clă; dùng hơi nước nhiệt độ cao đun nóng bùn quặng lên 120 - 130°C và sục không khí hay oxy áp suất cao vào để oxy hóa các sunfua. Cơ chế của quá trình xảy ra như sau và phụ thuộc vào nhiệt độ:



Riêng đối với asenopirit thì quá trình phân hoá khó khăn hơn, nhiệt độ phân hoá là 150°C, sản phẩm sau quá trình chuyển hoá là ngoài lưu huỳnh còn có sunfat sắt và axit asenic:



Sản phẩm sunfat sắt lại tiếp tục bị oxy hoá để tạo thành sắt asenat (FeAsO_4) là chất không hoà tan và là tác nhân gây hại cho quá trình trích ly.

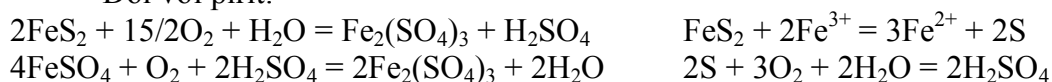
Nhược điểm của phương pháp hòa tách áp lực trong môi trường nước hoặc axit là phản ứng xảy ra ở nhiệt độ $\geq 120^\circ\text{C}$ để đảm bảo cho sự phân huỷ hoàn toàn của pirit hay asenopirit. Nhưng ở nhiệt độ này lưu huỳnh sinh ra lại bị nóng chảy, bao phủ lên bề mặt hạt quặng, làm cho quá trình oxy hoá không triệt để và sẽ cản trở quá trình hòa tách xianua sau này.

2.3. Phương pháp oxy hoá vi sinh vật

Cơ chế của quá trình oxy hoá vi sinh là các loại vi sinh vật được xem như là một tác nhân xúc tác dưới áp suất và nhiệt độ thường. Các vi sinh vật này có tác dụng thúc đẩy tốc độ oxy hoá lên hàng ngàn hàng vạn lần, có khi là hàng triệu lần.

Chủng loại vi sinh được sử dụng phổ biến là thiobacillus-ferrooxidans. Ngoài ra còn sử dụng trong quy mô phòng thí nghiệm với các chủng loại: thiobacillus- cuprinus, thiobacillus- ferrooxidans. Chủng vi sinh này chủ yếu để oxy hoá các khoáng vật pirit và asenopirit. Phản ứng oxy hoá được viết như sau:

- Đối với pirit:



- Đối với asenopirit phản ứng tổng thể được viết:



Cơ chế của quá trình oxyt hóa vi sinh còn nhiều ý kiến bàn cãi. Một số cho rằng ban đầu vi sinh găm mòn vùng ngoại biên của hạt quặng tại những chỗ tập trung nhiều vàng nhất, sau đó tiến sâu và phá vỡ cấu trúc ổ chứa vàng đó. Vì vậy chỉ cần oxy hoá một phần cũng đã có thể nâng cao được hiệu suất thu hồi vàng lên rất lớn. Tuy nhiên hiện nay Việt Nam chưa có điều kiện nghiên cứu thấu đáo về phương pháp này.

2.4. So sánh các phương pháp ôxy hóa

Phương pháp thiêu oxy hóa có nhiều ưu điểm nổi trội hơn so với phương pháp hòa tách octocla (Bảng 1). Trong điều kiện hiện có của Việt Nam, đây là phương pháp được coi là hữu hiệu nhất dùng để xử lý vàng chứa trong các khoáng sunfua, pyrit, asenopyrit ...

Trên thế giới phương pháp hòa tách vi sinh vật cũng được sử dụng khá phổ biến không những cho quặng nghèo sunfua chứa vàng mà còn cho cả thu hồi Cu, U... Vì vậy cần phải lưu ý nghiên cứu triển khai trong thời gian tới.

Bảng 1. Bảng so sánh về giá thành giữa phương pháp thiêu oxy hóa và phương pháp hòa tách năm 2007

Chi phí, USD/tấn	Thiêu oxy hóa	Hòa tách oxyt hóa	Chênh lệch
Nhân công	2,2	3,15	0,95
Bảo dưỡng	2,40	4,20	1,80
Thuốc thử	2,00	3,20	1,20
Năng lượng	4,10	3,65	- 0,45
Nghiên	1,35	0,85	- 0,50
Tổng	12,05	15,05	3,0

3. Mẫu và thiết bị nghiên cứu

3.1 Mẫu nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là quặng tinh vàng gốc khu mỏ Trà Năng - Lâm Đồng. Nghiên cứu thành phần vật chất mẫu nghiên cứu bằng các phương pháp phân tích rây, hoá toàn phần, phân tích trọng sa, nhiễu xạ ronghen và nhiệt vi sai để xác định thành phần khoáng vật.

a) Kết quả phân tích thành phần độ hạt (Bảng 2)

Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần độ hạt mẫu nghiên cứu

STT	Cấp hạt (mm)	Thu hoạch (%)		Hàm lượng Au (g/t)	Phân bố Au (%)	
		Bộ phận	Luỹ tích		Bộ phận	Luỹ tích
3	+1	0.67	0.67	0.00	0.00	0.00
4	0,5 - 1	11.61	12.28	162.93	13.04	13.04
5	0,25 - 0,5	20.63	32.91	187.25	26.09	39.13
6	0,1 - 0,25	52.90	85.81	134.4	43.48	82.61
7	0,074 - 0,1	5.72	91.53	148.6	4.35	86.96
8	- 0,074	8.47	100.00	221.75	13.04	100.00
Tổng cộng		100,00		113		

b) Kết quả phân tích thành phần hóa học (Bảng 3)

Kết quả phân tích hoá toàn phần mẫu nghiên cứu bằng phương pháp Quang phổ phát xạ plasma (ICP-OES) trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Thành phần hoá học toàn phần mẫu nghiên cứu

Nguyên tố	Au	Ag	As	Pb	Fe ₂ O ₃	S	B	SiO ₂
Đơn vị	g/t			%				
Kết quả	113	70,7	29,75	0,6	48,13	16	0,17	3,15

c) Kết quả phân tích thành phần khoáng vật (Bảng 4)

Bảng 4. Thành phần khoáng vật quặng tinh vàng Trà Năng

STT	Khoáng vật	Công thức	Tỷ lệ khoáng vật (%)
1	Arsenopyrit	FeAsS	80-90
2	Scorodit	Fe(AsO ₄).2H ₂ O	3-5
3	Thạch anh	SiO ₂	3-4
4	Fenspat	K ₅ Na ₅ AlSi ₃ O ₈	3-4

d) Nhận xét chung

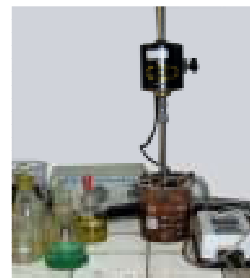
Kết quả nghiên cứu thành phần vật chất mẫu cho thấy quặng tinh vàng sulphua Trà Năng thuộc loại hình quặng vàng arsen, trong đó vàng xâm nhiễm mịn chủ yếu trong các khoáng vật arsenopyrit và scorodit. Đây là đối tượng quặng vàng rất khó xử lý khi muốn thu hồi vàng.

3.2. Thiết bị thí nghiệm

Các thiết bị và dụng cụ thí nghiệm chủ yếu là những thiết bị thông dụng và chuyên dùng trong các phòng thí nghiệm. Riêng thiết bị thiêu được tự thiết kế chế tạo với khả năng tự động điều khiển quá trình thiêu. Các thiết bị thí nghiệm chính như trên Hình 1 và Hình 2.



Hình 1. Lò thiêu oxihóa và hệ thống thu bụi



Hình 2. Thiết bị khuấy hòa tách xianua

4. Kết quả thí nghiệm và thảo luận

Phương pháp thí nghiệm

Đặc điểm quặng tinh vàng Trà Năng là loại quặng vàng gốc sunfua với thành phần khoáng vật arsenopyrit chiếm trên 80%, các hạt vàng chủ yếu xâm tán mịn trong khoáng arsenopyrit. Cần bóc trần các hạt vàng, tạo ra cấu trúc tơi xốp để thuận tiện cho việc trích ly vàng đạt hiệu quả. Qua các thí nghiệm định hướng, chúng tôi chọn công nghệ thiêu hai giai đoạn:

- *Giai đoạn một*: thiêu ở nhiệt độ thấp và hạn chế thổi oxy với mục đích khử tốt asen trong khoáng asenopyrit thành As_2O_3 dễ bay hơi, tránh tạo $FeAsO_4$.

- *Giai đoạn hai*: thiêu ở nhiệt độ cao, dư oxy để khử triệt để lưu huỳnh và asen còn lại, tạo cấu trúc tối xốp cho bột thiêu.

Thí nghiệm xác định các điều kiện thiêu

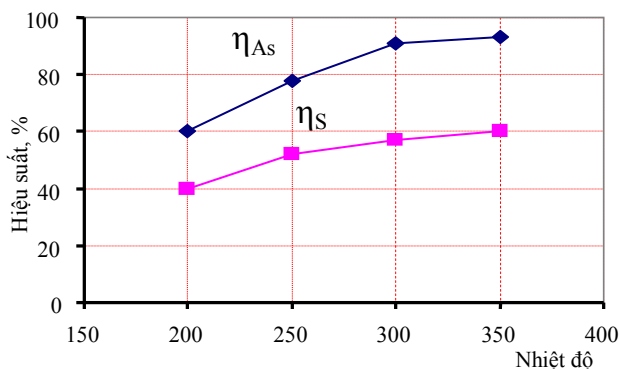
Cả hai giai đoạn thiêu đều tiến hành thí nghiệm khảo sát lần lượt các thông số thiêu gồm: nhiệt độ ($z_1, ^\circ C$), lượng oxy cung cấp ($z_2, m^3/h$) và thời gian (z_3, h).

Tiêu chí để đánh giá kết quả thí nghiệm là mức khử As, S trong quặng tinh và có xem xét đến dạng tồn tại của vàng, bạc cùng các tạp gây hại trong bột thiêu còn lại cũng như hàm lượng Au, Ag mất mát trong bụi thiêu.

4.1. Ảnh hưởng của các điều kiện thiêu trong giai đoạn một

a) Thí nghiệm xác định nhiệt độ thiêu (Hình 3)

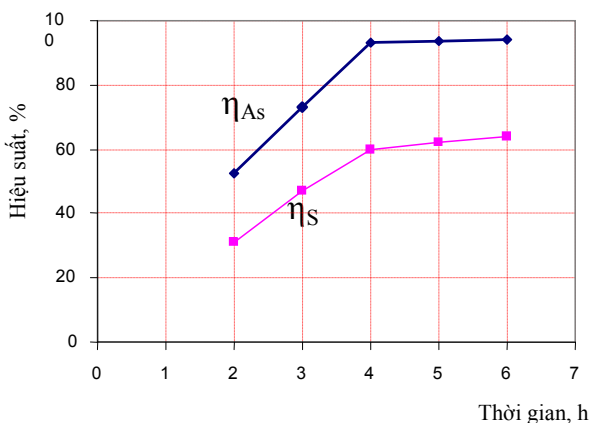
Nhiệt độ khảo sát này chưa khử hết được As, S; nhưng do lượng quặng tinh chứa nhiều As dẫn đến nếu tăng tiếp nhiệt độ trên $400 ^\circ C$, asen chưa kịp thoát gây phản ứng hóa học mạnh làm vón cục liệu khi thiêu. Tốt nhất trong giai đoạn một chọn chế độ thiêu ở $350 ^\circ C$.



Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ

b) Thí nghiệm xác định thời gian thiêu (Hình 4)

Nhận xét : Từ đồ thị thấy rằng khi thời gian tăng hiệu suất khử As, S đều tăng, khi $t = 4h$ hiệu suất khử As, S tăng không đáng kể. Chọn thời gian thiêu tốt nhất $t = 4h$.



Hình 4. Ảnh hưởng của thời gian

c) Thí nghiệm xác định lưu lượng oxy thổi vào (Hình 5)

-Lưu lượng khí thổi vào tăng, khối lượng bụi thiêu tăng nhưng hiệu suất khử As và S vẫn giảm nhẹ, dẫn đến thực thu vàng, bạc trong bột thiêu giảm.

-Mục đích thiêu giai đoạn một là khử arsen và nước kết tinh là chính, tạo cấu trúc xốp cho bột thiêu, tránh mất mát Au, Ag vào bụi. Chọn lưu lượng không khí thổi vào tốt nhất 0.5 m³/h.

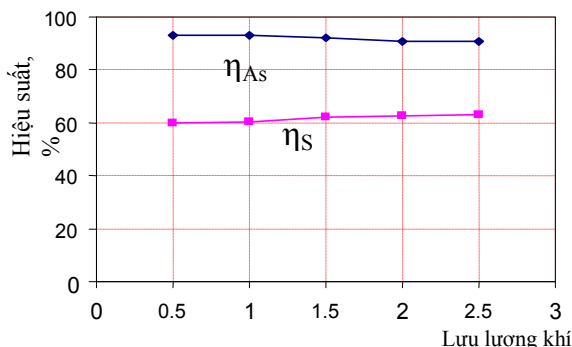
Mối quan hệ của các nhân tố tới hiệu quả khử Asen và Lưu huỳnh ở giai đoạn một:

1. Phương trình khử Arsen:

$$\eta_{As} = -13 + 0,13.z_1 - 1,88.z_2 + 13,67.z_3$$

2. Phương trình khử Lưu huỳnh:

$$\eta_S = -6,53 + 0,07.z_1 + 2,66.z_2 + 9,71.z_3$$



Hình 5. Ảnh hưởng của lưu lượng khí

d) Kết quả phân tích bột sau thiêu giai đoạn một

Với chế độ thí nghiệm thiêu tối ưu của giai đoạn một: T = 350°C, t = 4h và lưu lượng khí thổi vào 0.5 m³/h. Bột thiêu được mang đi phân tích hóa học, kết quả cho ở Bảng 5.

Bảng 5. Bảng thành phần hóa học của bột sau thiêu giai đoạn một

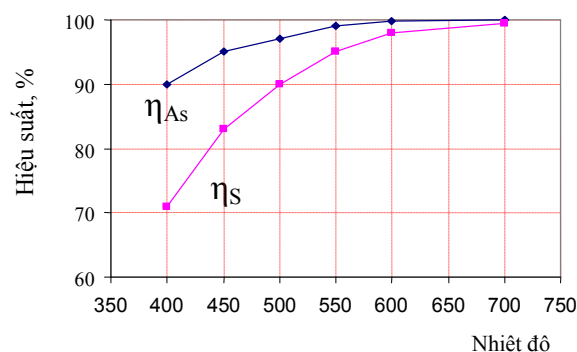
Nguyên tố	Au (g/t)	Ag (g/t)	As	S	Cu	Zn	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
%	198.2	114	5.1	12.7	0.01	0.08	75.6	7.2
ε(%)	100	99						

Nhận xét : Quá trình thiêu giai đoạn một, nhiệt độ và lưu lượng không khí thổi vào nhỏ lên hiệu suất khử As , S chưa triệt để nhưng sự giảm trọng lượng bột thiêu rất lớn (43.1%). Hàm lượng Au, Ag trong bột sau thiêu tăng lên đáng kể (Au từ 113 g/t tăng đến 198.2 g/t) và tỷ lệ thu hồi vàng cao. Bột thiêu được lấy làm nguyên liệu để nghiên cứu thiêu giai đoạn hai

4.2. Ảnh hưởng của các điều kiện thiêu giai đoạn hai

a)Thí nghiệm xác định nhiệt độ thiêu (Hình 6)

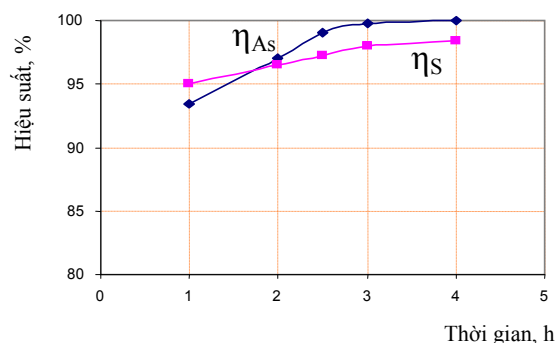
Với nhiệt độ càng cao, sự khử As và S càng triệt để, nhưng do trong quặng tinh chứa nhiều Fe dẫn đến tạo Fe₃O₄ khi thiêu ở nhiệt độ cao hơn 700°C gây khó khăn cho việc luyện tách, thu hồi vàng sau này. Chọn chế độ thiêu tốt nhất là ở 650°C hoặc 700°C.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ

b) Thí nghiệm xác định thời gian thiêu (Hình 7)

Thời gian tăng, hiệu suất khử As, S đều tăng. Khi $t = 3h$ hiệu suất khử As và S tương đối cao, sự khử gần như triệt để. Vậy chọn thời gian thiêu tốt nhất $t = 3h$.

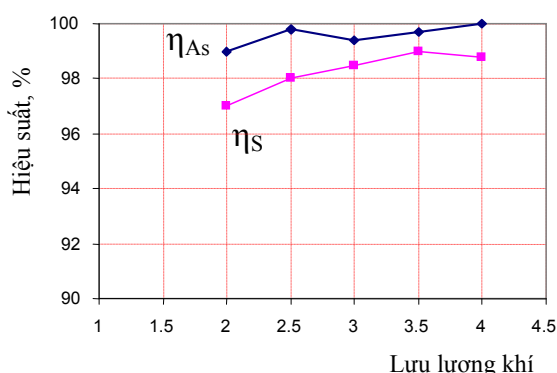


Hình 7. Ảnh hưởng của thời gian

c) Thí nghiệm xác định lưu lượng không khí thổi vào (Hình 8)

Lưu lượng khí thổi vào cần phải đủ để oxy hóa các sunfua thành oxit, vì vậy cần cung cấp lượng khí dư cho quá trình (cần nhiều hơn $1.5 m^3/h$ tính theo lý thuyết).

Mục đích thiêu giai đoạn hai là khử triệt để lưu huỳnh và arsen là chính, khử FeS thành Fe_2O_3 có cấu trúc xốp. Vậy chọn lưu lượng khí thổi vào $2.5 m^3/h$.



Hình 8. Ảnh hưởng lưu lượng khí

Mối quan hệ của các nhân tố tới hiệu quả khử Asen và Lưu huỳnh tuân theo phương trình:

1. Phương trình khử Asen: $y = 66,75 + 0,03.z_1 + 4,63.z_2 + 1,21.z_3$

2. Phương trình khử lưu huỳnh: $y = 27,04 + 0,09.z_1 + 3.z_2 + 0,75.z_3$

d) Sản phẩm thiêu

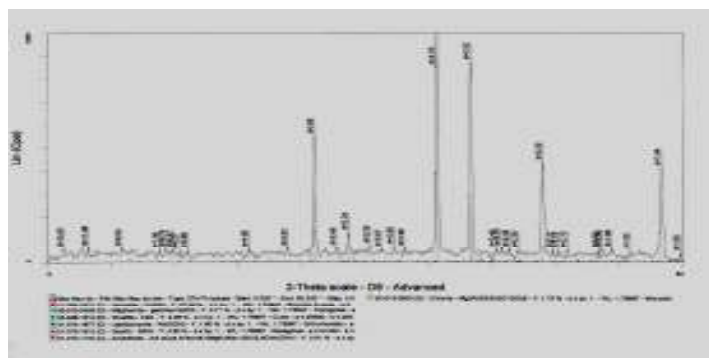
Bột sau thiêu hai giai đoạn được mang đi phân tích hóa và phân tích khoáng tương. Kết quả phân tích hóa nêu trong Bảng 6.

Bảng 6. Bảng thành phần hóa học của bột sau thiêu

Nguyên tố	Au (g/t)	Ag (g/t)	As	Sb	S	Fe_2O_3	Cu	SiO_2	Khối lượng giảm, %
%	217	134.4	0.001	0.0001	<1	$\frac{85.9}{9}$	0.033	7.4	~ 49
ϵ (%)	98	~ 97							

Kết quả phân tích Ronghen (Hình 9) cho thấy trong bột nhận được sau quá trình thiêu (thiêu giai đoạn 1 và giai đoạn 2) có thành phần khoáng vật chủ yếu là

Hematit (Fe_2O_3) chiếm 80-85%. Ngoài ra, thạch anh chiếm 5-7%, khoáng vật sét (Illit+Kaolinit+Clorit) chiếm 5-7%, còn lại là một số khoáng vật khác có hàm lượng không đáng kể.



Hình 9. Giải đồ phân tích Ronghen mẫu bột thiêu giai đoạn hai

4.3. Đánh giá khả năng hòa tách xianua bột quặng tinh sau thiêu

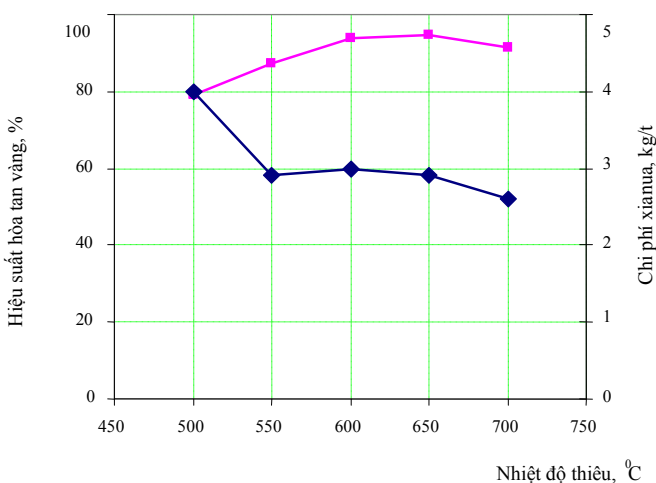
Sau quá trình thiêu, hầu hết các tạp chất có gây hại cho quá trình xianua về sau được xử lý gần triệt để. Tuy nhiên ngoài những tạp chất gây hại nêu trên, hiệu quả quá trình xianua còn phụ thuộc mức độ xâm nhiễm của hạt vàng trong nền quặng. Nếu nhiệt độ thiêu thấp quá thì cấu trúc bột thiêu nhận được không xốp, còn nhiệt độ cao quá sẽ tạo ra các ferit chảy nhót, sẽ gắn kết các hạt vàng trong đó và làm giảm quá trình hoà tan vàng trong xianua.

Xuất phát từ điều kiện thực tế, đã tiến hành thí nghiệm hoà tách bột thiêu với giai đoạn hai thiêu ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho trên đồ thị Hình 10.

Nhận xét: Từ đồ thị ta thấy, hiệu suất hoà tan vàng cao nhất và chi phí xianua thấp nhất (trừ ở $700^{\circ}C$) khi thiêu giai đoạn hai ở nhiệt độ trong khoảng $T=600 \div 650^{\circ}C$.

5. Kết luận và Kiến nghị

-Quặng tinh tuyển nổi mỏ vàng Trà Năng - Lâm Đồng bắt buộc phải qua khâu “Tiền xử lý” thì quá trình chế biến thu hồi vàng, bạc tiếp theo mới đạt hiệu quả cao.



Hình 10. Ảnh hưởng của hiệu suất hoà tan vàng

◆ Chi phí xianua

◆ Hiệu suất hòa tan vàng

- Bột nhận được sau khâu thiêu ôxy hóa có hàm lượng vàng, bạc khá cao (217 g/t Au và 134,4 g/t Ag) và chúng chủ yếu nằm trong khoáng Hématit (Fe_2O_3). Vì vậy bột sau thiêu đạt yêu cầu làm nguyên liệu cho nhiều công nghệ thu hồi vàng hiện có.

- Tạp chất có khả năng gây tác động xấu trong quá trình chế biến, thu hồi vàng tiếp theo như As, S, Cu, Zn, ... trong bột sau thiêu là rất nhỏ, hầu như không đáng kể.

- Với chế độ thiêu đã chọn; khối lượng quặng tinh giảm ~49%; tức cứ một tấn quặng tinh đem thiêu sẽ thu được nửa tấn bụi arsen (As_2O_3) và lưu huỳnh (SO_2). Cần phải thu hồi và xử lý khí-bụi để tránh gây ô nhiễm môi trường.

- Chế độ công nghệ thiêu: Nhiệt độ, lưu lượng khí oxy và thời gian có ảnh hưởng quyết định đến việc khử tạp arsen và lưu huỳnh cũng như chất lượng, cấu trúc bột sau thiêu theo các phương trình sau:

Thiêu giai đoạn một

$$1. \text{ Phương trình khử arsen: } Y = -13 + 0,13.z_1 - 1,88.z_2 + 3,67.z_3.$$

$$2. \text{ Phương trình khử Lưu huỳnh: } Y = -6,53 + 0,07.z_1 + 2,66.z_2 + 9,71.z_3$$

Thiêu giai đoạn hai

$$1. \text{ Phương trình khử Arsen: } Y = 66,75 + 0,03.z_1 + 4,63.z_2 + 1,21.z_3$$

$$2. \text{ Phương trình khử lưu huỳnh: } Y = 27,04 + 0,09.z_1 + 3.z_2 + 0,75.z_3$$

- Chỉ tiêu công nghệ thiêu đạt được : *Hiệu suất khử arsen: 99%; hiệu suất khử lưu huỳnh: 98%; thực thu vàng trong bột thiêu: 98%; thực thu bạc trong bột thiêu: ~ 97%.*

Tài liệu tham khảo

- Đình Phạm Thái - PGS.PTS Lê Xuân Khuông - PGS. PTS Phạm Kim Đĩnh *Luyện kim loại màu và quý hiếm*, Nhà xuất bản giáo dục 1996.
- PGS. Phùng Viết Ngu - PGS Phạm Kim Đĩnh *Luyện kim loại màu nặng*, ĐH Bách khoa, Hà Nội 1998.
- Lưu Đức Hải - Chu Văn Ngợi, *Tài nguyên khoáng sản*, Nhà xuất bản ĐH Quốc gia, Hà Nội 2004.
- Trần Ngọc Du, *Vàng và công nghệ chế biến trích ly quặng vàng*, NXB Khoa học kỹ thuật-1997.
- GS.TSKH Đình Phạm Thái, TS Nguyễn Văn Khánh Hà, *Luyện và tái chế vàng*, NXB Khoa học kỹ thuật – 2001.
- Edited by Fathi Habashi *Handbook of extractive metallurgy* - Printed in Federal Republic of Germany 1997.
- Robert W. Cahn and Peter Haasen *Physical metallurgy* – Printed in The Netherlands 1996.