

GS.TSKH. ĐÌNH PHẠM THÁI

*Luyện*

**KIM LOẠI**

**QUÝ HIẾM**



NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

SÁCH CHÀO MỪNG 50 NĂM TRƯỜNG ĐHBK HÀ NỘI  
GS. TSKH. ĐÌNH PHẠM THÁI

*Luyện*

**KIM LOẠI**

**QUÝ HIẾM**

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

# MỤC LỤC

<b>Lời nói đầu .....</b>	<b>5</b>
<b>Chương 1. Kim loại quý hiếm – tính chất và công dụng .....</b>	<b>6</b>
1.1. Vài nét về kim loại quý hiếm.....	6
1.2. Tính chất và công dụng .....	14
<b>Chương 2. Luyện vàng .....</b>	<b>74</b>
2.1. nguyên liệu và các phương pháp luyện vàng .....	74
2.2. Hợp chất và hợp kim vàng .....	78
2.3. Luyện vàng bằng phương pháp amangam.....	85
2.4. Luyện vàng bằng phương pháp xianua .....	93
2.5. Xử lý quặng vàng khó thu hồi .....	107
2.6. Luyện thành vàng thô từ các bán sản phẩm .....	122
2.7. Tinh luyện vàng .....	132
2.8. Độc hại trong quá trình luyện vàng và biện pháp khắc phục .....	140
<b>Chương 3. Luyện vonfram.....</b>	<b>149</b>
3.1. Nguyên liệu và quá trình công nghệ luyện vonfram .....	149
3.2. Hợp chất vonfram .....	153
3.3. Xử lý tinh quặng vonfram .....	158
3.4. Công nghệ sản xuất vonfram kim loại .....	180

<b>Chương 4. Luyện gali .....</b>	<b>211</b>
4.1. Nguyên liệu.....	211
4.2. Hợp chất gali.....	212
4.3. Thu gali từ dung dịch natri aluminat .....	214
4.4. Thu gali từ hợp kim anốt của quá trình điện phân tinh luyện nhôm.....	223
4.5. Tinh luyện gali .....	226
<b>Tài liệu tham khảo .....</b>	<b>233</b>

## LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình *Luyện kim loại quý hiếm* trước hết trình bày những nét cơ bản về kim loại quý hiếm, tính chất và công dụng của chúng cùng quá trình phát triển của ngành công nghiệp chế biến các kim loại quan trọng này.

Tiếp đó, phần lớn khối lượng của giáo trình tập trung giới thiệu các quá trình luyện một số kim loại vừa tiêu biểu cho các nhóm kim loại quý hiếm, vừa có tiềm năng về tài nguyên ở nước ta.

Với nội dung đó, giáo trình được dùng cho sinh viên đại học, cao đẳng chuyên ngành Vật liệu kim loại màu. Ngoài ra, giáo trình còn được dùng làm tài liệu tham khảo cho các kỹ sư và sinh viên ngành Luyện kim nói chung cũng như các kỹ sư các ngành Hoá học, Điện và Điện tử...

Mặc dù đã có nhiều cố gắng song không thể tránh khỏi thiếu sót, rất mong nhận được sự góp ý của độc giả.

Xin chân thành cảm ơn Nhà xuất bản Bách Khoa – Hà Nội đã tạo điều kiện và giúp đỡ tận tình để cuốn sách giáo trình này được ra đời đúng dịp kỷ niệm 50 năm ngày thành lập trường.

TÁC GIẢ

## Chương 1

# KIM LOẠI QUÝ HIẾM – TÍNH CHẤT VÀ CÔNG DỤNG

### 1.1. VÀI NÉT VỀ KIM LOẠI QUÝ HIẾM

#### • Phân loại

Trong bảng tuần hoàn Mendêlêep các kim loại được phân theo tính chất hoá học. Tuy nhiên về mặt này bảng tuần hoàn không phản ánh tính ứng dụng và ý nghĩa kinh tế quốc dân của từng kim loại. Vì vậy có một cách phân loại khác mang tính công nghiệp. Việc phân loại này không thật chính xác về mặt khoa học mà theo truyền thống ước lệ phù hợp với thực tế luyện kim. Cụ thể là người ta phân kim loại thành hai nhóm chính: kim loại đen và kim loại màu.

Kim loại đen (Fe, Mn, Cr, V) thiên về có màu đen, thường sử dụng ở dạng hợp kim: gang, thép, trong đó sắt là kim loại cơ bản. Các kim loại Mn, Cr, V là nguyên tố hợp kim.

Các kim loại còn lại được gộp chung thành nhóm kim loại màu. Tên gọi này có tính biểu tượng vì thực ra chỉ có vàng, bạc, đồng là có màu điển hình còn nhiều kim loại màu khác có màu sắc khó phân biệt với kim loại đen.

Trong nhóm kim loại màu, tùy theo phạm vi sử dụng và tính chất quý giá, tạm chia thành hai loại: kim loại màu thông dụng (Cu, Ni, Pb, Zn, Sn, Sb, Bi, Co, Cd, Al, Mg, Ti...) và kim loại màu quý hiếm.

Kim loại màu quý hiếm, gọi tắt là kim loại quý hiếm, có nhiều đặc trưng quý giá, có những tính năng đặc biệt, chứa ít trong vỏ Trái đất, công nghệ chế biến phức tạp... Mặc dù vậy, giữa chúng vẫn có những khác biệt, nên người ta còn chia kim loại quý hiếm thành hai nhóm nhỏ: kim loại quý và kim loại hiếm.

– Kim loại quý bao gồm: vàng, bạc, platin và nhóm platin (Os, Ir, Ru, Rh, Pd). Các kim loại này có màu sắc đẹp và tính trơ hoá học rất cao.

– Kim loại hiếm có hàng loạt dấu hiệu tương tự: khan hiếm, có nhiều tính năng đặc biệt, lưu trình sản xuất phức tạp, phạm vi sử dụng còn hạn chế. Trong nhóm kim loại hiếm còn chia ra các phân nhóm dựa vào sự khác nhau tương đối về tính chất và dạng phân bố trong tự nhiên:

+ Kim loại hiếm nhẹ: liti, berili, rubiđi, xezi.

+ Kim loại hiếm khó chảy: vonfram, molipđen, ziriconi, hafini, niobi, tantali.

+ Kim loại hiếm phân tán: gecmani, inđi, gali, tali, reni.

+ Kim loại rất hiếm: lantan và nhóm lantan.

+ Kim loại phóng xạ: urani, thori, radi, actini, protactini.

### • Lịch sử phát triển

#### – Vàng

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. Việc tìm ra và khai thác vàng đã có cách đây khoảng 6000 – 7000 năm bởi người Atxiri, Babylon, Hy Lạp và La Mã. Trong thời kỳ này, việc khai thác vàng và tuyển, luyện hoàn toàn bằng phương pháp thủ công đơn giản.

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, Capcadơ.

Vào thời trung đại, nền kinh tế còn mang tính tự cung tự cấp, vì vậy trải qua nhiều thế kỷ việc khai thác và chế biến vàng vẫn giữ nguyên tình trạng cũ.

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 thuỷ lực các quặng vàng sa khoáng và máy nghiền ứt quặng, và tiếp đó dùng phương pháp amangam để luyện vàng. Nhờ vậy, lượng vàng khai thác tăng lên một cách đáng kể.

Đến thế kỷ XVI, sau khi tìm ra châu Mỹ, công nghiệp khai thác vàng xem như bắt đầu phát triển và có bước nhảy vọt ở giai đoạn từ 1681 – 1760, khi phát hiện và khai thác mỏ quặng sa khoáng giàu ở Braxin. Tiếp đó, vào những năm đầu thế kỷ XIX, công suất khai thác vàng tăng lên rõ rệt liên quan với việc tìm ra mỏ sa khoáng ở Uran, Xiberi, California và ở Australia. Sau đó, tốc độ xử lý quặng vàng chững lại, chủ yếu tập trung vào việc hoàn thiện kỹ thuật.

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

Trong thời gian gần đây, sản lượng vàng trên thế giới đạt trên 2000 t/năm, trong đó Nam Phi chiếm vị trí thứ nhất, sau đó là các nước: Mỹ, Nga, Australia, Canada, Braxin, Trung Quốc và một số nước khác.

#### – Bạc

Bạc là kim loại đi kèm với vàng và cũng là nguyên tố được tìm thấy từ thời cổ xưa. Do có màu sắc đẹp nên sau vàng người tiền sử rất ưa chuộng sử dụng bạc để làm các vật dụng trang trí. Việc khai thác và chế biến bạc được thực hiện trong quá trình khai thác và xử lý quặng vàng.

Những số liệu đầu tiên về khai thác bạc được chỉ ra vào năm 1801. Đến năm 1937 mức khai thác bạc đạt tới 8573 t/năm, sau đó giảm dần trong một thời gian dài, rồi lại tiếp tục tăng lên. Trong thời gian gần đây sản lượng bạc trên toàn thế giới đạt tới 13.000 t/năm, tập trung ở các nước: Mêhicô, Mỹ, Canada, Australia, Ấn Độ.

#### – Platin và nhóm platin

Các kim loại này chỉ mới được biết tương đối gần đây. Trước hết, platin được phát hiện vào năm 1750, sau đó, vào đầu thế kỷ XIX mới phát hiện được paladi, rođi, osmi và iridi. Chậm nhất là ruteni phát hiện vào năm 1844.



Platin và nhóm platin được khai thác và chế biến tập trung ở Liên Xô cũ, Canada, Mỹ và Nam Phi. Riêng Liên Xô cũ là quốc gia có vị trí hàng đầu về nhóm kim loại này, nhưng trữ lượng và sản lượng hàng năm hoàn toàn bí mật.

Trong những năm gần đây, lượng platin và nhóm platin được khai thác ở các nước tư bản đạt trên 20.000 t/năm.

Trong rất nhiều năm, kim loại platin và nhóm platin được khai thác chủ yếu ở Canada và Mỹ. Ở Canada, chúng là sản phẩm kèm theo khi luyện quặng niken, còn ở Mỹ – từ quặng đồng.

Gần đây, người ta phát hiện được ở Nam Phi một nguồn quặng chứa platin và nhóm platin với trữ lượng khá lớn. Đó là mỏ quặng đồng và sắt ở vùng Transvan. Chính vì vậy, hiện nay, trung tâm khai thác platin và nhóm platin thuộc về Nam Phi.

#### – Liti

Liti được phát hiện năm 1817 ở dạng khoáng vật petalit (liti alumosilicat) bởi nhà hoá học Thụy Điển Arfedezon và thu được ở dạng nguyên tố năm 1818. Đến năm 1885 hình thành phương pháp công nghiệp thu được liti bằng điện phân liti clorua, và chỉ được bắt đầu sử dụng trong Đại chiến thế giới lần thứ hai.

Liti được sản xuất nhiều nhất ở Mỹ. Sản lượng liti ở nước này khoảng 14.000 t/năm. Ngoài ra, liti còn được sản xuất ở Anh, Pháp, Đức và Nhật.

#### – Berili

Berili được tìm ra năm 1797 ở dạng khoáng vật berin (beril oxit) bởi nhà hoá học Pháp Boclén và mãi đến 30 năm sau, năm 1828 mới thu được ở dạng kim loại thô. Berili sạch (99,5 – 99,8%) chỉ nhận được vào năm 1898 bằng phương pháp điện phân dung dịch muối nóng chảy.

Công nghiệp sản xuất berili, hợp chất và hợp kim của nó bắt đầu từ vài ba thập niên đầu của thế kỷ XX. Lượng tinh quặng berili được khai thác khoảng trên dưới 10.000 t/năm, chủ yếu ở các nước: Braxin, Achentina, Nam Rôđêdi, Môđambích, Ấn Độ và Mỹ.

### – Vonfram

Vonfram được phát hiện năm 1781 ở dạng khoáng vật tunsten (sau này gọi là scelit) bởi nhà hoá học Thụy Điển Seel. Mãi khoảng 100 năm sau vonfram mới được xem là kim loại có ý nghĩa công nghiệp. Giữa thế kỷ XIX người ta bắt đầu tìm thấy ảnh hưởng của việc cho vonfram vào thép. Sau triển lãm thế giới vào năm 1900 về thép cắt nhanh vonfram trở thành một trong số những nguyên tố hợp kim quan trọng nhất. Từ đó bắt đầu phát triển công nghiệp khai thác quặng vonfram.

Sản lượng khai thác tinh quặng vonfram (60%  $WO_3$ ) của thế giới khoảng 35.000 t/năm. Các nước sản xuất tinh quặng vonfram là: Trung Quốc, Liên Xô cũ, Mỹ, Australia, Bôlivia, Poocugan.

### – Molipđen

Molipđen được phát hiện năm 1778 bởi nhà hoá học Thụy Điển Seel. Khoáng vật phổ biến chứa molipđen là molipđenhit có vẻ ngoài giống grafit và galen. Năm 1781 lần đầu tiên thu được molipđen kim loại thô bằng phương pháp hoàn nguyên molipđen oxit nhờ cacbon. Sau đó, đến đầu thế kỷ XIX mới thu được kim loại molipđen sạch bằng phương pháp hoàn nguyên nhờ hiđro.

Cuối thế kỷ XIX, sau khi phát minh ảnh hưởng của molipđen đến tính chất của thép: làm tăng độ bền và tăng khả năng tự tôi, molipđen bắt đầu có ý nghĩa công nghiệp. Đến năm 1910 phát triển mạnh việc sản xuất thép hợp kim molipđen, và sau đó molipđen đã trở thành nguyên tố hợp kim quan trọng của nhiều loại thép hợp kim.

Công nghiệp sản xuất molipđen kim loại và ứng dụng nó trong kỹ thuật điện bắt đầu vào những năm sản xuất ra vonfram kim loại (1909 – 1910), khi tìm ra phương pháp luyện kim bột để chế tạo chúng ở dạng sít chặt.

Lượng molipđen được khai thác của các nước tư bản khoảng 30.000 t/năm. Nguồn tài nguyên molipđen lớn nhất thuộc về Mỹ, và nơi đây cũng chính là nơi sản xuất molipđen nhiều nhất. Ngoài ra quặng molipđen còn có ở Chi Lê, Canada, Nauy.

– *Ziriconi và hafini*

Ziriconi được phát hiện năm 1789 bởi nhà khoa học Claprot. Khoáng vật ziricon là khoáng sản chủ yếu chứa ziriconi. Khoáng vật này đã biết từ thời tiền sử và đã được sử dụng như một loại đá quý.

Năm 1824, lần đầu tiên thu được ziriconi kim loại thô ở dạng bột. Đến năm 1925 mới nhận được ziriconi kim loại sạch ở dạng dẻo. Công nghiệp sản xuất ziriconi thực sự chỉ bắt đầu từ cuối những năm bốn mươi của thế kỷ XX.

Lượng tinh quặng ziriconi được khai thác của thế giới tư bản khoảng 150.000 t/năm. Các nước sản xuất ziriconi chủ yếu là Australia, Tây Phi, Mỹ và Braxin.

Hợp chất ziriconi và ziriconi kim loại thu được từ quặng luôn luôn chứa tạp chất hafini. Nguyên tố kim loại này có tính chất gần giống ziriconi, được phát hiện năm 1923 bởi nhà khoa học Khevêso.

Sản xuất hafini ở Mỹ khoảng vài chục tấn hàng năm.

– *Niobi và tantali*

Niobi được phát hiện năm 1801 từ khoáng vật côlumbit (tìm thấy ở Côlômbia) bởi nhà hoá học Anh Gattret. Năm 1802 nhà hoá học Thụy Điển Êkbe tìm thấy tantali từ hai khoáng vật ở Phần Lan ở Thụy Điển. Về sau cả hai nguyên tố đó được xem như là một. Chỉ đến năm 1844 nhà hoá học Đức Rôze mới chỉ ra rằng khoáng vật côlumbít chứa hai nguyên tố khác nhau: niobi và tantali.

Năm 1865 người ta tìm ra phương pháp phân chia niobi và tantali dựa vào độ hoà tan khác nhau của muối phức fluorua của chúng. Đó là phát minh mang ý nghĩa công nghiệp và được dùng cho đến ngày nay.

Sau một thời gian dài tìm kiếm, đến năm 1903 người ta thu được tantali sạch và năm 1907 thu được niobi sạch. Về quy mô sản xuất công nghiệp, đối với tantali bắt đầu từ năm 1922, đối với niobi – cuối những năm 30 của thế kỷ XX.

Sản lượng tinh quặng niobi – tantali của thế giới khoảng 5000 t/năm. Sản xuất chính niobi và tantali tinh quặng thuộc về Nigêria, Braxin, Cônggô, Nauy, Malaixia và Mỹ.

– *Gecmani*

Gecmani được phát hiện năm 1886 bởi nhà khoa học Đức Vincle từ khoáng vật agirodit ( $4\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{GeS}_2$ ). Kim loại này bắt đầu được chú ý trong Đại chiến thế giới lần thứ hai, liên quan với việc phát triển kỹ thuật bán dẫn.

Công nghiệp sản xuất gecmani bắt đầu khoảng những năm 1945 – 1950. Đến những năm gần đây, mức sản xuất gecmani của thế giới tư bản khoảng trên 100 t/năm, thuộc các nước: Mỹ, Bỉ, Nhật, Italia, Đức, Anh.

– *Indi*

Indi được phát hiện năm 1863 bởi các nhà khoa học Râykhơ, Rictơ từ khoáng vật kẽm sunfua  $\text{ZnS}$  và được ứng dụng công nghiệp vào những năm 1920 – 1930.

Quy mô sản xuất indi trên thế giới khoảng 50 t/năm thuộc về các nước: Mỹ, Canada, Pêru, Mêhicô, Đức, Bỉ, Hà Lan, Italia, Nhật, Australia.

– *Gali*

Gali được phát hiện năm 1875 bởi nhà khoa học Pháp – Lơcô đơ Buabôdran từ khoáng vật kẽm sunfua  $\text{ZnS}$ .

Mức sản xuất gali của thế giới khoảng 5 t/năm, trong khi nhu cầu về nó gấp đến chục lần.

– *Reni*

Reni được phát hiện năm 1922 bởi các nhà khoa học Đức: Nôtdăc, Take, Becgơ từ khoáng vật côlumbit. Ngoài molipden, vonfram,... trong khoáng vật này còn chứa cả reni.

Mức sản xuất reni của thế giới khoảng 2,5 t/năm mặc dù nhu cầu về nó có thể đến 9 t/năm.

Các nước sản xuất reni bao gồm: Liên Xô cũ, Mỹ, Đức, Anh, Pháp.

– *Tali*

Tali được phát hiện năm 1861 bởi nhà khoa học Cruxo từ khoáng sunfua trong bùn của nhà máy sản xuất axit sunfuric.

Nhu cầu của thế giới về tali rất bé, khoảng vài tấn/năm. Trong khi đó có khả năng thu hồi nó từ các quặng sunfua lớn hơn rất nhiều lần.

– *Lantan và nhóm lantan (kim loại đất hiếm)*

Kim loại đất hiếm thu được lần đầu tiên ở dạng hỗn hợp các nguyên tố đất hiếm từ khoáng vật ytecbit vào năm 1794 bởi nhà khoa học Phần Lan Gadolin. Sau này người ta gọi khoáng vật trên là gadolin và một kim loại chứa trong đó là gadolini để ghi nhớ công của nhà phát minh Gadolin. Vào năm 1837 người ta thu được lantan. Cuối cùng, đến năm 1907 đã tìm ra được 14 kim loại đất hiếm, đó là: lantan (La), xeri (Ce), prazeodim (Pr), neodim (Nd), xamari (Sm), europi (Eu), gadolini (Gd), tecbi (Tb), diprozi (Dy), honmi (Ho), eebi (Er), tuli (Tm), itteebi (Yb), luytexi (Lu). Ngoài ra, nguyên tố có số thứ tự 61 không tồn tại trong thiên nhiên, được phát hiện từ sản phẩm phân chia urani trong lò phản ứng hạt nhân vào năm 1947, gọi là promethium (Pm), bởi các nhà khoa học người Mỹ Marinski và Glendenin.

Kim loại đất hiếm bắt đầu được ứng dụng vào nửa cuối của thế kỷ XIX. Sản xuất và tiêu thụ tổng oxit đất hiếm (REO) của thế giới trong những năm gần đây khoảng 58.000 t/năm. Các nước có nguồn nguyên liệu đất hiếm là: Trung Quốc, Mỹ, Việt Nam, Australia, Ấn Độ, Nam Phi, Canada, Liên Xô cũ, Braxin, Malaixia, Thái Lan...

– *Kim loại phóng xạ*

Trong phân nhóm kim loại phóng xạ, urani và thori là các nguyên tố có ý nghĩa công nghiệp.

Urani được phát minh năm 1789 bởi nhà khoa học Đức Klaprot ở dạng oxit  $UO_2$  và 50 năm sau ông mới thu được urani kim loại. Tiếp đó, sau một thế kỷ, qua những phát minh về phân chia urani bằng nơtron và các phản ứng dây chuyền kèm theo việc phát hiện ra năng lượng khổng lồ, từ những năm bốn mươi của thế kỷ XX ngành sản xuất urani mới bắt đầu hình thành và phát triển mạnh mẽ nhằm mục đích quân sự, và đặc biệt làm nhiên liệu cho nhà máy điện nguyên tử.

Sản xuất urani được tiến hành ở nhiều nước trên thế giới, nhất là ở các nước công nghiệp phát triển như Mỹ, Canada, Pháp, Nga... Sản lượng urani trên toàn thế giới vào năm 2000 đạt tới 36112 t/năm.

Thori cũng giống như urani, tồn tại trong thiên nhiên do chúng có những đồng vị phóng xạ với chu kỳ bán rã lớn. Dưới tác động của neutron, thori thiên nhiên (hầu như hoàn toàn từ  $^{232}\text{Th}$ ) chuyển hoá thành  $^{233}\text{U}$ , vì vậy nó cũng được dùng trong kỹ thuật hạt nhân.

Các kim loại phóng xạ khác (trừ protactini) tồn tại rất ít trong thiên nhiên, hoặc chỉ thu được bằng nhân tạo.

## 1.2. TÍNH CHẤT VÀ CÔNG DỤNG

### • Vàng

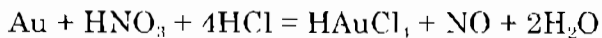
Vàng có tính mềm dẻo, màu sắc đẹp – màu vàng, kết tinh ở dạng lập phương diện tâm với thông số mạng  $a = 4,070\text{Å}$ .

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

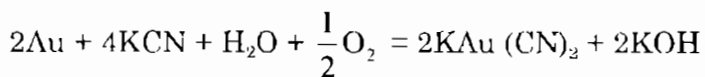
– Khối lượng nguyên tử:	196,967
– Mật độ, $\text{g/cm}^3$ :	19,3
– Bán kính nguyên tử, $\text{Å}$ :	1,44
– Bán kính ion, $\text{Å}$ :	1,37 ( $\text{Au}^+$ )
– Nhiệt độ chảy, $^{\circ}\text{C}$ :	1063
– Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$ :	2947
– Nhiệt độ chảy, $\text{cal/g}$ :	15,5
– Nhiệt bay hơi, $\text{cal/g}$ :	415
– Tỷ nhiệt, $\text{cal/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$	0,0306
– Độ dẫn nhiệt 0 – $100^{\circ}\text{C}$ , $\text{cal/cm.s} \cdot ^{\circ}\text{C}$ :	0,744
– Điện trở suất (ở $20^{\circ}\text{C}$ ), $\Omega \cdot \text{cm}$ :	$2,25 \cdot 10^{-6}$
– Môđun đàn hồi, $\text{kG/mm}^2$ :	7900
– Giới hạn bền, $\text{kG/mm}^2$ :	14
– Độ dẫn dài tương đối, %:	30 – 50
– Độ cứng HB, $\text{kG/mm}^2$ :	18
– Độ cứng Mooc:	2,5

Vàng có hoạt tính hoá học yếu và là kim loại trơ điển hình. Ở nhiệt độ cao, vàng cũng không phản ứng với oxi, hidro, nitơ và cacbon. Vàng có hoá trị 1 và 3. Hợp chất vàng không bền vững, dễ dàng bị hoàn nguyên thành kim loại.

Thế điện cực của vàng trong dung dịch nước rất lớn:  $\varphi_{\text{O}_{\text{Au}}/\text{Au}^+} = 1,68\text{V}$  và  $\varphi_{\text{O}_{\text{Au}}/\text{Au}^{3+}} = 1,50\text{V}$ . Vì vậy, vàng không hoà tan trong các chất kiềm cũng như trong các axit nhưng có thể hoà tan trong hỗn hợp axit, thí dụ trong nước cường thủy:



và hoà tan trong dung dịch nước xianua khi sục oxi (không khí) hoặc có mặt chất oxi hoá khác:



Trong không khí, vàng không bị oxi hoá mà chỉ có một màng mỏng oxi hấp phụ được phát hiện bởi các phương pháp quang học đặc biệt. Vàng oxit  $\text{Au}_2\text{O}$  và  $\text{Au}_2\text{O}_3$  có thể thu được bằng cách nung các hidroxit tương ứng  $\text{AuOH}$  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.

Do có tính hấp dẫn về màu sắc và nhiều tính chất quý giá nêu trên (trơ, mềm, dẻo,...) nên vàng được dùng phổ biến làm đồ trang sức, mỹ nghệ và các chi tiết trong nhiều ngành công nghiệp như: Điện và Điện tử, Hàng không – Vũ trụ và các lĩnh vực 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. Vì vậy, vàng 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 như sau:

Trang sức và Mỹ nghệ: 40%

Dự trữ chống lạm phát: 30%

Công nghiệp và Y tế: 30%

– *Trang sức (Kim hoàn), Mỹ nghệ*

Do độ cứng của vàng thấp nên đa số các sản phẩm kim hoàn đều làm từ hợp kim cơ sở vàng. Dùng ở dạng hợp kim như vậy vừa bảo đảm thẩm mỹ, có tính chống ăn mòn hoá học cao, vừa có độ bền cơ học lớn. Chính vì vậy, khi chế tác các sản phẩm kim hoàn không nhất thiết phải trực tiếp từ vàng nguyên chất mà là các hợp kim vàng có thành phần xác định. Cụ thể trên thị trường thuộc lĩnh vực kim hoàn người ta phân ra nhiều loại vàng và dùng đơn vị 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 22K

Vàng loại 2 chứa 840 ‰Au là vàng 20K

Vàng loại 3 chứa 750 ‰Au là vàng 18K

Vàng loại 4 chứa 583 ‰Au là vàng 14K

Vàng loại 5 chứa 420 ‰Au là vàng 10K

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

Vàng đỏ là vàng có pha thêm đồng, vàng hồng là vàng có 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 hàm lượng đồng và bạc phải bằng nhau. Vàng xanh là vàng chứa bạc từ 25 – 40%Ag. Vàng trắng có thể chế tạo bằng cách pha thêm bạc, đồng, paladi với tỷ lệ bạc nhiều hơn so với đồng. Ngoài ra, vàng trắng còn là hợp kim của vàng với đồng, niken, kẽm.

Vật liệu dùng để hàn các phần của đồ trang sức có một vai trò quan trọng. Vật liệu này phải có tính chất cơ học và màu sắc gần với hợp kim vàng dùng làm đồ trang sức, và đặc biệt phải có nhiệt độ chảy thấp



hơn. Người ta thường dùng vật liệu hàn vàng có thành phần: 33,3 – 66,7%Au, 15 – 31%Ag, 15 – 28%Cu, 3,4 – 7,7%Zn.

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. Thường dùng trong trường hợp này là các lá vàng mỏng cỡ 0,1µm.

Để làm đẹp các công trình kiến trúc như chùa chiền, thánh đường, người ta cũng dùng vàng dát lên mái và tường. Thí 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 sản phẩm nghệ thuật và làm chất màu phủ lên đồ gốm, sứ.

– *Công nghiệp Điện và Điện tử*

+ *Chế tạo tiếp điểm điện*

Tiếp điểm làm bằng vàng chịu được nhiệt độ cao, có khả năng vận hành tốt và sử dụng lâu dài, công suất nhỏ và lực đóng bé. Tiếp điểm vàng thường có kích thước nhỏ bé ở dạng tấm hoặc lớp mạ điện.

So với các kim loại khác, vàng là kim loại tốt nhất để chế tạo tiếp điểm điện, vì nó hầu như không bị ăn mòn, không tạo màng bề mặt (do hiện tượng hấp phụ và xúc tác) cản trở 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 các tính chất ưu việt kể trên. Chính vì vậy, tiếp điểm điện bằng vàng thường dùng ở dạng hợp kim. Tất nhiên vì vàng hoặc hợp kim của nó đắt tiền nên tiếp điểm loại này chỉ dùng trong các trường hợp đặc biệt: tiếp điểm bằng hợp kim vàng bạc – platin (69%Au, 25%Ag, 6%Pt) dùng trong rơle điện thoại; hợp kim vàng – platin hoặc vàng – paladi thường dùng để chế tạo tiếp điểm của các thiết bị kiểm tra, đo lường và điều khiển từ xa, tiếp điểm của rơle chính xác, rơle thời gian, tiếp điểm nhấp nháy cũng như tiếp điểm dùng trong môi trường ăn mòn; tiếp điểm bằng hợp kim vàng – niken (95%Au, 5%Ni) có độ cứng và độ bền lớn được dùng trong môi trường hữu cơ để tạo màng

polime; tiếp điểm bằng hợp kim vàng – coban 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 khoảng 2 $\mu$ m.

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 có cho thêm bạc và gecmani. Đối với trường hợp này thường dùng molipden hoặc vonfram nối với silic vì chúng có cùng một tính chất nhiệt. Vật liệu hàn vừa nêu trên bảo đảm tính thấm ướt tốt tạo nên sự dính bám chắc 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 rơle 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 hoá cần có một hợp kim dẫn, được cố định chắc trên nền gốm hoặc thuỷ tinh. Trong trường hợp này nếu dùng bạc sẽ gặp khó khăn do lớp bạc dễ bị xê dịch bởi độ ẩm làm xuất hiện chênh lệch điện thế giữa hai vật dẫn gần nhau. Người ta dùng vàng hay bạch kim vì chúng không bị dịch chuyển trên mặt trơn nhẵn của nền sứ hoặc thuỷ tinh. Đó là vì vàng cũng như platin đều có thế điện cực lớn, không bị hoà tan anốt 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<sup>0</sup>C.

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

#### + *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, 45Pd, 10%Fe, có điện trở 1100Ω/cm. Ngoài ra còn dùng các hợp kim 10%Au, 10%Pt, 35%Pd, 14%Ag, 4%Cu, 1%Zn hoặc 72,5%Au, 8,5% (Pt + Ag), 14%Cu, 1%Zn.

#### + *Chế tạo cặp nhiệt*

Trong các thiết bị đo nhiệt độ cao (1000 – 3000<sup>0</sup>C) người ta dùng cặp nhiệt bằng hợp kim 14%Au, 55Pd, 25 – 30%Pt với hợp kim 3 – 5%Ir (hoặc W). Đối với nhiệt độ bé hơn 300<sup>0</sup>C thường dùng hợp kim vàng – coban – bạc. Để đo nhiệt độ rất thấp người ta dùng cặp nhiệt 98%Au, 2%Fe với 98%Au, 2%Mn.

#### + *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 8kg vàng). Đầu đạn tên lửa được phủ một lớp vàng mỏng 20 – 200 μm để chống ma sát và chịu được nhiệt độ cao. Trong con tàu 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 khác trong con tàu cũng được làm bằng vàng và hợp kim của nó.

#### + *Công nghiệp Hoá học*

Vàng được sử dụng để tráng mạ các ống thép dùng để vận chuyển các dung dịch có tính ăn mòn hoá học mạnh (ví dụ hỗn hợp các muối, axit flohidric).

Trong ngành hoá dầu, hợp kim vàng với 3%Pd hoặc vàng với 20%Pd được dùng làm chất xúc tác.

Trong Hoá lý, người ta dùng đồng vị phóng xạ của vàng để nghiên cứu các quá trình hấp thụ hoá học hay vật lý, để xác định độ hoà tan của các hợp chất hoá học.

Trong bình điện phân dòng bé  $\leq 1A$ , cực dương được làm bằng vàng.

#### + *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 với mục đích tăng độ bền 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 platin mà chỉ hợp kim hoá với bạc và kim loại màu nặng. Thành phần kim loại 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 còn 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 ( $Au^{198}$ ) để phát hiện và điều trị bệnh ung thư. Gần đây, ở một số nơi đang nghiên cứu điều chế thuốc chữa ung thư bằng các hợp chất có chứa vàng.

#### + *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,...

Trong ngành Vật lý hạt nhân, vàng được dùng để chiếu 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 huỷ chúng.

Các đĩa hát điện có độ chính xác cao được làm bằng đồng thau bọc một lớp vàng 2 - 5 $\mu$ m.

### • Bạc

Cũng gần giống như vàng, bạc có tính mềm dẻo, màu sắc đẹp - màu trắng, kết tinh ở dạng lập phương thể tâm với thông số mạng  $a = 4.0772\text{Å}$ . Bạc có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Trong số các kim loại, bạc có khả năng phản xạ tốt nhất.

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

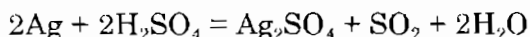
– Khối lượng nguyên tử	107,870
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	10.5
– Bán kính nguyên tử, Å <sup>0</sup>	1.44
– Bán kính ion, Å <sup>0</sup>	1,13 (Ag <sup>+</sup> )
– Nhiệt độ chảy, °C	960,5
– Nhiệt độ sôi, °C	2212
– Nhiệt chảy, cal/g	25.1
– Nhiệt bay hơi, cal/g	567
– Tỷ nhiệt, cal/g.°C	0.0565
– Độ dẫn điện 0 – 100°C, cal/cm.s.°C	0.998
– Điện trở suất (20°C), Ω.cm	1,59.10 <sup>-6</sup>
– Modul đàn hồi, kG/mm <sup>2</sup>	7648
– Độ giãn dài tương đối, %	60
– Độ cứng HB, kG/mm <sup>2</sup>	25
– Độ cứng Mooc	2.7

Về tính chất hoá học, bạc thường có hoá trị 1. Khi có tác động của ozon hoặc pesunfat bạc bị oxi hoá tới hoá trị 2. Bạc hoá trị 2 thường bền vững ở dạng phức chất. Ngoài ra, bạc cũng còn có hoá trị 3.

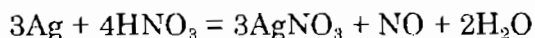
Bạc bền vững trong không khí. Ở nhiệt độ thường trong không khí ẩm, bạc hấp thụ oxy tạo thành màng oxit dày tới  $12\text{Å}$ . Khi tăng nhiệt độ màng càng dày thêm. Bạc có khả năng hấp thụ oxy, đặc biệt khi ở trạng thái nóng chảy. Vì vậy, khi làm nguội bạc lỏng, oxy thoát ra ở dạng bọt khí, làm cho bề mặt của thỏi bạc xù xì.

Bạc không trực tiếp phản ứng với hiđro, nitơ và cacbon ngay cả khi ở nhiệt độ cao, nhưng lại dễ dàng tác dụng với lưu huỳnh tạo thành  $\text{Ag}_2\text{S}$  có màu đen. Chính vì vậy, khi để lâu trong không khí, bạc bị xỉn dần, do tạo thành màng mỏng  $\text{Ag}_2\text{S}$ , dưới tác động của  $\text{H}_2\text{S}$  có ít trong không khí. Với halogen, bạc phản ứng chậm.

Bạc không hoà tan trong axit clohidric và axit sunfuric loãng. Axit sunfuric đậm đặc tác dụng với bạc tạo thành bạc sunfat và hơi  $\text{SO}_2$ :



Axit nitric đậm đặc và loãng đều hoà tan bạc, tạo thành bạc nitrat:



Axit hữu cơ và các chất kiềm không tác dụng với bạc. Khác với vàng, bạc không hoà tan trong nước cường thủy do tạo thành màng  $\text{AgCl}$  ngăn trở.

Thế điện cực của bạc khá lớn,  $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0,79\text{V}$ , vì vậy, dễ dàng điện phân bạc trong dung dịch nước.

Do có khả năng chống ăn mòn cao, màu sắc đẹp, độ dẫn điện và dẫn nhiệt lớn, có tính khử trùng và phản xạ tia sáng tốt nên bạc được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác như: Đúc tiền, Kim hoàn và Mỹ nghệ, Công nghiệp Hoá học, Điện và Điện tử, Phim ảnh, Y tế.

Về đúc tiền, ở các cơ sở thuộc Ngân hàng Nhà nước người ta dùng bạc để chế tạo tiền lẻ kim loại. Trong ngành Kim hoàn và Mỹ nghệ, bạc được dùng để làm đồ trang sức, vật trang trí và thờ cúng cũng như các tác phẩm nghệ thuật.

Trong Công nghiệp Hoá học, người ta dùng bạc để làm chất xúc tác, thí dụ hiđro hoá axetylen. Ở các phòng thí nghiệm hoá học thường dùng các chén bạc để nấu chảy các chất kiềm.

Bạc được sử dụng nhiều trong Công nghiệp Điện và Điện tử, chủ yếu dưới dạng hợp kim. Hợp kim bạc với paladi tạo thành hàng loạt dung dịch rắn liên tục, rất mềm dẻo và có khả năng chống oxi hoá cao, thường dùng để chế tạo tiếp điểm điện. Hợp kim bạc với đồng có cho thêm một ít kẽm, cadimi, niken, thiếc dùng làm vật liệu hàn cứng.

Liên quan với đặc tính phản xạ ánh sáng tốt, một lượng lớn bạc được dùng trong tráng gương. Trong ngành Điện ảnh và các cơ sở chụp ảnh luôn luôn phải dùng đến bạc.

Về Y tế, ngoài hợp kim hàn răng (30%Ag, 52%Pt cùng một ít thiếc, đồng và kẽm), bạc dạng vụn thường dùng trong ngành Vệ sinh dịch tễ để khử trùng trong nước. Cụ thể là khi tiếp xúc với nước, một lượng rất nhỏ bạc chuyển vào ở dạng ion có khả năng diệt khuẩn.

#### • Platin và nhóm platin

Platin và nhóm platin có tính chất gần giống nhau, vì vậy phân tách chúng rất khó khăn. Nói chung, chúng là các kim loại trơ, rất bền vững hoá học. Trong số chúng, platin và paladi được biết và sử dụng tương đối nhiều hơn.

Platin có màu trắng ánh, dễ rèn. Kim loại này rất bền vững trong không khí ngay cả khi nung đỏ. Platin không hoà tan trong axit riêng biệt mà chỉ có thể hoà tan trong nước cường thuỷ tạo thành  $H_2[PtCl_6]$ , nhưng khó hơn nhiều so với vàng.

Trong đa số hợp chất của mình, platin có hoá trị 2 và 4. Các hợp chất hoá trị 4 có ý nghĩa quan trọng hơn. Ở trạng thái này hoặc trạng thái khác platin có khả năng tạo thành phức chất.

Paladi có màu trắng bạc và là kim loại nhẹ nhất và mềm dẻo nhất trong nhóm platin. Nó có khả năng hấp thu một số lượng lớn hidro. Khi đó paladi vẫn giữ nguyên dạng kim loại, nhưng thể tích tăng đáng kể, vì vậy trở nên giòn. So với các kim loại nhóm platin, paladi có hoạt tính. Nó kết hợp được với oxi tạo thành PdO khi nung đỏ, và có thể hoà tan trong axit nitric, axit sunfuric đậm đặc và nóng cũng như trong nước cường thuỷ.

Cũng như platin, paladi có hoá trị 2 và 4. Đa số muối của paladi có thể hoà tan trong nước và dễ bị thủy phân.

Một số tính chất vật lý cơ bản của platin, paladi cùng các kim loại thuộc nhóm được trình bày ở bảng 1.1.

**Bảng 1.1. Một số tính chất của nhóm platin**

	Ru	Ph	Pd	Os	In	Pt
Bán kính nguyên tử	0,134	0,134	0,137	0,135	0,135	0,138
Bán kính ion	0,085	-	0,088	-	-	0,090
Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	12,4	12,4	12,0	22,5	22,4	21,5
Nhiệt độ chảy, °C	2250	1960	1554	3030	2450	1769
Nhiệt độ sôi, °C	4200	3700	2940	5000	4400	3800

Việc sử dụng platin và nhóm platin trong công nghiệp dựa vào tính xúc tác đặc biệt, tính bền vững và nhiệt độ chảy cao.

Trong Công nghiệp Hoá học, platin và nhóm platin được dùng làm chất xúc tác để chế tạo các sản phẩm hoá học và dược phẩm.

Trong Công nghiệp Hoá dầu, platin, platin - iridi được dùng làm chất xúc tác của phương pháp tái hợp trong việc nâng cao tỷ lệ octan của gazolin, cũng như của các phương pháp sản xuất benzen, toluen,...

Kim loại platin và nhóm platin được sử dụng nhiều trong ngành Điện và Điện tử để sản xuất các linh kiện và các sản phẩm như: ống điện tử, mạch in, bugi, role, bộ điều hoà điện áp, điện trở,...

Để chế tạo các dụng cụ trang bị cho các phòng thí nghiệm và các thiết bị làm việc ở môi trường ăn mòn cao, người ta sử dụng khá rộng rãi platin và nhóm platin.

Trong ngành Thủy tinh, Gốm sứ, thường dùng vật liệu cơ sở platin làm lớp lót của bình nấu kính quang học, do tính chịu nhiệt, chống ăn mòn và không đưa tạp chất vào sản phẩm. Ngoài ra, người ta còn dùng hợp kim Pt – Rh để trang hoàng các loại ấm, chén, bát, đĩa loại hảo hạng.



Là kim loại phụ thêm cho vàng trong hợp kim răng, platin và nhóm platin làm tăng độ cứng và hoàn thiện về màu sắc và cấu trúc của răng nhân tạo.

Kim loại platin và nhóm platin được dùng trong ngành Kim hoàn do quý hiếm, độ cứng cao và cho màu sắc đặc biệt, ví dụ paladi là một cấu tử trong hợp kim vàng trắng.

Kim loại platin và nhóm platin còn đóng vai trò đáng kể trong các lĩnh vực sản xuất khác như dùng platin dạng lưới trong dây chuyền sản xuất sợi tổng hợp tơ nhân tạo. Vật liệu chứa platin còn là vật liệu cơ sở của hợp kim hàn ống của các máy móc, thiết bị.

#### • Liti

Liti có màu trắng bạc và có tính mềm dẻo, nó là kim loại nhẹ nhất trong số các kim loại.

Liti kết tinh ở dạng lập phương thể tâm, với thông số mạng  $a = 3,5023\text{Å}$ .

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

– Khối lượng nguyên tử	6,939
– Mật độ, $\text{g/cm}^3$	0,531
– Bán kính nguyên tử	1,57
– Bán kính ion, $\text{Å}^0$	0,68
– Nhiệt độ chảy, $^{\circ}\text{C}$	719,0
– Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	1370
– Nhiệt chảy, $\text{cal/g}$	103,2
– Nhiệt bay hơi, $\text{cal/g}$	4680
– Tỷ nhiệt (0 – $100^{\circ}\text{C}$ ), $\text{cal/g}^{\circ}\text{C}$	0,784 – 0,90
– Độ dẫn nhiệt (0 – $100^{\circ}\text{C}$ ), $\text{cal/cm.s}^{\circ}\text{C}$	0,17
– Điện trở suất, $\Omega.\text{cm}.10^{-6}$	
Ở $0^{\circ}\text{C}$	8,55
Ở $100^{\circ}\text{C}$	12,7
Ở $230^{\circ}\text{C}$	45,25

- Thế điện cực (20°C), V	-3,02
- Công thoát điện tử, ev	2,34 – 2,46
- Giới hạn bền, kG/mm <sup>2</sup>	11,8 (kéo dài 50 – 70%)
- Độ cứng Mooc	0,6

Về tính chất hoá học, liti ít hoạt tính nhất so với các kim loại kiềm khác. Trong không khí khô ở nhiệt độ thường, liti phản ứng rất chậm với oxi và nitơ, tạo thành màng oxi và nitrit. Phản ứng này được tăng cường khi có hơi ẩm. Khi nung trong oxi (khoảng 200°C) liti chảy thành ngọn lửa xanh da trời và tạo thành oxit. Liti phân hoá nước mạnh làm thoát hidro và tạo ra dung dịch hidroxit. Với hidro, ở 500 – 600°C, liti tạo nên hidrit LiH. Với nitơ, khi nhiệt độ cao hơn 250°C, liti phản ứng nhanh tạo thành Li<sub>3</sub>N. Fluo, clo, brom phản ứng với liti khi nguội, còn iốt – khi nung nóng, tạo thành các halogenua. Với lưu huỳnh, cacbon và silic liti phản ứng với chúng khi nung tạo thành Li<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>C<sub>2</sub> và Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>. Khí cacbonic phản ứng mạnh với liti ở nhiệt độ thường, tạo thành liticacbonat.

Các axit clohidric, nitric và sunfuric loãng phản ứng mãnh liệt với liti làm thoát hiđrô. Axit sunfuric đặc tác động chậm với kim loại này.

Đa phần kim loại và hợp kim bị ăn mòn trong liti lỏng. Trong số các thép chỉ có thép crôm là bền vững nhất. Niken kim loại và hợp kim niconen (11 – 15%Cr, 70%Ni, 10%Fe) bền vững trong liti lỏng tới 225°C, nhưng trên 600°C thì bị phân huỷ. Niobi, tantan và molipđen rất bền vững trong liti lỏng tới 1000°C. Trong khi đó titan và ziriconi kém hơn. Thạch anh, thủy tinh và sứ hoà tan nhanh trong liti ở nhiệt độ trên 200°C.

Ngày nay, liti được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực kỹ thuật: Hạt nhân, Điện, Luyện kim, Phản lực và tên lửa, Công nghiệp Silicat và Hoá học, Vật liệu bôi trơn, Nông nghiệp,...

Liti được sử dụng trong lĩnh vực này để sản xuất đồng vị hidro nặng – tritium, thu được bằng cách bắn phá đồng vị Li<sup>6</sup> bằng neutron (<sup>6</sup>Li + <sup>0</sup><sub>1</sub>n = <sup>4</sup><sub>2</sub>He + <sup>3</sup><sub>1</sub>H). Quá trình tổng hợp nhiệt hạt nhân dựa trên các

phản ứng tiến hành ở nhiệt độ  $10^8 - 10^{10}$ K. Các ứng dụng khác trong Kỹ thuật hạt nhân như: dùng liti hidrit  $Li^6H$  để chắn neutron nhanh trong lò phản ứng hạt nhân, các hợp chất liti (hidrit, oxit,...) dùng làm vật liệu bảo vệ trong lò phản ứng hạt nhân, hợp kim liti với các kim loại kiềm khác dùng làm chất mang nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân.

#### *– Kỹ thuật điện*

Về lĩnh vực này, người ta dùng liti ở dạng hidrôxit (cùng với KOH hoặc NaOH) làm chất điện phân của acquy kiềm sắt – niken và cadimi – niken. Việc cho thêm LiOH làm tăng dung lượng của acquy lên 12%, điện trở suất lên 21%, và thời gian sử dụng lên 2 – 3 lần.

#### *– Luyện kim*

Do ái lực lớn đối với oxi, hidro, lưu huỳnh, nitơ và fospho nên liti được sử dụng rộng rãi trong Luyện kim để tinh luyện, khử khí, biến tính gang, kim loại màu và hợp kim cơ sở nhôm, mage, đồng, niken. Đối với mục đích này, người ta dùng hợp kim trung gian chứa từ 2 – 10% Li và hợp kim với canxi (50 – 70%Ca).

Muối liti (clorua, fluorua) được dùng làm chất điện phân để luyện các kim loại nhẹ và hiếm. Cho thêm liti cacbonat vào dung dịch điện phân nhôm làm tăng hiệu suất dòng điện 7 – 10% và giảm được 25 – 50% việc bay hơi của muối fluorua.

Halogenua liti là thành phần của chất trợ dung khi hàn các chi tiết từ các hợp kim nhôm và hợp kim mage.

#### *– Kỹ thuật hàng không, phản lực và tên lửa*

Trong các lĩnh vực này, người ta dùng liti làm chất bôi trơn dưới dạng muối cùng với các axit béo. Chất bôi trơn này có thể làm việc trong vùng nhiệt độ từ  $60 - 150^{\circ}C$ , có độ nhớt lớn và không hoà tan trong nước. Liti và hidrit của nó được đưa vào thành phần nhiên liệu dùng trong động cơ phản lực.

#### *– Công nghiệp Gốm sứ và Thủy tinh*

Công nghiệp Silicat có nhu cầu rất lớn đối với hợp chất của liti. Cacbonat, titanat và ziriconat liti cũng như các tinh quặng liti được cho vào vật liệu gốm sứ để sản xuất các loại gốm sứ có độ bền lớn và tính

chịu nhiệt cao. Hợp chất liti cho vào thành phần của thủy tinh dùng trong Kỹ thuật truyền hình, radiô, kính nhạy ánh sáng, kính cho tia cực tím đi qua và hấp thụ tia hồng ngoại. Thủy tinh chứa liti borat dùng trong thiết bị tia X. Vật liệu thủy tinh thể “sứ chịu nhiệt” chứa 5,5 – 15%LiO<sub>2</sub>, 2 – 25%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60 – 85%SiO<sub>2</sub> có ý nghĩa rất quan trọng. Đó là vật liệu bền và chịu nhiệt cao, với nhiệt độ biến mềm là 1350<sup>0</sup>C.

– Các lĩnh vực khác

Trong Công nghiệp Hoá học, liti và hợp chất của nó (hidrit, alumohidrit) dùng để tổng hợp các chất hữu cơ, làm chất xúc tác trong sản xuất chất dẻo. Hợp chất của liti cũng dùng trong kỹ thuật làm sạch khí (ngưng tụ không khí), trong sản xuất dược phẩm, trong công nghiệp dệt, thực phẩm và nông nghiệp.

• Berili

Berili có màu xám sáng, là kim loại nhẹ nhất trong số các kim loại kết cấu. Berili kết tinh ở dạng lục giác ( $\alpha$ .Be) và chuyển sang dạng lập phương ( $\beta$ .Be) khoảng trên 1250 – 1260<sup>0</sup>C (gần với nhiệt độ chảy). Một số tính chất vật lý và cơ học của berili như sau:

– Khối lượng nguyên tử	9,013
– Bán kính ion, Be <sup>2+</sup> , Å <sup>0</sup>	0,34
– Mật độ (25 <sup>0</sup> C), g/cm <sup>3</sup>	1,847
– Thông số mạng ( $\alpha$ . Be)	2,2854
– Nhiệt độ chảy, <sup>0</sup> C	1285
– Nhiệt độ sôi, <sup>0</sup> C	2970
– Nhiệt chảy, cal/g	250 – 275
– Nhiệt bay hơi, cal/g	593
– Tỷ nhiệt ở 100 <sup>0</sup> C, cal/g, <sup>0</sup> C	0,481
– Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s. <sup>0</sup> C	
Ở 0 <sup>0</sup> C	0,355 – 0,360
Ở 600 <sup>0</sup> C	0,21 – 0,24
– Hệ số mở rộng (25 – 1000 <sup>0</sup> C)	18,77.10 <sup>-6</sup>

– Điện trở suất, $\Omega \cdot \text{cm} \cdot 10^6$	
$0^\circ\text{C}$	4,0
$100^\circ\text{C}$	6,5
$500^\circ\text{C}$	18,0
$800^\circ\text{C}$	31,0
– Công thoát điện tử, eV	3,92
– Tiết diện bắt nơtron, barn/ngt	0,0090
– Modul đàn hồi, $\text{kG/cm}^2$	30.000
– Độ cứng HB, $\text{kG/mm}^2$	100 – 150

Về tính chất hoá học, berili chỉ bị oxi hoá trong không khí khô khi nhiệt độ tới  $600^\circ\text{C}$  với việc tạo thành màng bảo vệ. Khi có mặt của hơi nước khả năng bảo vệ của màng oxit bị giảm. Ở nhiệt độ khoảng  $900 - 1000^\circ\text{C}$  berili bị oxi hoá mạnh. Nitơ phản ứng với berili ở nhiệt độ trên  $650 - 700^\circ\text{C}$  tạo thành nitrit  $\text{Be}_3\text{N}_2$ . Tuy nhiên phản ứng này tiến hành chậm ngay cả khi đạt tới  $1100^\circ\text{C}$ . Quá trình nitrua hoá xảy ra nhanh hơn khi có tác động của amoniac. Hidro không phản ứng với berili cho đến nhiệt độ chảy của kim loại này.

Trong môi trường khí  $\text{CO}_2$  khô ở nhiệt độ  $500 - 600^\circ\text{C}$  berili bị ăn mòn ở mức độ thấp do tạo thành màng bảo vệ oxit. Nếu có hơi ẩm thì sự ăn mòn đó tăng lên. Berili phản ứng với  $\text{CO}_2$  tạo thành  $\text{CO}$ ,  $\text{BeO}$  và cacbit  $\text{Be}_2\text{C}$ .

Halogen phản ứng mạnh với berili. Fluo tác động với berili bột ngay ở nhiệt độ thường, còn clo, brom và iốt thì cần phải nung tới  $300 - 500^\circ\text{C}$ .

Berili bị ăn mòn ở trong nước, nhưng phụ thuộc rất nhiều vào độ sạch của nó và của nước. Nếu berili có độ sạch cao và nước sạch thì khả năng chống ăn mòn được bảo đảm tới nhiệt độ  $100^\circ\text{C}$ , do tạo thành màng bảo vệ berili hidroxit.

Đối với các axit, berili bị hoà tan trong  $\text{HCl}$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ở bất kỳ nồng độ nào, nhưng chỉ hoà tan chậm trong  $\text{HNO}_3$  loãng. Tuy nhiên, nếu nung nóng thì berili hoà tan trong  $\text{HNO}_3$  với bất kỳ nồng độ nào.

Trong dung dịch kiềm, berili bị hoà tan tạo thành dung dịch berilat. Trong dung dịch amoniac berili không phản ứng.

Ở nhiệt độ tới 500 – 700°C berili bền vững khi tiếp xúc với một số kim loại và hợp kim lỏng dùng làm vật mang nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân (Bi, hợp kim Bi – Pb, Bi – Pb – Sn, Na, K, hợp kim Na – K và Pb).

Berili lỏng phản ứng mạnh với cacbon tạo thành cacbit và phản ứng với các oxit chịu nhiệt và bền nhiệt như MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, ZrO<sub>2</sub> do ái lực lớn của berili đối với oxi.

Các lĩnh vực sử dụng berili bao gồm: Kỹ thuật hạt nhân, Kỹ thuật hàng không và tên lửa. Sản xuất hợp kim và vật liệu chịu lửa.

#### *– Kỹ thuật hạt nhân*

Do có tiết diện bắt neutron bé và tiết diện ngang phản xạ neutron lớn, nên berili cũng như oxit và cacbit của nó được sử dụng với tính cách chất làm chậm và phản xạ neutron trong thiết bị năng lượng hạt nhân. Mật độ của berili bé làm cho nó có ưu việt đặc biệt khi được sử dụng trong lò phản ứng hạt nhân của tàu thuỷ, tàu ngầm và máy bay.

Đối với lĩnh vực này, berili còn được dùng để chế tạo nguồn neutron (berili phát ra neutron khi chiếu tia  $\alpha$ )

#### *– Kỹ thuật hàng không và tên lửa*

Do kết hợp được các đặc tính nhẹ, nhiệt độ chảy cao và modun đàn hồi lớn nên berili trở thành vật liệu kết cấu trong Kỹ thuật hàng không và tên lửa. Thí dụ dùng để chế tạo vỏ bọc của đầu chóp máy bay siêu âm và đầu tên lửa.

Độ bền lớn trong điều kiện nhẹ và hệ số nở rộng thấp tạo khả năng thuận lợi cho việc sử dụng berili trong các chi tiết kết cấu của thiết bị chính xác, như dùng để chế tạo hệ thống treo cơ cấu con quay trong các thiết bị điều khiển tên lửa và vệ tinh nhân tạo.

#### *– Sản xuất hợp kim*

Hợp kim cơ sở đồng có pha thêm berili, tức là đồng thanh berili, chứa 0,5 – 2,0%Be là hợp kim có ý nghĩa quan trọng nhất. Hợp kim này có khả năng biến cứng phân tán làm tăng mạnh cơ tính so với đồng (độ cứng đạt tới 400kG/mm<sup>2</sup>, độ chống đứt gãy 120 – 130kG/mm<sup>2</sup>, độ bền

mỗi khi uốn 30 – 32 kG/mm<sup>2</sup> và khi xoắn 17 – 19 kG/mm). Từ đồng thanh berili, người ta chế tạo các chi tiết trong máy móc dụng cụ như: lò xo, van, đế. Đồng thanh berili có đặc tính không làm bắn tia lửa khi va chạm, vì vậy người ta thường dùng nó để chế tạo các dụng cụ như đục, búa,... làm việc trong điều kiện dễ cháy, nổ.

Cho berili thêm vào các hợp kim niken, hợp kim niken – sắt, hợp kim niken – sắt – crôm cũng làm tăng tính bền cứng phân tán giống như đối với đồng.

Đối với các hợp kim magie, hợp kim nhôm, cho thêm berili sẽ làm tăng độ bền nóng và khả năng chống oxi hoá.

#### – Sản xuất vật liệu chịu lửa

Berili oxit là một trong những vật liệu chịu lửa tốt nhất. Cùng với nhiệt độ chảy cao, berili có đặc tính chịu va chạm nhiệt lớn (bền nhiệt) độ dẫn nhiệt cao, điện trở lớn, bền vững hoá học đối với tác động của các kim loại nóng chảy. Vì vậy, từ berili oxit người ta chế tạo các chén nung, ống nung, lát lò cảm ứng không lõi,...

Có thể dùng berili oxit để sơn vỏ tên lửa, sơn này sẽ bay hơi khi tên lửa bay qua khí quyển đậm đặc làm giảm nhiệt độ của vỏ tên lửa.

#### • Vonfram

Vonfram có vẻ ngoài giống như thép, kết tinh ở dạng lập phương thể tâm, với thông số mạng  $a = 3,1652\text{Å}$ . Vonfram có những tính chất đặc biệt như: nhiệt độ chảy cao nhất so với các nguyên tố, trừ cacbon, nhiệt độ sôi rất cao, tốc độ bay hơi bé ở nhiệt độ cao, hệ số nở rộng bé, điện trở suất lớn gấp đôi so với đồng.

Vonfram nguội không thể gia công cơ học được. Nó chỉ có thể rèn, cán, kéo sợi khi nung. Tính chất cơ học của nó phụ thuộc nhiều vào điều kiện gia công trước đó.

Một số tính chất cơ lý của vonfram được trình bày sau đây:

– Khối lượng nguyên tử	183,85
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	19,35
– Nhiệt độ chảy, °C	3395 ± 15

– Nhiệt độ sôi, °C	5900
– Nhiệt chảy, cal/g	61
– Nhiệt bay hơi, cal/g	1183
– Tỷ nhiệt, cal/g.°C ở các nhiệt độ, °C	
18	0,031
1000	0,0365
1400	0,043
2100	0,048
– Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s.°C ở các nhiệt độ, °C	
20	0,31
827	0,28
1727	0,24
– Hệ số nở dài (0 – 500°C)	$4,98 \cdot 10^{-6}$
– Điện trở suất, $\Omega \cdot \text{cm} \cdot 10^6$ ở các nhiệt độ, °C	
20	5,5
300	27,14
1200	40,0
2000	66,0
2430	81,1
3030	103,3
– Công thoát điện tử, ev	4,55
– Tiết diện bắt nơtron, barn	19,2
– Độ cứng HB, kG/mm <sup>2</sup>	
Thổi nung kết	200 – 230
Thổi rèn	350 – 400



– Giới hạn bền khi kéo, kG/mm <sup>2</sup>	
Thỏi nung kết	13
Thỏi rèn	35 – 150
Dây không ủ	180 – 415
Dây ủ	110
– Modul đàn hồi (dây), kG/mm <sup>2</sup>	
	35000 – 38000

Tính chất hoá học: Vonfram bền vững trong không khí. Nó bắt đầu bị oxi hoá ở 400 – 500°C (trên bề mặt xuất hiện màu lấp lánh) và khi nhiệt độ cao hơn thì bị oxi hoá mạnh tới WO<sub>3</sub> có màu vàng.

Vonfram không phản ứng với hidro cho tới nhiệt độ chảy. Với nitơ, vonfram tạo thành nitrit WN<sub>2</sub> chỉ khi nhiệt độ trên 2000°C.

Hơi nước oxi hoá mạnh vonfram khi 600 – 700°C tạo thành WO<sub>3</sub> và WO<sub>2</sub> và thoát hidro.

Cacbon rắn và các khí CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> phản ứng với vonfram ở 800 – 1000°C tạo thành cacbit WC, W<sub>2</sub>C.

Ở nhiệt độ thường, vonfram bền vững trong các axit: HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HF và nước cường thuỷ với bất kỳ nồng độ nào. Khi nung tới 80 – 100°C vonfram bền vững trong HF, phản ứng yếu với HCl và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và tác động tương đối rõ rệt hơn với HNO<sub>3</sub> và nước cường thuỷ. Trong hỗn hợp HF và HNO<sub>3</sub> và cũng như H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, vonfram bị hoà tan.

Dung dịch kiềm nguội không phản ứng với vonfram nhưng trong kiềm lỏng có sục không khí thì vonfram bị oxi hoá tạo thành vonframát. Khi có mặt các chất oxi hoá (NaNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, PbO<sub>2</sub>) thì sự oxi hoá tiến hành mãnh liệt.

Vonfram được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật hiện đại ở dạng kim loại nguyên chất và ở dạng hợp kim. Trong số các hợp kim, quan trọng nhất là: thép hợp kim, hợp kim cứng cơ sở cacbit vonfram, hợp kim chống mòn và bền nóng. Vonfram cũng còn được sử dụng ở dạng hợp chất hoá học.

#### – Thép hợp kim

Một lượng đáng kể tinh quặng vonfram được dùng để sản xuất thép hợp kim đặc biệt.

Trước tiên phải kể đến thép cắt nhanh. Trong thép này chứa 8 – 20%W, 2 – 7%Cr, 0 – 2.5%V, 1 – 5%Co, 0,5 – 1%C. Đặc tính của thép cắt nhanh là có khả năng tự tôi trong không khí và nhiệt độ ram hoá bên cao (700 – 800°C), nhờ đó, nó giữ được độ cứng cao và độ chống mài mòn tới 600 – 650°C.

Ngoài thép cắt nhanh, người ta còn sử dụng nhiều loại thép vonfram khác. Các mác thép chứa 1 – 6%W và 0,4 – 2%Cr dùng để chế tạo các dụng cụ: lưỡi cưa, dao phay, khuôn kéo kim loại, khuôn dập, các chi tiết của thiết bị khí nén.

Vonfram còn được cho vào thành phần của thép từ tính. Người ta chia ra thép vonfram từ tính và thép vonfram – coban từ tính. Loại thứ nhất chứa 5 – 6%W và 0,6 – 0,7%C. Loại thứ hai có chứa 5 – 9%W, 30 – 40%Co. Các loại thép này có đặc tính cường độ nhiều từ cao và có lực kháng từ.

#### *– Hợp kim cứng cơ sở cacbit vonfram*

Cacbit vonfram WC có độ cứng và độ chống mòn rất cao, đồng thời rất khó chảy. Trên cơ sở WC những hợp kim cứng công cụ được chế tạo.

Trong thành phần của các hợp kim này chứa 85 – 95%WC, 5 – 10%Co. Coban dùng làm chất dính, bảo đảm cho hợp kim có độ bền cần thiết. Một số hợp kim có khả năng ưu việt để gia công thép, ngoài cacbit vonfram còn chứa cacbit titan, cacbit tantali và cacbit niobi. Tất cả các hợp kim này đều được chế tạo bằng phương pháp luyện kim bột. Hợp kim cứng giữ được độ cứng và độ chống mòn cao khi nung tới 1000 – 1100°C. Điều này cho phép tăng mạnh tốc độ cắt (tới 150 – 250m/phút và cao hơn) vượt xa năng suất cắt trước đây khi dùng các thép công cụ tốt nhất. Từ hợp kim cứng, người ta chế tạo các chi tiết làm việc của các thiết bị cắt, khoan thăm dò và khuôn kéo dây kim loại.

Ngoài những hợp kim cứng đặc biệt có dùng chất dính coban, niken, trong một số mục đích không yêu cầu độ bền cao của hợp kim mà chỉ cần độ cứng và độ chống mài mòn thì người ta dùng cacbit vonfram đúc.

### *– Hợp kim chịu nóng và chống mòn*

Với đặc tính có nhiệt độ chảy cao nhất, vonfram được đưa vào thành phần của hàng loạt hợp kim chịu nóng.

Vonfram cùng với coban và crôm tạo thành hợp kim chịu nóng và chống mài mòn, gọi là hợp kim stelit, có thành phần %: 3 – 15W, 25 – 35Cr, 45 – 65Co, 0,5 – 2,75C. Hợp kim loại này dùng chủ yếu làm lớp bọc bên ngoài của các chi tiết máy bị bào mòn mạnh như van của động cơ máy bay, phần làm việc của đầu cắt nóng, cánh tuyết bin, máy xúc.

Gần đây, người ta bắt đầu dùng hợp kim vonfram với các kim loại khó chảy khác (tantali, niobi, molipđen, reni) làm vật liệu chịu nóng trong Kỹ thuật hàng không và tên lửa, cũng như các lĩnh vực khác yêu cầu độ bền nóng cao.

### *– Hợp kim tiếp điểm và hợp kim bảo vệ tia phóng xạ*

Hợp kim vonfram với đồng (10 – 40%Cu) và vonfram với bạc kết hợp được khả năng dẫn điện và dẫn nhiệt cao của bạc và đồng với tính chống mòn của vonfram. Do vậy, các hợp kim này dùng làm vật liệu tiếp điểm rất hiệu quả. Người ta dùng chúng để chế tạo các phần làm việc của cầu dao, tiếp điểm điện và điện cực để hàn điểm,...

Hợp kim W – Ni – Cu (85 – 90%W, 3 – 10%Ni, 25%Cu) có mật độ lớn được sử dụng trong trị liệu bảo vệ khỏi tia  $\gamma$  cũng như để chế tạo các hộp bảo quản chất đồng vị phóng xạ.

### *– Vonfram kim loại*

Vonfram kim loại ở dạng dây, băng và các chi tiết rèn khác được dùng để chế tạo đèn điện, dùng trong lĩnh vực Điện tử và Kỹ thuật rơnghen. Vonfram chính là vật liệu tốt nhất để làm dây tóc bóng đèn, dây tóc này có khả năng làm việc ở nhiệt độ cao (2200 – 2500°C) bảo đảm phát ra tia sáng có cường độ lớn, đồng thời tốc độ bay hơi rất bé, nên thời gian sử dụng được lâu. Dây vonfram dùng để chế tạo các catôt dây tóc thẳng và lưới của đèn điện tử, catôt của chỉnh lưu cao thế, vật nung dạng nung gián tiếp catôt của các thiết bị điện tử khác nhau. Từ kim loại này, người ta còn dùng để chế tạo đối catôt và catôt của các ống rơnghen và ống phóng điện qua khí, cũng như tiếp điểm của các thiết bị điện tử và điện cực của mỏ hàn hidro nguyên tử. Dây vonfram dạng lò

xo dùng làm dây nung của các lò nhiệt độ cao (tới khoảng 3000°C). Dây nung vonfram này làm việc trong điều kiện môi trường hidro, khí trơ hoặc chân không.

– Hợp chất hoá học của vonfram

Natri vonframat dùng để sản xuất một số loại sơn, bột màu cũng như dùng trong công nghiệp dệt để làm tăng trọng của vải và cùng với hỗn hợp sunfat và fosfat amon để chế tạo vải bền nhiệt và bền trong nước.

Axit vonframic dùng làm chất tẩy rửa và thuốc nhuộm trong Công nghiệp Dệt và làm chất xúc tác để thu được xăng cao octan trong Công nghiệp Hoá học.

Vonfram sunfua ( $WS_2$ ) dùng làm chất bôi trơn cứng và làm chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ, như để thu được xăng tổng hợp.

• **Molipden**

Về các tính chất cơ lý và hoá học molipden gần giống với vonfram. Dưới đây là một số tính chất vật lý và cơ học:

– Khối lượng nguyên tử	95,95
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	10,2
– Nhiệt độ chảy, °C	2620 ± 10
– Nhiệt độ sôi, °C	~ 4800
– Nhiệt chảy, cal/g	50
– Nhiệt bay hơi, cal/g	1620
– Tỷ nhiệt (20 – 100°C), cal/g.°C	0,065
– Độ dẫn nhiệt (ở 20°C), cal/cm.s.°C	0,35
– Hệ số nở rộng (25 – 700°C)	5,8 – 6,2.10 <sup>-6</sup>
– Điện trở suất, Ω.cm.10 <sup>6</sup> ở các nhiệt độ, °C	
20	5,17
730	23,9
1330	41,1
1730	53,1
– Công thoát điện tử, ev	4,37

– Tiết diện bắt neutron, barn	2,6
– Độ cứng HB, kG/mm <sup>2</sup>	
Thỏi thiên kết	150 – 160
Lá dày 2mm	240 – 250
Dây ủ	140 – 185
– Giới hạn bền khi kéo đối với dây, kG/mm <sup>2</sup>	
Không ủ (phụ thuộc vào đường kính)	140 – 260
Ủ (kéo dài 20 – 25%)	80 – 120
– Modun đàn hồi đối với dây, kG/mm <sup>2</sup>	28.500 – 30.000

Molipden có màu sắc giống như thép, kết tinh ở dạng lập phương thể tâm, với thông số mạng  $a = 3,14\text{Å}$ . Nó thuộc loại kim loại khó chảy và có nhiệt độ sôi cao. Molipden có độ dẫn điện khá lớn (bé hơn đồng song lớn hơn sắt và niken) và có hệ số nở rộng tương đối bé (khoảng 30% hệ số nở rộng của đồng). Độ cứng và giới hạn bền của molipden thấp hơn so với vonfram, nó dễ gia công áp lực, tính chất cơ học của molipden phụ thuộc vào độ sạch và chế độ gia công cơ, nhiệt.

Một tính chất vật lý quan trọng của molipden là tiết diện bắt neutron nhiệt bé (khoảng 7 lần, bé hơn so với vonfram), tạo cho nó có khả năng sử dụng làm vật liệu kết cấu của lò phản ứng hạt nhân.

Về tính chất hoá học, molipden bền vững trong không khí ở nhiệt độ thường và bị oxi hoá khi 400°C. Trên 600°C nó bị oxi hoá nhanh tạo thành MoO<sub>3</sub>.

Với hidro, molipden không có phản ứng cho đến nhiệt độ chảy. Nhưng khi nung nó trong hidro xảy ra hiện tượng hấp thụ khí tạo nên dung dịch đặc. Ở 1000°C độ hoà tan của hidro là 0,5cm<sup>3</sup> trong 100g kim loại molipden.

Với nitơ, molipden phản ứng ở nhiệt độ cao hơn 1500°C với việc tạo thành nitrit. Khi áp suất nitơ thấp (~0,01mmHg) phản ứng không xảy ra cho tới 2400°C.

Cacbon rắn, hidro cacbon, cacbon oxit ở nhiệt độ 1100 – 1200°C phản ứng với molipden tạo thành cacbit Mo<sub>2</sub>C.

Fluor tác động với molipđen ở nhiệt độ thường, còn clo thì cao hơn  $250^{\circ}\text{C}$  tạo thành các halogenua bay hơi  $\text{MoF}_6$  và  $\text{MoCl}_5$ . Hơi iôt không phản ứng với molipđen. Brom phản ứng với kim loại đó khi nung.

Hơi lưu huỳnh trên  $440^{\circ}\text{C}$ , và  $\text{H}_2\text{S}$  trên  $800^{\circ}\text{C}$  phản ứng với molipđen tạo thành  $\text{MoS}_2$ . Khí  $\text{SO}_2$  ở  $700 - 800^{\circ}\text{C}$  oxi hoá molipđen.

Silic tác động với molipđen ở nhiệt độ trên  $1200^{\circ}\text{C}$ .  $\text{MoSi}_2$  được tạo thành có độ bền cao trong không khí cho tới  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Ở nhiệt độ thường molipđen bền vững trong các axit  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nhưng hoà tan một ít trong chúng khi  $80 - 100^{\circ}\text{C}$ . Axit  $\text{HNO}_3$ , nước cường thuỷ và  $\text{H}_2\text{O}_2$  hoà tan molipđen chậm khi nguội, và nhanh khi nung. Trong  $\text{HF}$  molipđen bền vững, nhưng trong hỗn hợp  $\text{HF}$  với  $\text{HNO}_3$  thì molipđen bị hoà tan nhanh. Dung môi hoà tan tốt molipđen là hỗn hợp 5 thể tích  $\text{HNO}_3$ , 3 thể tích  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và 2 thể tích nước.

Molipđen được dùng làm nguyên tố hợp kim trong sản xuất thép và gang hợp kim, trong các hợp kim chịu nóng và bền axit. Nó cũng được sử dụng ở dạng kim loại sạch và dạng hợp kim cơ sở molipđen. Ngoài ra, molipđen còn được dùng ở dạng hợp chất.

#### *– Thép và gang hợp kim*

Hơn 75% lượng molipđen khai thác và chế biến được sử dụng cho ngành luyện kim đen để sản xuất thép hợp kim.

Molipđen đưa vào thép tồn tại ở dạng dung dịch rắn (độ hoà tan của molipđen trong sắt khoảng 8%) và một ít ở dạng cacbit phức tạp của molipđen và sắt.

Thường thường molipđen cho vào thép cùng với các nguyên tố hợp kim bổ sung khác như crôm, niken và vanadi. Hàm lượng molipđen trong thép không lớn, như đối với thép kết cấu không chứa trên 0,5%Mo, còn đối với thép cắt nhanh, hàm lượng molipđen (thay thế cho vonfram) chỉ tới 7,5 - 8%.

Molipđen làm tốt thêm tính chất của thép, tạo cho thép đồng nhất và cấu trúc hạt mịn. Do làm giảm nhiệt độ phân rã cùng tích của thép, molipđen có tác dụng mở rộng vùng nhiệt độ tôi và làm ảnh hưởng đến

chiều sâu độ thấm tối của thép. Molipden làm tăng cơ tính của thép – giới hạn đàn hồi, độ chống mòn và độ chống va chạm. Một trong những tính chất quý giá nhất của molipden là có khả năng khắc phục độ giòn khi ram thép crôm – niken.

Molipden cho vào thép thường ở dạng feromolipden (50 – 70%Mo). Nếu lượng molipden cho vào ít thì có thể dùng ở dạng canxi molipdat, vì giá thành thấp hơn so với feromolipden. Trong trường hợp này, khi luyện thép, molipden bị hoàn nguyên và đi vào thép, còn canxi oxit chuyển vào xỉ.

Molipden cũng có thể dùng để hợp kim hoá gang, nó làm giảm kích thước hạt của gang xám, làm tăng độ chống mòn và cải thiện tính chất ở nhiệt độ cao. Gang molipden – silic dùng để chế tạo thiết bị chịu axit.

#### *– Hợp kim bền nóng và chịu axit*

Molipden có trong thành phần của hàng loạt hợp kim bền nóng và chịu axit. Trong các hợp kim này molipden được pha cùng với các kim loại chủ yếu niken coban và crôm.

Thành phần chủ yếu của hợp kim bền nóng là niken và coban. Chúng chiếm khoảng 50 – 60%. Đa số hợp kim bền nóng (kể cả chống ăn mòn) chứa 20 – 30%Cr, 1 – 7%Mo. Đối với hợp kim chịu axit cao (trừ HF) hàm lượng molipden lên tới 15 – 20%, còn lại là niken, coban, crôm và sắt.

#### Molipden kim loại và hợp kim cơ sở molipden

Nhờ các đặc tính như: nhiệt độ chảy cao, bền khi tăng nhiệt độ, độ dẫn điện lớn nên molipden được dùng rộng rãi trong sản xuất đèn điện và thiết bị điện tử. Từ dây molipden người ta chế tạo các móc giữ dây tóc bóng đèn và các chi tiết (anôt, lưới...) của đèn điện tử. Thanh molipden được hàn vào thủy tinh đặc biệt dùng để đưa dòng điện vào các thiết bị điện chân không.

Molipden có thể được cán thành lá mỏng 0,1 – 0,2mm dùng làm anôt của đèn ống phát và kenotron. Từ lá molipden có thể chế tạo các chi tiết của ống rơnghen.

Dây, băng và thanh molipden được dùng làm chi tiết nung trong lò điện nhiệt độ cao (tới 1700°C). Cặp dây Mo – W dùng làm can nhiệt để đo vùng nhiệt độ 1200 – 2000°C trong môi trường khí trơ và hoàn nguyên.

Liên quan với việc sản xuất được các thỏi molipden lớn (cỡ 1000kg) đã mở rộng khả năng sử dụng nó. Chẳng hạn như dùng nó ở dạng nguyên chất hoặc hợp kim với Ti, Zn, V, Nb để chế tạo cánh tuốc tin và các chi tiết khác của các động cơ phản lực và tên lửa, cần bảo đảm độ bền ở nhiệt độ cao.

Molipden có thể dùng làm vật liệu kết cấu trong lò phản ứng hạt nhân bởi vì nó vừa bền ở nhiệt độ cao vừa có tiết diện bắt nơtron bé.

Các thỏi molipden lớn (dài 1m, đường kính 30 – 40mm) trong thời gian gần đây đã bắt đầu được dùng làm điện cực nung trong lò luyện thuỷ tinh. Thực vậy, molipden hầu như không phản ứng với thuỷ tinh lỏng.

#### – Hợp chất hoá học

Molipden sunfua  $\text{MoS}_2$  (khoáng vật hay nhân tạo) dùng làm vật liệu bôi trơn của các cơ cấu làm việc. Vật liệu bôi trơn này tốt hơn grafit và có thể dùng ở vùng nhiệt độ từ  $-45$  đến  $+400^\circ\text{C}$  trong chân không cao.

Natri molipdat được dùng để sản xuất bột màu và sơn. Các hợp chất molipden dùng để nhuộm các loại vải. Molipden oxit  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$  dùng làm chất xúc tác trong Công nghiệp Hoá học và Dầu khí.

Trong những năm gần đây, dựa vào ảnh hưởng của molipden trong đất đến việc kích thích phát triển cây trồng, nên người ta đã sử dụng hợp chất của molipden (chủ yếu ở dạng molipdat amon) để sản xuất phân bón.

#### • Zirconium và hafnium

Zirconium có vẻ ngoài giống như thép, nhưng khi ở dạng bột thì có màu xám sẫm. Nó có hai dạng biến thái thù hình: dạng lục giác  $\alpha$  ( $a = 3,223\text{Å}$ ,  $c = 5,123\text{Å}$ ), bền vững tới  $862^\circ\text{C}$  và dạng lập phương diện tâm  $\beta$  với  $a = 3,61\text{Å}$ , bền vững trên  $862^\circ\text{C}$ .

Hafnium có cấu trúc tinh thể tương tự. Điểm chuyển hoá  $\alpha - \text{Hf}$  sang  $\beta - \text{Hf}$  ở  $1310^\circ\text{C}$ .



Dưới đây trình bày một số tính chất cơ lý của zirconium và hafnium:

	Zr	Hf
– Khối lượng nguyên tử	91,22	72
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	6,52 ( $\alpha$ – Zr)	13,3 ( $\alpha$ – Hf)
– Nhiệt độ chảy, °C	1852 $\pm$ 10	2130 $\pm$ 15
– Nhiệt độ sôi, °C	~3600	~3000
– Nhiệt độ chuyển sang siêu dẫn, °K	0,7	0,35
– Tỷ nhiệt, cal/g.°C (25 – 100°C)	0,066	0,035
– Hệ số nở rộng	89.10 <sup>-7</sup> (20 – 700°C)	59.10 <sup>-7</sup> (0 – 1000°C)
– Điện trở suất, $\Omega$ .cm ở các nhiệt độ, °C		
20	41.10 <sup>-6</sup>	34.10 <sup>-6</sup>
800	143.10 <sup>-6</sup>	–
– Tiết diện bắt neutron, barn	0,18	115
– Mô đun đàn hồi, kG/mm <sup>2</sup>	9820	14000
– Độ cứng HB, kG/mm <sup>2</sup>	64 – 67	130
– Giới hạn bền khi kéo, kG/mm <sup>2</sup>	23 – 25	40,5

Zirconium sạch và hafnium sạch có tính dẻo, dễ dàng rèn, cán thành lá và kéo. Các tạp chất oxy, nitơ, cacbon và hydro ảnh hưởng lớn tới cơ tính.

Zirconium và hafnium bền vững trong không khí. Khi nung các kim loại đó tới 400 – 600°C màng oxit được tạo thành, còn khi nung trên 800°C thì chúng bị oxy hoá nhanh tạo thành oxit RO<sub>2</sub>. Zirconium và hafnium dạng bột ở nhiệt độ 180 – 285°C (phụ thuộc vào độ mịn) bị oxy hoá trong không khí tạo thành ngọn lửa.

---

\* Kim loại độ sạch cao, thời ủ, 20°C

Ziriconi và hafini hấp thụ mạnh hidro ở 300 – 400°C tạo thành dung dịch rắn hidro trong kim loại và hidrit ( $ZrH$ ,  $ZrH_2$ ...). Khi nung tới 1200 – 1300°C trong chân không thì hidro có thể thoát ra khỏi kim loại.

Trên 900°C cả hai kim loại hấp thụ nhanh nitơ và phản ứng mạnh với cacbon oxit. Với nitơ và cacbon, ziriconi và hafini tạo thành các hợp chất rất cứng và khó chảy – nitrit và cacbit. Oxit và nitơ khác với hidro, không có khả năng thoát khỏi ziriconi và hafini khi nung chúng trong chân không.

Về độ bền chống ăn mòn ziriconi và hafini vượt trội titan và gần bằng tantali và niobi. Nhưng tới 100°C, ziriconi và hafini bền vững dưới tác động của  $HNO_3$ ,  $HCl$  ở tất cả các nồng độ, và của  $H_2SO_4$  có nồng độ tới 50%.

Ziriconi bền vững trong nước cường thủy ở nhiệt độ thường và hoà tan trong axit  $HF$  ở 100°C. Cả hai kim loại đều có độ bền vững cao đối với tác động của dung dịch kiềm ở nhiệt độ sôi. Các lĩnh vực sử dụng ziriconi và hafini có thể kể ra như sau:

Đối với ziriconi, nó được dùng trong nhiều ngành kỹ thuật sau: Năng lượng nguyên tử, Điện tử, Kỹ thuật nhiệt và sản xuất đạn dược, Chế tạo máy, Sản xuất thép và hợp kim màu, Sản xuất gạch chịu lửa, sứ, men và thủy tinh, Sản xuất Đức.

#### *– Năng lượng nguyên tử*

Liên quan với việc phát triển năng lượng hạt nhân, ziriconi được chú ý tới như là vật liệu kết cấu của lò phản ứng hạt nhân. Chính vì vậy, người ta đã tổ chức sản xuất công nghiệp kim loại này và hợp kim của nó. Tính chất quý giá của ziriconi dùng làm vật liệu kết cấu cho lò phản ứng hạt nhân là ở chỗ nó có tiết diện bắt nơtron bé ( $\sim 0,2$ bar), độ bền chống ăn mòn cao và cơ tính cao.

Để sử dụng ziriconi trong Kỹ thuật hạt nhân yêu cầu giải quyết một nhiệm vụ rất phức tạp là làm sạch ziriconi khỏi hafini – nguyên tố có tính chất hoá học tương tự, nhưng lại có tiết diện bắt nơtron cao (115bar).

Từ ziriconi và hợp kim của nó, người ta chế tạo các vỏ bảo vệ các phần tử toả nhiệt và các kênh tuần hoàn chất lỏng mang nhiệt và các chi tiết kết cấu khác trong lò phản ứng hạt nhân. Độ bền nóng cao và tính bền chống tác động của nước và hơi tăng lên khi cho thêm thiếc (1,4 – 1,6%), sắt (0,1 – 0,15%), crôm (0,08 – 0,12%), niken (0,04 – 0,06%). Hợp kim ziriconi chứa các nguyên tố hợp kim này có tên gọi là zirican 2.

Giống như molipđen, người ta dùng ziriconi để hợp kim hoá uran với mục đích tăng độ bền cơ và tính chống ăn mòn.

#### *– Kỹ thuật điện tử*

Trong sản xuất các thiết bị chân không, tính chất hấp thu khí của ziriconi được sử dụng để tạo độ chân không cao. Đối với mục đích này, bột ziriconi được cho lên trên bề mặt của anốt, lưới và các chi tiết nung trong thiết bị điện chân không hoặc bọc lên các chi tiết bằng các lá ziriconi.

Ziriconi dạng lá được dùng trong ống rơnghen với các đối cực molipđen. Các lá này có tác dụng lọc để làm tăng tia đơn sắc.

#### *– Kỹ thuật nhiệt và sản xuất đạn dược*

Trong lĩnh vực này, người ta dùng bột ziriconi có đặc tính nhiệt bốc cháy thấp và tốc độ cháy cao. Bột ziriconi được cho vào hỗn hợp dùng làm ngòi nổ và hỗn hợp dùng trong đèn chụp ảnh. Trong hỗn hợp với các chất oxi hoá, như là bari nitrat, bột ziriconi tạo thành thuốc súng không khói.

#### *– Chế tạo máy*

Với điều kiện mở rộng sản xuất và hạ giá thành, ziriconi có nhiều triển vọng sử dụng trong ngành Chế tạo các thiết bị hoá học, như thiết bị chịu axit, các chi tiết của máy bơm, máy ngưng tụ, thiết bị bay hơi, cũng như lĩnh vực cơ khí nói chung (chế tạo pitông, thanh biên, thanh kéo...) và chế tạo tuyết bin (cánh tuyết bin và các chi tiết khác).

#### *– Sản xuất thép và hợp kim màu*

Ziriconi là chất cho thêm vào thép để khử oxi, nitơ và lưu huỳnh. Ngoài ra nó là nguyên tố hợp kim quý giá của một số loại thép công cụ, thép không gỉ và thép bền nóng. Để cho vào thép, người ta dùng ziriconi ở dạng ferrosilico ziriconi (40 – 45%Zr, 20 – 24%Si, còn lại là sắt).

Ziriconi được đưa vào thành phần của hàng loạt hợp kim màu (đồng, mangan, chì, niken). Hợp kim đồng với ziriconi chứa 0,1 – 5%Zr có thể đạt tới độ bền gia công nhiệt. Giới hạn bền khi kéo tăng lên tới 50kG/mm<sup>2</sup>, có nghĩa là 50% cao hơn độ bền của đồng chưa ủ. Cho thêm ziriconi làm tăng nhiệt độ ủ của chi tiết đồng (dây, lá) tới 500°C. Chỉ một lượng bé của ziriconi trong đồng cũng làm tăng độ bền nhưng độ dẫn điện lại không bị ảnh hưởng nhiều. Ziriconi cho vào đồng ở dạng hợp kim trung gian 12 – 14%Zn (còn lại là đồng). Từ hợp kim đồng với ziriconi, người ta dùng để chế tạo các điện cực hàn điểm và các vật dẫn điện trong các trường hợp yêu cầu độ bền cao.

Hợp kim mangan với ziriconi được sử dụng khá rộng rãi. Với một lượng ziriconi bé cũng đủ khả năng thu được vật đúc mangan tinh thể bé, dẫn đến làm tăng tính bền của nó. Hợp kim mangan với ziriconi và kẽm có độ bền cao (4 – 5%Zn, 0,6 – 0,7%Zr), được dùng làm vật liệu kết cấu trong động cơ phản lực.

Ziriconi được cho vào đồng thanh chì (ở dạng hợp kim Si – Zr) bảo đảm cho đồng thanh này có độ phân bố, phân tán chì, tránh được hiện tượng thiên tích trong hợp kim. Hợp kim đồng – cadimi chứa tới 0,35%Zr có đặc tính độ bền và độ dẫn điện cao.

Trong một số hợp kim chống ăn mòn có cho thêm ziriconi, như hợp kim 54%Nb, 40%Ta, 6 – 7%Zr, dùng để thay thế cho platin.

Trong những năm gần đây, người ta bắt đầu chế tạo hợp kim siêu dẫn có chứa ziriconi, chúng được dùng trong điện tử có điện áp cao của từ trường. Một trong số các hợp kim đó là hợp kim chứa 75%Nb, 25%Zr khi 4,2°K chịu được tải lượng tới 100.000A/cm<sup>2</sup>.

#### *– Sản xuất vật liệu chịu lửa, men, sứ và thủy tinh*

Trong lĩnh vực này sử dụng tới gần một nửa tổng lượng ziriconi và người ta dùng nó ở dạng khoáng vật và hợp chất hoá học.

Trước tiên là vật liệu chịu lửa, người ta dùng ziriconi ở dạng hợp chất oxit (nhiệt độ chảy 2700 – 2900°C) và khoáng ziricon ZrSiO4.

Nhược điểm của ziriconi oxit sạch dùng làm vật liệu chịu lửa là không bền nhiệt khi nung tới nhiệt độ cao và khi làm nguội, thể hiện sinh ra vết nứt. Để khắc phục hiện tượng này, người ta cho thêm vào ziriconi oxit các chất ổn định. Đó là mangan oxit, canxi oxit. Chúng hoà tan

vào ziriconi oxit tạo thành dung dịch rắn có tinh thể mạng lập phương, giữ được khi ở nhiệt độ cao và nhiệt độ thấp.

Từ hợp chất ziriconi oxit hoặc các khoáng vật batđeleit và ziricon người ta chế tạo gạch chịu lửa dùng cho luyện kim, các chén để nấu kim loại và hợp kim, các ống chịu lửa và các chi tiết khác.

Các khoáng ziriconi hoặc hợp chất ziriconi oxit dùng làm chất cho thêm của một số loại sứ dùng để chế tạo vật cách điện của đường dây tải điện cao áp, của các thiết bị cao tần, của bugi đánh lửa trong động cơ đốt trong. Sứ chứa ziriconi này có hằng số điện môi cao và hệ số nở rộng bé.

Ziriconi oxit và khoáng ziricon (làm sạch khỏi tạp chất sắt) được sử dụng rộng rãi để tráng men. Chúng cho màu men trắng và có tính chống axit.

Ziricon và ziriconi oxit cũng được đưa vào thành phần của một số thủy tinh. Cho  $ZrO_2$  vào làm tăng độ bền chống tác động của dung dịch kiềm của thủy tinh.

Một phần đáng kể tinh quặng ziriconi chất lượng cao được dùng trong sản xuất đúc để chế tạo các khuôn, lõi đúc, và cũng như bột rắc của khuôn đúc, nhằm thu được vật đúc có bề mặt tốt.

#### *– Các lĩnh vực ứng dụng khác*

Ziriconi ở dạng sunfat (cùng với amon sunfat) được dùng trong công nghiệp thuộc da.

Clorua và oxiclорua ziriconi dùng làm chất xúc tác để tổng hợp các chất hữu cơ.

Về công dụng của hafini, trước tiên phải kể đến việc sử dụng nó trong lĩnh vực Kỹ thuật hạt nhân. Do hafini có tiết diện bắt neutron lớn (115 barn) nên được dùng trong các thiết bị điều khiển và bảo vệ của lò phản ứng hạt nhân. Trong trường hợp này, hafini được dùng ở dạng kim loại, oxit và điborit ( $HfB_2$ ).

Lĩnh vực có triển vọng thứ hai về sử dụng hafini là sản xuất vật liệu bền nóng và chịu nhiệt độ cao. Khi đó có thể dùng nó ở dạng cacbit hafini (điểm chảy  $3890^\circ C$ ), và cũng như dung dịch rắn cacbit hafini với cacbit tantali (75%TaC) chảy ở  $4200^\circ C$ .

Tính bền nóng cao của một số hợp kim của hafni với các kim loại khó nóng chảy khác là điều rất đáng chú ý. Như hợp kim niobi và tantali chứa 2 – 10% Hf và 8 – 10% W giữ độ bền cao tới 2000°C, có tính chống ăn mòn tốt và dễ gia công.

### • Niobi và tantali

Niobi và tantali có màu xám thép (tantali hơi có vẻ xanh). Các kim loại này (nguyên chất) có tính dẻo và có thể cán thành lá mỏng tới 0,01mm trong trạng thái nguội không qua ủ.

Niobi và tantali kết tinh ở dạng lập phương thể tâm, với thông số mạng  $a = 3,294\text{Å}$  (Nb) và  $a = 3,296\text{Å}$  (Ta).

Dưới đây là một số tính chất vật lý của niobi và tantali:

	Niobi	Tantali
– Khối lượng nguyên tử	92,91	180,88
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	8,57	16,65
– Nhiệt độ chảy, °C	2470 ± 10	3000 ± 50
– Nhiệt độ sôi, °C	~4840	~5290
– Tỷ nhiệt, cal/g.°C		
0 – 100°C	0,005	0,034
1600°C	0,083	0,041
– Độ dẫn nhiệt (20 – 100°C)	0,13	0,13
– Hệ số nở rộng (0 – 100°C)	7,1.10 <sup>-6</sup>	6,5.10 <sup>-6</sup>
– Nhiệt độ chuyển hoá sang trạng thái siêu dẫn, °K	9,22	4,38
– Hệ số nhiệt độ điện trở (0 – 100°C)	0,00395	0,00382
– Công thoát điện tử	4,01	4,12
– Tiết diện bắt neutron, barn	1,15	21
– Giới hạn bền của lá ủ, kG/mm <sup>2</sup>	30 – 35	35 – 50
– Độ dẫn dài của lá ủ, %	Tới 49	25 – 45
– Modun đàn hồi, kG/mm <sup>2</sup>	10600	19000
– Độ cứng HB của lá ủ, kG/mm <sup>2</sup>	88	108

Trên cơ sở về số liệu vừa nêu, nhận thấy rằng niobi và tantali có nhiệt độ chảy và sôi cao, công thoát điện tử bé so với các kim loại khó chảy khác. Hai kim loại này, đặc biệt niobi có nhiệt độ chuyển sang trạng thái siêu dẫn cao.

Về tính chất hoá học, tantali bền vững trong không khí ở nhiệt độ thường. Chúng bắt đầu bị oxi hoá (màng oxit) khi nung tới 200 – 300°C. Trên 500°C các kim loại này bị oxi hoá nhanh tạo thành các oxit tương ứng  $Nb_2O_5$  và  $Ta_2O_5$ .

Đặc tính của niobi và tantali là hấp thụ khí hidro, nitơ và oxi. Các tạp chất khí này với hàm lượng ít cũng ảnh hưởng đến cơ tính của các kim loại này. Ở nhiệt độ thấp hidro bị hấp thụ chậm, khi 500°C đối với tantali và 360°C đối với niobi, tốc độ hấp thụ hidro đạt cực đại, thêm vào đó không chỉ đơn thuần hấp thụ mà còn tạo thành các hợp chất hoá học hidrit (thí dụ  $NbH$ ,  $TaH$ ). Hidro hấp thụ làm cho kim loại bị dòn, song khi nung trong chân không trên 600°C thì hidro lại bị giải phóng và cơ tính trước đó của kim loại được hồi phục.

Niobi và tantali hấp thụ nitơ ở 600°C và ở nhiệt độ cao hơn sẽ tạo thành nitrit  $NbN$  và  $TaN$ . Nhưng khi nhiệt độ cao hơn 2000°C nitrit lại bị phân huỷ.

Cacbon và các khí  $CO$ ,  $CH_4$ ,... ở nhiệt độ cao (1200 – 1400°C) tác động với niobi và tantali tạo thành cacbit khó chảy (3500°C đối với  $NbC$  và 3880°C đối với  $TaC$ ).

Với bo và silic, niobi và tantali tạo thành borit và silisit:  $NbB_2$  (nhiệt độ chảy 2900°C),  $TaB_2$  (nhiệt độ chảy 3000°C),  $TaSi_2$  (nhiệt độ chảy 2400°C).

Niobi và tantali bền vững đối với tác động của các axit với bất kỳ nồng độ nào khi nguội và khi ở nhiệt độ 100 – 150°C. Riêng đối với  $HF$ , các kim loại này bị hoà tan. Thêm vào đó chúng bị hoà tan mãnh liệt trong hỗn hợp  $HF$  và  $HNO_3$ .

Đối với kiềm, niobi và tantali ít bền vững. Dung dịch kiềm costic nóng phân huỷ các kim loại này khá rõ rệt. Trong kiềm nóng chảy niobi và tantali bị oxi hoá nhanh tạo thành các muối của axit niobi và tantali.

Lĩnh vực sử dụng của niobi và tantali có sự phân biệt nhau. Niobi được dùng nhiều trong luyện kim đen ở dạng fero. Tiếp sau đó là lĩnh vực siêu dẫn và các lĩnh vực khác sử dụng chúng ở dạng kim loại.

Tantali chủ yếu được sử dụng trong kỹ thuật điện chân không và trong sản xuất tụ điện (khoảng 60 – 75%). Phần còn lại được dùng để chế tạo các thiết bị hoá học (20 – 30%), và sản xuất hợp kim cứng bền nóng (5 – 10%).

#### *– Sản xuất thép*

Niobi được dùng làm nguyên tố hợp kim trong sản xuất thép. Nó có tính năng đặc biệt cải thiện tính chất của thép không gỉ. Cho niobi vào khắc phục được hiện tượng ăn mòn tinh giới của thép không gỉ.

Ngoài ra, niobi còn được đưa vào thành phần của thép bền nóng (đặc biệt dùng trong tuyền bin khí), và cũng như thép công cụ và thép từ tính.

Người ta cho niobi vào thép ở dạng hợp kim trung gian feroniobi chứa 60%Nb.

#### *– Hợp kim siêu dẫn*

Một số hợp chất và hợp kim của niobi có đặc tính nhiệt độ chuyển hoá sang trạng thái siêu dẫn tương đối cao: NbN ( $12,5^{\circ}\text{K}$ ), dung dịch rắn NbN – NbC ( $17,8^{\circ}\text{K}$ ), liên kim Nb<sub>3</sub>Sn ( $28^{\circ}\text{K}$ ), dung dịch rắn Nb – Zn và Nb – Ti. Hợp kim siêu dẫn Nb – Zr với 25 – 35%Zr, và cũng như liên kim Nb<sub>3</sub>Sn dùng để chế tạo nam châm điện mạnh kích thước bé. Xolenoit từ dây Nb – Zr, với cường độ từ trường 88.000 osted trong không gian làm việc có đường kính 5mm chỉ cần nặng 0,2 – 0,3kg. Trong khi đó nam châm điện bình thường có cùng đặc tính nặng tới 20 – 26kg.

#### *– Năng lượng hạt nhân*

Niobi kết hợp được nhiều tính chất thoả mãn yêu cầu làm vật liệu kết cấu dùng trong lĩnh vực Năng lượng hạt nhân: nhiệt độ chảy cao, dễ gia công, độ bền chống ăn mòn lớn, tiết diện bắt nơtron tương đối bé (khoảng 1,15barn).

Cho tới  $900^{\circ}\text{C}$ , niobi vẫn tác động yếu với urani nên thuận tiện cho việc chế tạo các vỏ bảo vệ của các phân tử trong lò phản ứng. Các chất lỏng



mang nhiệt dùng trong lò phản ứng hạt nhân như kim loại natri hoặc hợp kim Na – Ca không phản ứng với niobi tới 600°C.

#### *– Sản xuất hợp kim bền nóng và hợp kim cứng*

Niobi và tantali được đưa vào trong thành phần của nhiều loại hợp kim bền nóng dùng cho tuyết bin khí của động cơ phản lực. Hợp kim bền nóng cơ sở niobi được dùng làm vật liệu kết cấu của các chi tiết động cơ phản lực và tên lửa (cánh tuyết bin, mép trước và đầu mũi của máy bay phản lực và tên lửa, vỏ bọc tên lửa). Niobi và hợp kim cơ sở nó có thể làm việc ở nhiệt độ 1000 – 1200°C trong điều kiện có lớp bảo vệ bề mặt khỏi bị oxi hoá, trong chân không hoặc trong khí trơ.

Cacbít niobi và tantali được đưa vào thành phần của một số mác hợp kim cứng cơ sở vonfram dùng để cắt thép.

#### *– Thiết bị hoá học*

Do độ bền chống ăn mòn cao của niobi, và đặc biệt của tantali, trong dung dịch axit và các môi trường khác, kết hợp với độ dẫn nhiệt cao và tính mềm dẻo, đã làm cho các kim loại này trở thành vật liệu kết cấu quý giá trong việc chế tạo các thiết bị cho Công nghiệp Hoá học và Luyện kim. Từ tantali và niobi người ta chế tạo các máy ngưng tụ, thiết bị nung, lớp áo của các thiết bị, cánh khuấy, vỏ cặp nhiệt... Tantali được dùng làm vật liệu trong khuôn kéo sợi sản xuất tơ nhân tạo.

#### *– Kỹ thuật điện chân không và kỹ thuật điện*

Tantali trở thành kim loại được sử dụng rộng rãi liên quan với việc phát triển kỹ thuật điện chân không. Cụ thể là nó được dùng để sản xuất các thiết bị vô tuyến, vô tuyến định vị và thiết bị rơnghen.

Do tantali kết hợp được nhiều tính chất quý như nhiệt độ chảy cao, khả năng phát xạ lớn và có tính hấp thụ khí, nên nó được dùng để chế tạo các chi tiết trong thiết bị điện chân không. Khả năng hấp thụ khí của tantali chính là dùng để giữ được độ chân không cao trong các bóng đèn điện tử và trong các thiết bị điện chân không khác.

Từ các lá, dây tantali người ta chế tạo các chi tiết nung: anôt, lưới, catôt của dây tóc trực tiếp và các chi tiết khác của bóng đèn điện tử, đặc

biệt là bóng đèn phát sóng công suất lớn. Ngoài tantali kim loại, sử dụng vào mục đích này còn dùng các hợp kim Ta – Nb.

Gần đây, tantali được dùng để chế tạo các tụ điện và chỉnh lưu. Việc sử dụng vào mục đích này dựa vào khả năng tạo màng oxit bền vững khi oxi hoá anốt của tantali. Màng oxit này bền vững trong dung dịch axit và chỉ cho dòng điện đi qua theo hướng từ dung dịch đến kim loại. Điện trở suất của màng  $Ta_2O_5$  theo hướng không cho dòng điện đi qua rất lớn ( $7,5 \cdot 10^{12} \Omega \cdot cm$ ).

Tụ điện tantali có điện dung lớn khi kích thước nhỏ. Nó có thể làm việc trong phạm vi nhiệt độ lớn từ  $-80$  đến  $+200^\circ C$  và được sử dụng rộng rãi trong các trạm truyền sóng vô tuyến, thiết bị rada, máy tính điện tử và các thiết bị khác.

#### – Các lĩnh vực sử dụng khác

Tantali ở dạng dây và lá được dùng trong y tế, như dùng để nẹp xương khi mổ xẻ, vì kim loại này không gây hại đến các mô và các hoạt động sống của cơ thể con người.

Trong ngành tổng hợp hữu cơ người ta dùng một số hợp chất tantali và niobi (muối phức fluorua, oxit) làm chất xúc tác.

#### • Gecmani

Gecmani có màu xám sáng, kết tinh ở dạng mạng lập phương kiểu kim cương với  $a = 5,6575 \text{ \AA}$ . Ở nhiệt độ thường gecmani giòn, nhưng trên  $550^\circ C$  sẽ biến dạng dẻo.

Dưới đây là một số tính chất vật lý của gecmani:

– Khối lượng nguyên tử	72,6
– Mật độ, $g/cm^3$	
Rắn ( $25^\circ C$ )	5,326
Lỏng ( $1000^\circ C$ )	5,557
– Nhiệt độ chảy, $^\circ C$	958,5
– Nhiệt độ sôi, $^\circ C$	2690

– Nhiệt chảy, kcal/ng.t.g	8,3
– Nhiệt bay hơi, kcal/ng.t.g	84,0
– Tỷ nhiệt, (0 – 300°C), cal/ng.t.g	5,57
– Độ dẫn nhiệt (25°C), cal/cm.s.°C	0,14
– Hệ số nở dài (0 – 300°C)	$6,1 \cdot 10^{-6}$
– Độ cứng Mooc	6 – 6,5
– Sức căng mặt ngoài (ở nhiệt độ chảy), erg/cm <sup>2</sup>	621,4
– Thế điện cực, V	–0,15
– Tiết diện bắt nơtron, barn	2,8

Giống như silic, gecmani là chất bán dẫn, được sử dụng trong ngành điện tử bán dẫn. Một số tính chất về điện có ý nghĩa quan trọng để đặc trưng cho gecmani là vật liệu bán dẫn như sau:

Độ rộng vùng cấm $\Delta E$ (25°C), eV	0,665
Chuyển dịch điện tử $\mu_n$ (25°C), cm <sup>2</sup> /v.s	3900
Chuyển dịch lỗ hổng $\mu_p$ (25°C), cm <sup>2</sup> /v.s	1900
Điện trở suất đơn tinh (25°C), $\Omega$ .cm	55 – 60
Nồng độ chất mang điện, cm <sup>-3</sup>	$\sim 2 \cdot 10^{13}$

Trị số về điện trở suất nêu trên đây là đối với gecmani siêu sạch. Khi có tạp chất thì đặc tính này giảm mạnh. Khi tăng nhiệt độ điện trở của gecmani (cũng như đối với các chất bán dẫn khác) giảm.

Về tính chất hoá học, gecmani bền vững trong không khí ở nhiệt độ thường và bị oxi hoá nhanh ở 600 – 700°C tạo thành oxit.

Gecmani không phản ứng với nitơ khi nguội cũng như khi nung nóng. Nitrit gecmani  $Ge_3N_4$  tạo thành do tác động của amoniac với gecmani ở nhiệt độ 700 – 800°C. Trên 800°C nitrit gecmani phân hoá thành gecmani kim loại và nitơ.

Với hidro, gecmani rắn thực tế không phản ứng. Nhưng gecmani lỏng ở nhiệt độ 1000 – 1100°C tác động với hidro tạo thành  $GeH_4$ ,  $Ge_2H_6$ , ... bay hơi.

Clô phản ứng mạnh với gecmani bột ở nhiệt độ thường. Còn đối với gecmani đặc sít thì chỉ phản ứng với clo ở khoảng 150 – 180°C. Kết quả của các tác động tương hỗ này tạo thành gecmani clorua  $\text{GeCl}_4$  (điểm sôi 83°C). Với brom và iốt, gecmani cũng có phản ứng khi nung.

Hơi lưu huỳnh ở 200 – 300°C, hidro sunfua ở nhiệt độ trên 600°C đều phản ứng với gecmani tạo thành sunfua  $\text{GeS}$ . Chất khác chứa lưu huỳnh như  $\text{SO}_2$  phản ứng với gecmani ở 500°C tạo thành gecmani oxit và sunfua.

Gecmani bền vững trong nước. Axit clohidric và axit sunfuric loãng không tác động với gecmani. Axit sunfuric đặc, nóng hoà tan chậm gecmani cho thoát khí  $\text{SO}_2$ . Axit nitric phản ứng với gecmani tạo thành oxit ngậm nước  $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Gecmani dễ dàng hoà tan trong nước cường thủy. Dung dịch kiềm tác động rất yếu đối với gecmani, nhưng kiềm nóng chảy có mặt không khí sẽ hoà tan nhanh gecmani. Trong dung dịch peroxit loãng, gecmani hoà tan tạo thành axit gecmanic.

Gecmani không tạo thành cacbit, vì vậy có thể nấu chảy nó trong chén, nồi grafit mà không bị bản bởi nguyên tố cacbon. Cho đến 1500°C gecmani vẫn không phản ứng với thạch anh. Tính trơ đối với cacbon và silic của gecmani tạo điều kiện thuận lợi cho việc sử dụng các vật liệu này trong công nghệ gecmani.

Về công dụng, gecmani đóng vai trò quan trọng trong điện tử bán dẫn. Ở lĩnh vực này người ta dùng gecmani để chế tạo các điôt và triôt. Các điôt và triôt này có nhiều ưu việt so với các bóng đèn điện tử: công suất yêu cầu thấp hơn đáng kể so với bóng đèn chân không mà thời gian sử dụng lại lâu hơn, chúng có đặc tính bền vững cơ học khi giao động và va chạm so với bóng đèn điện tử và có kích thước bé hơn đáng kể.

Do có các ưu việt trên nên các chỉnh lưu tinh thể (điôt) và bộ khuếch đại (triôt) từ gecmani được sử dụng rộng rãi trong các máy tính điện tử phức tạp, thiết bị điều khiển từ xa, thiết bị rada.

Ngày nay, trên cơ sở gecmani, người ta không những chỉ tạo nên bộ phận chỉnh lưu trong các thiết bị vô tuyến mà còn sản xuất được các thiết bị chỉnh lưu lớn cỡ 6000 – 10.000A hoặc lớn hơn. Các máy chỉnh lưu làm từ gecmani này có hệ số sử dụng có ích lớn (công suất

dòng một chiều bằng 95% công suất dòng xoay chiều sử dụng). Chính lưu gecmani làm việc ở mật độ dòng điện cao gấp nhiều lần so với mật độ dòng điện làm việc cho phép của chính lưu selen và các loại chỉnh lưu khác. Chính vì vậy chỉnh lưu gecmani có kích thước bé, rất thuận lợi cho việc chuyên chở.

Giống như các chất bán dẫn khác, gecmani được dùng để chế tạo các nhiệt điện trở, dựa vào đặc tính của gecmani có điện trở phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ. Nhờ các phiên gecmani bé dùng làm nhiệt điện trở có thể đo (theo sự biến đổi của điện trở) nhiệt độ ở bất kỳ vị trí nào của các phương tiện và máy móc thiết bị. Điều này cho phép dễ dàng thực hiện hệ thống tín hiệu tự động và điều khiển. Nhiệt điện trở gecmani cũng còn được dùng trong rơle thời gian và trong các công cụ bảo đảm việc tăng từ từ dòng điện trong mạng.

Gecmani cũng giống như các chất bán dẫn khác còn dùng để chế tạo các tế bào quang và tế bào nhiệt.

Trong Kỹ thuật hạt nhân, gecmani được sử dụng làm bộ tách sóng bức xạ.

Trong Vô tuyến điện, người ta dùng điện trở màng gecmani. Màng mỏng này được phủ lên thủy tinh bằng phương pháp phân huỷ nhiệt hơi  $\text{GeH}_4$  hoặc  $\text{GeCl}_4$ ,  $\text{GeI}_4$ , có điện trở từ  $1000\Omega$  đến hàng  $\text{M}\Omega$ .

Tính chất đặc biệt về quang của gecmani cũng được sử dụng. Như thấu kính gecmani dùng trong các thiết bị hồng ngoại (gecmani cho tia hồng ngoại đi qua ở vùng có độ dài sóng nhất định).

Gecmani ở dạng oxit dùng trong thủy tinh quang học đặc biệt có hệ số khúc xạ cao.

Trong những năm gần đây, người ta tăng cường sử dụng gecmani để chế tạo chất xúc tác dùng trong công nghiệp dệt (sản xuất xơ nhân tạo).

Khoảng 90% gecmani dùng ở dạng đơn tinh thể. Nhu cầu của gecmani đối với các lĩnh vực ứng dụng được phân bố như sau: thiết bị và trang bị điện tử và thông tin 47%, máy tính điện tử 33%, công cụ đo điện tử (chủ yếu là tách sóng bức xạ) 10%, còn lại 10% dùng để sản xuất thủy tinh quang học và các lĩnh vực khác.

## • Indi

Indi là kim loại mềm, dễ chảy, có màu trắng xám, kết tinh ở dạng mạng tứ giác điện tâm, với các thông số mạng  $a = 4,583\text{Å}$ ,  $c = 4,936\text{Å}$ .

Một số tính chất vật lý quan trọng của indi như sau:

– Khối lượng nguyên tử	114,82
– Mật độ, $\text{g/cm}^3$	7,3
– Nhiệt độ chảy, $^{\circ}\text{C}$	156,4
– Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	2000 – 2100
– Tỷ nhiệt, $\text{cal/g.}^{\circ}\text{C}$	
+ Thể rắn ( $0 - 150^{\circ}\text{C}$ )	0,056
+ Thể lỏng ( $\sim 155^{\circ}\text{C}$ )	0,062
– Hệ số nở dài $20^{\circ}\text{C}$	$33 \cdot 10^{-6}$
– Điện trở suất, $\Omega \cdot \text{cm}$	
+ Thể rắn ( $0^{\circ}\text{C}$ )	$8,2 \cdot 10^{-6}$
+ Thể lỏng ( $115^{\circ}\text{C}$ )	$29 \cdot 10^{-6}$
– Độ cứng HB, $\text{kG/mm}^2$	$\sim 1,0$
– Modul đàn hồi, $\text{kG/mm}^2$	1100
– Thế điện cực tiêu chuẩn, V	-0,34
– Tiết diện bắt nơtron, barn	190
– Nhiệt độ chuyển sang trạng thái siêu dẫn, $^{\circ}\text{K}$	3,37

Về tính chất vật lý, đáng chú ý là khi gia công cơ học bằng áp lực ở trạng thái nguội không phát hiện thấy indi bị biến cứng do kim loại này kết tinh lại ngay ở nhiệt độ thường.

Về tính chất hoá học, indi bền vững trong không khí khi nó ở trạng thái rắn, nhưng bị oxi hoá tạo thành  $\text{In}_2\text{O}_3$  ở trạng thái lỏng.

Indi ở dạng sít chặt thực tế không bị ăn mòn trong nước và trong dung dịch kiềm. Tuy nhiên khi nó ở dạng bột hoặc dạng xốp bột thì bị oxi hoá chậm trong nước khi có oxi và tạo thành indi hidroxit.

Indi hoà tan chậm trong axit vô cơ loãng, nguội nhưng hoà tan nhanh khi nung. Trong axit vô cơ đậm đặc indi bị hoà tan dễ dàng.

Axit axêtic không hoà tan indi. Axit oxalic tác động với indi tạo thành phức.

Công dụng của indi: Indi được sử dụng tương đối rộng rãi trong công nghiệp. Sự phân bố indi trong các lĩnh vực sử dụng như sau: hợp kim hàn và các hợp kim khác 30,7%, ổ trục 27,9%, điện tử 19%, nghiên cứu khoa học 12,3%, các lĩnh vực khác 10,1%. Có xu hướng ngày càng tăng nhu cầu sử dụng indi trong sản xuất thiết bị điện tử và máy tính điện tử.

#### *– Sản xuất hợp kim*

Các hợp kim của indi với chì, thiếc, bạc, cadini và bitmut có nhiều ý nghĩa trong công nghiệp. Hợp kim In – Sn – Cd – Bi cũng như hợp kim In – Pb – Sn và In – Pb dùng làm vật liệu hàn các kim loại, thuỷ tinh, thạch anh và gốm sứ. Trong kỹ thuật chân không, vật liệu hàn từ hợp kim indi với thiếc (50%In, 50%Sn) dùng để hàn nối thuỷ tinh với thuỷ tinh hoặc thuỷ tinh với kim loại.

Hợp kim dễ chảy chứa indi được dùng trong cứu hoả. Như hợp kim với thành phần, %: 18,4In, 40,7Bi, 22Pb, 10,6Sn, 8,16Cd, có nhiệt độ chảy 46,5°C.

Trong Kỹ thuật hạt nhân người ta dùng các thanh điều khiển làm bằng hợp kim chứa 19%In, 71%Ag và 10%Cd. Hợp kim này rẻ tiền hơn so với hợp kim của hafnini, đặc biệt có độ dẫn nhiệt cao, độ bền chống ăn mòn và độ bền cơ lớn cũng như có tiết diện bắt nơtron đủ lớn. Để hấp thụ nơtron cũng còn đề nghị dùng hợp kim có thành phần: 54 – 62%In, 8 – 18%Cd, còn lại là bitmut.

#### *– Sử dụng trong chế tạo ổ trục*

Indi được sử dụng để tạo lớp phủ chống ăn mòn. Thí dụ lớp mạ lên ổ trục của máy bay để bảo vệ khỏi bị ăn mòn bởi dầu bôi trơn nóng. Lớp mạ indi được thực hiện bằng phương pháp điện hoá lên bề mặt của ổ trục chì – bạc nên thép. Đối với loại ổ trục này lớp chì phủ lên lớp bạc và trên đó là indi. Sau đó người ta nung ổ trục, indi sẽ khuếch tán vào chì và cuối cùng thu được lớp hợp kim chì – indi. Ổ trục có lớp mạ bề mặt bằng indi không chỉ dùng trong động cơ máy bay mà còn dùng trong động cơ của xe tải lớn.

Lớp mạ indi có khả năng phản xạ cao. Khác với lớp mạ bằng bạc, lớp mạ indi không bị xỉn và giữ được hệ số phản xạ cao. Vì vậy nó được dùng để chế tạo các thiết bị phản xạ.

#### – Điện tử bán dẫn

Indi được dùng trong kỹ thuật điện tử bán dẫn ở dạng kim loại sạch và dạng hợp chất.

Kim loại indi siêu sạch dùng để chế tạo các điôt, triôt bán dẫn và dùng trong chỉnh lưu gecmani công suất lớn. Tạp chất indi cùng với gecmani tạo nên độ dẫn lỗ trống.

Hợp chất indi với các nguyên tố nhóm V của hệ thống tuần hoàn (fosfit, asenit, antimonit) là các chất bán dẫn có chuyển dịch điện tử lớn. Từ antimonit indi có khả năng quang dẫn trong vùng hồng ngoại, được dùng để chế tạo các cảm biến trong thiết bị đo từ trường và tách sóng hồng ngoại. Từ asenit indi và fosfit indi người ta chế tạo các cặp nhiệt làm việc ở nhiệt độ cao.

#### • Gali

Gali là kim loại mềm dẻo, có màu trắng bạc, kết tinh ở dạng tinh thể hình thoi diện tâm, với các thông số mạng:  $a = 4,5167\text{Å}$ ,  $b = 4,5107\text{Å}$ ,  $c = 7,6448\text{Å}$ .

Dưới đây là một số tính chất vật lý của gali:

– Khối lượng nguyên tử	69,72
– Mật độ, $\text{g/cm}^3$	
Rắn ( $20^\circ\text{C}$ )	5,904
Lỏng ( $29,8^\circ\text{C}$ )	6,095
Lỏng ( $1100^\circ\text{C}$ )	5,445
– Nhiệt độ chảy, $^\circ\text{C}$	29,8
– Nhiệt độ sôi, $^\circ\text{C}$	2230
– Tỷ nhiệt, $\text{cal/g}\cdot^\circ\text{C}$	
Rắn ( $0 - 24^\circ\text{C}$ )	0,090
Lỏng ( $29 - 127^\circ\text{C}$ )	0,098



– Độ dẫn nhiệt (30°C), cal/cm.s.°C	0,07 – 0,09
– Hệ số nở dài	
Rắn (0°C)	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Lỏng (100°C)	$12 \cdot 10^{-5}$
– Độ sệt, poa	
Ở 98°C	1,612
Ở 1100°C	0,578
– Sức căng mặt ngoài ở 30°C trong khí quyển H <sub>2</sub> hoặc CO <sub>2</sub> , dyn/cm	735
– Điện trở suất, Ω.cm	
Rắn (0°C)	$53,4 \cdot 10^{-6}$
Lỏng (30°)	$27,2 \cdot 10^{-6}$
– Nhiệt độ chuyển sang trạng thái siêu dẫn, °K	1,1
– Thế điện cực tiêu chuẩn, V	–0,52
– Tiết diện bắt nơtron, barn	2,71

Gali có những đặc tính về vật lý đáng chú ý như sau: vùng lỏng rất rộng từ 30 đến 1349°C, áp suất hơi tăng nhanh khi tăng nhiệt độ (1mmHg ở 1349°C, 400mmHg ở 1974°C), khi nguội nhanh, gali lỏng có thể giữ ở trạng thái quá nguội tới –40°C.

Về tính chất hoá học, gali bền vững trong không khí ở nhiệt độ thường. Gali bị oxi hoá bởi oxi khô ở nhiệt độ trên 260°C, nhưng tiến hành rất chậm, vì tạo thành màng bảo vệ oxit.

Gali hoà tan chậm trong các axit sunfuric và clohidric với việc thoát hidro. Axit nitric ở bất cứ nồng độ nào trong điều kiện nhiệt độ thường, thực tế không hoà tan gali, nhưng khi nung nóng sẽ hoà tan chậm.

Axit flohidric dễ dàng hoà tan gali. Dung môi tốt nhất hoà tan gali là hỗn hợp HCl + HNO<sub>3</sub>.

Dung dịch kiềm nóng hoà tan chậm gali tạo thành natri galat và thoát hidro.

Tốc độ hoà tan gali trong axit và kiềm giảm đáng kể khi tăng độ sạch của kim loại.

Clo và brom tác động với gali cả khi nguội, còn iốt – khi nung nóng.

Gali lỏng ở nhiệt độ trên  $300^{\circ}\text{C}$  phản ứng với tất cả các kim loại kết cấu.

Các lĩnh vực sử dụng gali bao gồm: Điện tử bán dẫn, Sản xuất hợp kim, Kỹ thuật hạt nhân và các ngành công nghiệp khác.

#### – Điện tử bán dẫn

Hợp chất gali với các nguyên tố nhóm V – fosfit GaP, arsenit GaAs và antimonit GaSb là các chất bán dẫn có nhiều ý nghĩa. Các chất này giữ được tính bán dẫn ở nhiệt độ cao. Như các thiết bị dùng GaAs có thể làm việc tới nhiệt độ  $450^{\circ}\text{C}$ , còn dùng GaP – tới  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Các hợp chất bán dẫn trên thường dùng trong các thiết bị sử dụng hiệu ứng Hol (cảm biến Hol), pin mặt trời, ống bán dẫn 4 cực, thiết bị thu tia hồng ngoại, laze.

#### – Sản xuất hợp kim

Gali tạo thành hợp kim dễ chảy với hàng loạt kim loại: Bi, Pb, Sn, Cd, Zn, In, Tl. Thí dụ, hợp kim gali với 24%In chảy ở  $15,7^{\circ}\text{C}$ , hợp kim gali với 12%Sn chảy ở  $17^{\circ}\text{C}$ , cùng tinh Ga – Tl – ở  $27,8^{\circ}\text{C}$ . Các hợp kim này có thể dùng trong máy điều chỉnh nhiệt, thiết bị tín hiệu chống cháy và cũng như để thay thế thủy ngân trong chỉnh lưu và trong các bộ ngắt dòng.

Gali và các hợp kim dễ chảy của nó (thí dụ hợp kim 60%Sn, 30%Ga, 10%In) được dùng làm chất lỏng cho nhiệt kế đo nhiệt độ cao ( $600 - 1300^{\circ}\text{C}$ ), các áp kế và cũng như van chất lỏng trong các thiết bị chân không.

Để gắn kết các vật liệu khác nhau, người ta thường dùng vật liệu hàn cơ sở gali lỏng. Đặc tính của gali trong hợp kim đó là có khả năng thấm ướt nhiều kim loại và phi kim loại, kể cả các màng oxit. Khi đó người ta khuấy trộn gali lỏng với bột của một kim loại nào đó để tạo thành hỗn hợp bột nhão. Bột nhão này đông rắn do kết quả của hiện tượng khuếch tán (ở nhiệt độ thường hoặc nung nhẹ) và tạo nên pha có nhiệt độ chảy trên nhiệt độ chảy của kim loại gali. Điều này cho phép thực hiện được quá trình hàn ở nhiệt độ thấp không cần chất trợ dung.

Mối hàn thực hiện ở nhiệt độ 150 – 200°C khi dùng các hợp kim hàn gali: Ga – Ni (35 – 40%Ga, 60 – 65%Ni), Ga – Cu (35 – 38%Ga, 62 – 65%Cu) và Ga – Al (35 – 95%Ga, 5 – 65%Al), có giới hạn bền đứt gãy  $\sigma_b$  không bé hơn 3 – 5kG/mm<sup>2</sup>, có thể làm việc ở nhiệt độ 350 – 900°C và chịu được các tải trọng va đập, rung mà vẫn không làm mất tính chất cơ lý, đồng thời bảo đảm được độ bền chống ăn mòn.

#### – Kỹ thuật hạt nhân

Gali và hợp kim của nó được dùng làm môi trường lỏng để tải nhiệt trong lò phản ứng hạt nhân. Nhờ vùng nhiệt độ ở trạng thái lỏng rất rộng, áp suất hơi bé và tiết diện bắt neutron bé nên gali đã trở thành vật liệu quý cho việc ứng dụng nêu trên. Tuy nhiên do có phản ứng của gali với nhiều vật liệu kết cấu ở nhiệt độ làm việc, nên phần nào hạn chế việc sử dụng nó trong lĩnh vực này. Nếu dùng hợp kim cùng tinh Ga – Zn – Sn sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn đối với các kim loại so với dùng gali nguyên chất.

#### – Các lĩnh vực khác

Gali có thể dùng để chế tạo gương có khả năng phản xạ cao. Trong thành phần chất huỳnh quang của đèn, hợp chất gali đóng vai trò là chất hoạt hoá. Hợp kim gali với nhôm được đề nghị thay thế thủy ngân dùng làm catốt của đèn tia tử ngoại trong Vật lý trị liệu.

### • Reni

Reni là kim loại nặng khó chảy, có vẻ ngoài giống như thép, kết tinh ở dạng lục giác bó chặt, với các thông số mạng  $a = 2,76\text{Å}$  và  $c = 4,45\text{Å}$ .

Một số tính chất vật lý quan trọng của reni như sau:

– Khối lượng nguyên tử	186,31
– Mật độ, g/cm <sup>3</sup>	21
– Nhiệt độ chảy, °C	3180 = 20
– Nhiệt độ sôi, °C	5900

– Áp suất hơi ở 2225 <sup>0</sup> C, mm/Hg	1,18.10 <sup>6</sup>
– Tỷ nhiệt, (0 – 1200 <sup>0</sup> C), cal/g. <sup>0</sup> C	0,0653
– Hệ số nở dài	
+ Dọc trục C	12,45.10 <sup>-5</sup>
+ Thăng góc trục C	4,67.10 <sup>-6</sup>
– Điện trở suất, Ω.cm.10 <sup>6</sup>	
Ở 20 <sup>0</sup> C	19,8
Ở 2220 <sup>0</sup> C	125
Ở 2710 <sup>0</sup> C	134
– Công thoát điện tử, ev	4,8
– Độ dẫn nhiệt, cal/cm.s. <sup>0</sup> C	0,17
– Độ cứng HB (kim loại ủ), kG/mm <sup>2</sup>	~200
– Giới hạn bền khi kéo, kG/mm <sup>2</sup> (thời rèn rồi ủ)	115,5
– Modun đàn hồi, kG/mm <sup>2</sup>	47000
– Tiết diện bắt nơtron, barn	85

Như vậy, về nhiệt độ chảy reni chiếm vị trí thứ hai sau vonfram, và mật độ khá lớn chỉ đứng sau osmi, iridi và platin. Điện trở suất của reni gấp khoảng 4 lần so với vonfram và molipden.

Khác với fonfran, reni dẻo ở trạng thái đúc và kết tinh lại và có thể biến dạng nguội.

Reni có trị số modun đàn hồi rất lớn. Sau một mức độ biến dạng không lớn, độ cứng của reni tăng mạnh tới 800HB (xuất hiện biến cứng mạnh), nhưng sau khi ủ phụ thuộc vào môi trường (hidro) hoặc trong chân không, reni lại phục hồi độ dẻo. Các chi tiết từ reni (khác với từ vonfram) chịu được nung và làm nguội nhiều lần mà không bị mất độ bền. Mỗi hàn của reni không dòn.

Độ bền của reni ở nhiệt độ tới 1200 – 1500<sup>0</sup>C cao hơn vonfram và vượt đáng kể so với molipden.

Về tính chất hoá học, reni bền vững trong không khí ở nhiệt độ thường. Kim loại này bị oxi hoá ở nhiệt độ cao hơn 300<sup>0</sup>C tạo thành oxi Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Với hidro reni không phản ứng cho tới nhiệt độ chảy, nó bền vững hơn vonfram ở trong khí quyển chứa hơi ẩm ở nhiệt độ cao.

Với nitơ, reni không có tác động. Thực ra có tồn tại hợp chất nitrit reni, nhưng nó thu được nhờ phản ứng giữa clorua reni và amoniac, chứ không phải trực tiếp từ reni và nitơ.

Reni không tạo cacbit, mặc dù không có tương tác hoá học giữa reni và cacbon, song không cho phép nung reni trong nồi grafit, vì có hiện tượng cacbon khuếch tán vào reni làm giảm độ bền cơ của kim loại này.

Với fluo và clo, reni có phản ứng, còn đối với brom và iốt thì thực tế reni không có tác động.

Reni không bị ăn mòn trong các axit HCl và HF khi nguội và cả khi nung. Trong axit  $\text{HNO}_3$ , axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc nóng và trong  $\text{H}_2\text{O}_2$  thì reni bị hoà tan.

Reni bền vững dưới tác động của các kim loại lỏng như thiếc, kẽm, bạc và đồng, nhưng dễ dàng bị ăn mòn bởi nhôm lỏng và dễ dàng hoà tan trong các kim loại lỏng niken và sắt.

Với các kim loại khó chảy khác, reni tạo thành hợp kim có vùng dung dịch rắn rộng.

So với vonfram, reni tác động với nhôm oxit yếu hơn khi ở nhiệt độ cao trong chân không. Điều này quan trọng khi sử dụng nó làm bộ phận nung nóng catốt trong thiết bị điện tử.

Reni được sử dụng trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như: sản xuất đèn điện và thiết bị điện chân không, tiếp điểm điện, cặp nhiệt đo nhiệt độ cao, sản xuất hợp kim khó chảy và bền nóng, chế tạo dụng cụ, công nghiệp hoá học.

#### *– Sản xuất đèn điện và thiết bị điện chân không*

Reni hoặc hợp kim của nó với vonfram và với molipden dùng để thay thế cho vonfram trong nhiều trường hợp của lĩnh vực này. Ưu việt của reni so với vonfram là tính bền cao hơn và giữ được độ dẻo trong trạng thái kết tinh lại cũng như có điện trở lớn hơn.

Các ưu điểm trên đây của reni được phát huy trong các trường hợp cần thiết làm việc lâu dài của đèn điện và thiết bị điện tử, đặc biệt trong điều kiện có tải trọng động (thí dụ trong các đèn điện tử của thiết bị radar hàng không, trong các đèn của vận tải đường sắt và các đèn chiếu sáng). Từ reni và hợp kim của vonfram với reni (tới 30%Re) người ta chế tạo các dây tóc, lõi catôt và thanh nung cũng như lưới đèn vô tuyến. Khác với vonfram hợp kim W + 30%Re kết tinh lại đủ dẻo ở nhiệt độ thường.

Trong các thiết bị điện tử cũng còn dùng hợp kim Mo + 50%Re kết hợp được độ dẻo cao và độ bền.

#### *– Tiếp điểm điện*

Reni và hợp kim của nó với vonfram có đặc tính chống mài mòn cao, chống được ăn mòn điện trong điều kiện có hồ quang. Vì vậy, nó là vật liệu tốt để chế tạo tiếp điểm điện. Ngoài ra reni và hợp kim của nó với vonfram có khả năng chống ăn mòn cao trong khí quyển, đặc biệt khí quyển nhiệt đới. Vì vậy chúng là vật liệu tiếp điểm điện lý tưởng.

#### *– Cặp nhiệt đo nhiệt độ cao*

Cặp nhiệt từ reni và hợp kim của nó với vonfram và với molipden có sức điện động nhiệt cao và ổn định.

Cặp nhiệt thường dùng làm bằng hợp kim W + 5%Re, W + 20%Re. Sức điện động nhiệt của cặp này trong vùng nhiệt độ 0 – 2500°C có hàm tuyến tính với nhiệt độ. Ở 2000°C sức điện động nhiệt bằng 30mV. Ưu điểm của cặp nhiệt loại này là dây điện cực giữ được bền dẻo khi nung lâu dài ở nhiệt độ cao.

#### *– Sản xuất hợp kim khó chảy*

Hợp kim reni với các kim loại khó chảy khác (vonfram, molipden, tantali) có đặc tính bền nhiệt cao và khó chảy. Cùng với điều kiện đó, việc cho reni vào vonfram và molipden làm tăng độ dẻo.

Hợp kim bền nóng reni được dùng trong kỹ thuật hàng không và vũ trụ (chi tiết động cơ, đầu tên lửa, chi tiết của lò phản ứng hạt nhân vũ trụ, cánh tuốc bin khí).

### – Chế tạo công cụ

Reni và hợp kim của nó có ưu điểm cứng và độ chống mài mòn cao. Vì vậy rất có triển vọng sử dụng chúng trong chế tạo các công cụ. Thí dụ chế tạo trục của thiết bị trác địa, trụ, khớp của cần...

Reni được xem là vật liệu chế tạo lò xo làm việc ở nhiệt độ cao, vì ở điều kiện đó, reni vẫn giữ nguyên được độ cứng và không bị biến dạng.

### – Công nghiệp Hoá học

Reni có thể dùng làm chất xúc tác, thay thế cho các kim loại nhóm platin đắt tiền hơn, trong Công nghiệp cracking dầu mỏ. Dùng chất xúc tác reni cho phép làm tăng năng suất thiết bị cracking và tăng sản lượng cacbua hidro thơm.

### • Tali

Tali là kim loại mềm, có màu trắng bạc, kết tinh ở dạng tinh thể lục giác (bền vững dưới  $230^{\circ}\text{C}$ ), với các thông số mạng  $a = 3,450\text{Å}$ ,  $c = 5,520\text{Å}$  và ở dạng lập phương diện tâm (bền vững trên  $230^{\circ}\text{C}$ ), với thông số mạng  $a = 4,841\text{Å}$ .

Dưới đây giới thiệu một số tính chất vật lý của tali:

– Khối lượng nguyên tử	204.39
– Mật độ, $\text{g}/\text{cm}^3$	11,85
– Nhiệt độ chảy, $^{\circ}\text{C}$	303
– Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	1460
– Độ cứng HB, $\text{kG}/\text{mm}^2$	3
– Tỷ nhiệt, ( $20 - 100^{\circ}\text{C}$ ), $\text{cal}/\text{g}\cdot^{\circ}\text{C}$	0,0326
– Độ dẫn nhiệt, $\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$	0.093
– Hệ số nở dài	$28\cdot 10^{-6}$
– Tăng thể tích khi đông đặc	3.23
– Điện trở suất ( $20^{\circ}\text{C}$ ), $\Omega\cdot\text{cm}$	$18\cdot 10^{-6}$
– Nhiệt độ chuyển sang trạng thái siêu dẫn, $^{\circ}\text{C}$	2,38
– Tiết diện bắt nơtron, barn	3,3

Trên cơ sở các số liệu này, nhận thấy rằng nhiều tính chất vật lý của tali gần giống với chì.

Về tính chất hoá học, trong không khí ở nhiệt độ thường, tali nhanh chóng bị xỉn màu và bị bao bọc bởi một màng oxit  $Tl_2O$ , rồi tiếp tục bị oxi hoá chậm. Ở trên  $100^{\circ}C$  tali bị oxi hoá nhanh tạo thành màng oxit hỗn hợp  $Tl_2O$  và  $Tl_2O_3$ .

Với clo, brom và iôt, tali phản ứng ở nhiệt độ thường, còn với lưu huỳnh – khi nung.

Tali hoà tan nhanh trong axit nitric, nhưng hoà tan chậm trong axit sunfuric. Trong axit clohidric, tali hoà tan yếu, do tạo thành màng tali clorua khó hoà tan.

Trong dung dịch kiềm, tali không hoà tan.

Tali bị ăn mòn chậm trong nước khi có mặt không khí.

Về công dụng của tali, nói chung kim loại này có số lượng yêu cầu không lớn. Lĩnh vực chủ yếu sử dụng tali là: Quang học hồng ngoại, Điện tử bán dẫn và Sản xuất hợp kim.

#### – Quang học hồng ngoại

Từ đơn tinh thể, dung dịch rắn bromua và ioduua tali, bromua và clorua tali người ta chế tạo các cửa chiếu, kính lúp, thấu kính và các cuvet của các dụng cụ quang học làm việc trong vùng phổ hồng ngoại (thiết bị quang học quân sự, kính quang phổ). Các đơn tinh thể này cho đi qua một vùng rộng lớn tia hồng ngoại.

Từ sunfua và oxi – sunfua tali, người ta chế tạo các quang trở có độ nhạy cao đối với tác động của tia hồng ngoại. Các quang trở đó được dùng để làm tín hiệu trong bóng tối và trong sương mù dày đặc. Quang trở tali còn dùng để chế tạo đèn chiếu hồng ngoại hướng dẫn chỗ hạ cánh trên sân bay tối, cũng như dùng để chụp ảnh hồng ngoại.

#### – Điện tử bán dẫn

Tali được dùng trong chế tạo chỉnh lưu selen. Cụ thể là chỉnh lưu selen gồm lớp selen phủ lên trên tấm sắt mạ niken. Trên lớp selen lại có



lớp hợp kim cadimi, thiếc và bitmut (điện cực trên). Cho tali vào thành phần hợp kim của điện cực trên làm tăng điện áp ngược của chỉnh lưu tới 40V (khác với 30V của chỉnh lưu thông thường).

#### – Sản xuất hợp kim

Cho thêm tali vào thành phần của các hợp kim ở trên làm tăng tính chống mài mòn. Như hợp kim 72%Pb, 15%Sb, 5%Sn và 8%Tl tốt hơn nhiều so với hợp kim babbit thiếc.

Hợp kim chì có thêm tali sẽ tăng độ bền chống ăn mòn. Thí dụ, hợp kim 70%Pb, 20%Sn, 10%Tl bền vững ở trong axit clohidric và nitric.

Ngoài các lĩnh vực sử dụng trên, tali còn được dùng trong một số trường hợp khác như chế tạo đèn khí tali có tia đơn sắc (màu xanh lá cây) dùng để khắc độ trong thiết bị quang phổ, đánh giá ảnh chụp tia X trong y học. Đồng vị phóng xạ  $Tl^{210}$  (chu kỳ bán phân huỷ 2,7năm) dùng làm nguồn bức xạ tia  $\beta$  dùng trong thiết bị kiểm tra vật liệu (máy dò khuyết tật) ngay trong quá trình sản xuất, và nói riêng còn dùng để đo chiều dày của chi tiết và lớp mạ, phủ.

#### • Kim loại đất hiếm

Kim loại đất hiếm có màu trắng xám (riêng neodim và prazeodim có ánh vàng), ở trạng thái bột có màu xám đến đen.

Kim loại đất hiếm chính là các nguyên tố hoá học thuộc nhóm phụ III của bảng tuần hoàn Mendêlêep có số thứ tự từ 57 – 71. Chúng có cấu trúc và tính chất rất giống nhau, có lớp điện tử ngoài cùng như nhau, chỉ khác nhau ở quỹ đạo 4f.

Phần lớn kim loại đất hiếm kết tinh ở dạng mạng tinh thể tứ diện (trừ xeri và ytecbi – lập phương diện tâm, oropi – lập phương thể tâm và xamari – thoi).

Một số tính chất vật lý của kim loại đất hiếm được trình bày ở bảng 1.2.

**Bảng 1.2.** Một số tính chất vật lý của kim loại đất hiếm

Kim loại	Khối lượng nguyên tử	Nhiệt độ chảy, °C	Nhiệt độ sôi, °C	Mật độ, g/cm <sup>3</sup>
La	138,905	920	3470	6,18
Ce	140,12	797	3470	6,79
Pr	140,907	935	3017	6,71
Nd	144,24	1024	3210	6,96
Sm	150,4	1072	1670	7,50
Eu	151,96	826	1340	5,30
Gd	157,25	1312	2830	7,80
Tb	158,925	1364	2480	8,19
Dy	162,50	1407	2330	8,35
Ho	164,930	1461	2490	8,65
Er	167,26	1497	2390	9,01
Tm	168,934	1545	1720	9,20
Yb	173,04	824	1320	7,02
Lu	174,967	1652	3000	9,79
Y	88,906	1502	2600	4,50

Từ bảng 1.2 nhận thấy rằng mật độ của các kim loại đất hiếm nói chung tăng dần lên theo số thứ tự. Căn cứ vào điều này cũng như chủ yếu do sự phân bố gần gũi nhau trong tự nhiên (quặng), người ta phân chúng thành 2 nhóm: nhóm nhẹ và nhóm nặng.

– Nhóm nhẹ (nhóm xeri): La, Ce, Pr, Nd, Pn, Sm, Eu

– Nhóm nặng (nhóm itri): Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu và kể cả Y được ghép vào.

Về tính chất hoá học, nói chung kim loại đất hiếm có hoá trị III, nhưng có một số trong chúng ngoài hoá trị III còn có hoá trị IV như: Ce, Pr, Tb và có hoá trị II như: Sm, Eu, Yb. Sự bất thường này được giải thích bằng sự khác nhau về năng lượng ở quỹ đạo 4f.

Kim loại đất hiếm có hoạt tính hoá học lớn, ở trong không khí ẩm chúng bị mờ xỉn do bị bao phủ một lớp màng oxit. Kim loại nhóm nặng bền vững trong không khí hơn so với nhóm nhẹ. Khi nung trong khí quyển, kim loại đất hiếm bị cháy tạo thành oxit. Ái lực với oxi giảm khi tăng số thứ tự.

Kim loại đất hiếm tác động với halogen ở nhiệt độ cao. Khi nấu chảy với S, Se, Te tạo thành sunfua, selenit và telurit. Với cacbon và khí cacbon tạo thành cacbit  $LnC_2$ . Khi nấu chảy kim loại đất hiếm với fosfo tạo thành fosfit  $LnP$ , với hidro tạo thành  $LnH_3$  và  $LnH_2$ , khi nung đỏ với nitơ tạo thành nitrit  $LnN$ .

Kim loại đất hiếm hoà tan trong  $H_2SO_4$  và  $HCl$  với bất kỳ nồng độ nào, và hoà tan trong  $HNO_3$  đậm đặc.

Kim loại đất hiếm không tác động với kiềm ngay cả khi nung.

Là chất khử mạnh, kim loại đất hiếm có khả năng hoàn nguyên nhiều oxit tới kim loại.

Kim loại đất hiếm tạo thành hợp kim với nhiều kim loại và tạo thành hợp chất với nhiều phi kim loại.

Các lĩnh vực công nghiệp sử dụng kim loại đất hiếm bao gồm: Luyện kim; Công nghiệp silicat; Kỹ thuật điện, điện tử; Kỹ thuật hạt nhân,...

#### *- Luyện kim*

Kim loại đất hiếm có ái lực cao với phi kim loại (S, P,  $O_2$ ,  $N_2$ , C,  $H_2$ ). Các tạp chất này thường có mặt trong kim loại đen. Vì vậy kim loại đất hiếm được dùng để khử tạp (chất khử) rất có hiệu quả khi tinh luyện thép và hợp kim.

Kim loại đất hiếm (xeri và mismetan) cho vào thép có ảnh hưởng tốt đến cấu trúc thép, làm tăng độ bền cơ và độ chống ăn mòn cũng như làm tăng tính gia công (tính rèn). Thường thường thành phần kim loại đất hiếm cho vào thép không lớn, khoảng 0,2%.

Kim loại đất hiếm có vai trò quan trọng trong sản xuất gang và có độ bền cao (khoảng 0,15%Ce trong gang) và dùng để biến tính gang.

Trong luyện kim màu, kim loại đất hiếm được dùng làm chất hoàn nguyên của phản ứng nhiệt kim. Dùng chúng có hiệu quả hơn so với dùng nhôm.

Quan trọng nhất trong việc sử dụng kim loại đất hiếm vào luyện kim màu là chế tạo các hợp kim màu đặc biệt: hợp kim Al – Ce dùng trong piston và xilanh động cơ máy bay. Hợp kim bền nóng cơ sở Mg với kim loại đất hiếm dùng để đúc các chi tiết của máy bay siêu âm phản lực và vệ tinh nhân tạo.

– *Công nghiệp silicat*

+ *Thủy tinh*

Trong sản xuất thủy tinh, người ta dùng các oxit đất hiếm để tạo màu (vàng –  $\text{CeO}_2$ , đỏ –  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , xanh –  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ). Các kim loại Nd, Pr, Ce dùng trong kính hàn.

Để hấp phụ tia tử ngoại và lọc tia rơnghen người ta dùng Nd.

Kính có chứa xeri là kính chống phóng xạ dùng trong lò phản ứng hạt nhân.

Bột mài oxit đất hiếm dùng để mài kính quang học gọi là bột mài quang học.

+ *Gốm sứ*

Sứ chịu nhiệt độ cao như sứ từ  $\text{CeS}$  (có nhiệt độ chảy  $>2900^\circ\text{C}$ ) và sứ từ  $\text{ZrO}_2 + 15\%\text{Y}_2\text{O}_3$  chịu được nhiệt độ trên  $2000^\circ\text{C}$ , dùng để làm các chén đặc biệt để nấu các kim loại khó chảy.

Lớp phủ chịu nhiệt độ cao ( $\text{CeS}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) dùng trong tên lửa và máy bay phản lực.

Itri oxit –  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dùng trong chế tạo gốm sứ trong (giống như thủy tinh).

– *Kỹ thuật điện, điện tử*

Trong lĩnh vực này, kim loại đất hiếm được sử dụng vào nhiều mục đích cụ thể: dùng làm chất hút khí trong kỹ thuật chân không của các đèn điện tử, làm bộ nhớ bột từ trong máy tính điện tử, chất  $\text{Y}_2\text{O}_3$  có pha

thêm Eu phát màu đỏ dùng làm chất phát màu, và Nd dùng làm chất lọc màu trong vô tuyến truyền hình màu, xêri oxit cùng với titan oxit ( $\text{CeO}_2 + \text{TiO}_2$ ) dùng làm chất điện môi. Nam châm có pha samari là loại nam châm cực mạnh dùng trong các thiết bị điện và điện tử đặc biệt, ferit đất hiếm kết hợp được nhiều tính chất quan trọng (bán dẫn, điện môi, từ tính) chính là vật liệu quý để làm lõi từ trong các thiết bị vô tuyến truyền hình.

– *Kỹ thuật hạt nhân*

Các kim loại đất hiếm: Gd, Sm, Eu có tiết diện bắt nơtron lớn so với Bo, Cd, Hf. Vì vậy chúng được dùng làm thanh điều chỉnh việc bắn phá nơtron trong lò phản ứng hạt nhân.

Ytri không tác động với urani nóng chảy và có tiết diện bắt nơtron bé nên được sử dụng làm vật liệu kết cấu trong lò phản ứng hạt nhân

– *Các lĩnh vực khác*

Kim loại đất hiếm được dùng trong sơn, xúc tác, vải không thấm, phân vi lượng. Trong số đó, xúc tác lọc dầu sử dụng đất hiếm nhiều nhất.

• **Kim loại phóng xạ**

Urani đứng ở vị trí 92 trong bảng tuần hoàn Mendêlêép. Urani tự nhiên có ba đồng vị:  $\text{U}^{238}$ (99,2739%),  $\text{U}^{235}$ (0,7204) và  $\text{U}^{234}$ (0,0057) (bảng 1.3).

**Bảng 1.3. Đồng vị tự nhiên của urani**

Đồng vị	Số thứ tự	Khối lượng nguyên tử	Số proton trong hạt nhân	Số nơtron trong hạt nhân	Chu kỳ bán huỷ, năm
$\text{U}^{238}$	92	238	92	146	$4,498 \cdot 10^9$
$\text{U}^{235}$	92	235	92	143	$7,13 \cdot 10^8$
$\text{U}^{234}$	92	234	92	142	$2,48 \cdot 10^5$

Các đồng vị của urani đều là chất phóng xạ, song chỉ có  $\text{U}^{235}$  là nhiên liệu hạt nhân quan trọng nhất. Khi phân chia hoàn toàn 1kg  $\text{U}^{235}$  giải phóng một năng lượng rất lớn bằng nhiệt cháy của 3000 tấn than đá, hoặc tương đương  $21,7 \cdot 10^6 \text{kW.h}$ . Các đồng vị khác cũng có vai trò trong nhiên liệu hạt nhân, nhưng hiện còn được ít sử dụng.

Urani là kim loại có màu xám thép, kết tinh ở 3 dạng thù hình:  $\alpha$ ,  $\beta$  và  $\gamma$ .

Pha  $\alpha$  bền vững tới:  $662^{\circ}\text{C}$ , pha  $\beta$  – tới  $774^{\circ}\text{C}$ , pha  $\gamma$  – từ  $774^{\circ}\text{C}$  đến nhiệt độ chảy.

Pha  $\alpha$  – mạng hình thoi, với các thông số mạng  $a = 2,8482\text{Å}$ ,  $b = 5,8665\text{Å}$ ,  $c = 4,9476\text{Å}$ ; pha  $\beta$  – tứ diện, với các thông số mạng  $a = 10,529\text{Å}$ ,  $c = 5,656\text{Å}$ ; pha  $\gamma$  – lập phương thể tâm, với thông số mạng  $a = 3,525\text{Å}$  (ở  $805^{\circ}\text{C}$ ).

Dưới đây là một số tính chất vật lý của urani:

– Khối lượng nguyên tử	238,029
– Mật độ, $\text{g/cm}^3$	19,05
– Nhiệt độ chảy, $^{\circ}\text{C}$	$1130 \pm 1$
– Nhiệt độ sôi, $^{\circ}\text{C}$	3818
– Độ dẫn nhiệt, $\text{cal/cm.s.}^{\circ}\text{C}$	
Ở $2 - 20^{\circ}\text{K}$	0,0195
Ở $100 - 225^{\circ}\text{C}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Ở $225 - 450^{\circ}\text{C}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$
– Điện trở suất, $\Omega \cdot \text{cm}$	
$0^{\circ}\text{C}$	$33,65 \cdot 10^{-6}$
Cán ở $300^{\circ}\text{C}$ , ủ ở $575^{\circ}\text{C}$	$26,4 \cdot 10^{-6}$
– Tỷ nhiệt, $\text{cal/ngt.g.}^{\circ}\text{C}$	
Ở $50^{\circ}\text{C}$	3
Ở $300^{\circ}\text{C}$	6,5
Ở $600^{\circ}\text{C}$	8
– Hệ số nở rộng	
Ở $25 - 125^{\circ}\text{C}$	$45,8 \cdot 10^{-6}$
Ở $25 - 325^{\circ}\text{C}$	$48,6 \cdot 10^{-6}$
– Modun đàn hồi (khi nén), $\text{kG/mm}^2$	$9,94 \cdot 10^5$

– Giới hạn chảy, kG/mm <sup>2</sup>	
Khi biến dạng 0,1%	18,9
Khi biến dạng 0,2%	23,1
– Giới hạn bền, kG/mm <sup>2</sup>	47,6 – 54,6
– Độ cứng HB, kG/mm <sup>2</sup>	
Khi bé hơn 200°C	200 – 220
Ở 200 – 650°C	13

Về tính chất hoá học, trong các hợp chất, urani có các hoá trị: +2, +3, +4, +5, và +6. Trị số bán kính ion tăng lên khi giảm hoá trị: 0,79A<sup>0</sup> đối với U(VI), 1,05A<sup>0</sup> đối với U(IV), 1,2A<sup>0</sup> đối với U(III).

Urani là chất hoàn nguyên mạnh, đặc biệt ở trong dung dịch nước, urani (III) có thể bị oxi hoá và hoàn nguyên nước tới hidro tự do.

Urani (VI) là dạng bền vững nhất, trong dung dịch axit hoặc trung tính nó tồn tại ở dạng [U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup>. Trong dung dịch, urani (IV) bị oxi hoá thành urani (VI) bởi đại đa số các chất oxi hoá thông thường.

Trong dung dịch axit HNO<sub>3</sub> urani bị hoà tan nhưng ở mức vừa phải vì trên bề mặt urani tạo thành màng thụ động.

Axit HCl (12N) tác động mạnh với urani tạo thành muối hoá trị 4. Còn axit HCl nồng độ thấp hơn thì phản ứng tương đối chậm. Tuy nhiên nếu như đun sôi thì ngay cả axit HCl loãng cũng phản ứng mạnh.

Axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> phản ứng yếu với urani, nếu cho thêm chất oxi hoá thì khả năng hoà tan urani trong axit này được tăng cường. Nếu dùng phương pháp hoà tan điện hoá thì có thể hoà tan hoàn toàn urani trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cũng như các axit khác.

Axit HF đậm đặc phản ứng chậm với urani vì trên bề mặt kim loại tạo màng fluorua urani. Nung và cho thêm chất oxi hoá cũng không tăng cường được phản ứng.

Ở nhiệt độ thường axit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% phản ứng chậm với urani, nhưng khi sôi thì phản ứng tiến hành nhanh do tạo thành phức dễ tan. Khả năng hoà tan urani trong axit này sẽ được tăng cường khi cho thêm chất oxi hoá.

Các axit hữu cơ phản ứng với urani chỉ khi có chất xúc tác. Thí dụ, axit axêtic hoà tan urani tạo thành muối (IV) chỉ khi có mặt axit HCl.

Dung dịch hidroxit natri, kali và của các kim loại khác phản ứng yếu với urani. Dung dịch kiềm chứa  $H_2O_2$  hoà tan urani và nhiều hợp chất của nó tạo thành peuranat.

Độ hoà tan urani ở dạng hợp kim phụ thuộc vào nguyên tố hợp kim. Như, hợp kim urani với chì hoặc với bitmut phản ứng ngay cả với nước, còn hợp kim urani với đồng hoặc với kẽm dễ dàng hoà tan trong axit  $HNO_3$ .

Trong vùng nhiệt độ  $300 - 700^\circ C$ , chất hoà tan mạnh urani là bitmut. Dung dịch urani trong bitmut có thể dùng làm nguyên liệu hạt nhân.

Các hợp chất quan trọng của urani đóng vai trò lớn trong sản xuất urani là oxit, nitrit, cacbit, hidrit và muối halogenua.

Nhờ vỏ điện tử rất phức tạp, urani có thể tạo thành nhiều phức chất với các chất vô cơ và hữu cơ:  $[UO_2F_3]$ ,  $[UO_2F_5]^{3-}$ ,  $[UO_2F_6]^{4-}$ ,  $[UO_2Cl_4]^{2-}$ ,  $[UO_2(NO_3)_4]^{2-}$ ,  $[UO_2(NO_3)_3]^-$ ,...

Vào thời kỳ đầu khi mới tìm ra urani, nó được dùng trong các ngành công nghiệp như: Thuỷ tinh, gốm, sứ, Luyện kim và dùng làm chất xúc tác.

Trong ngành Công nghiệp thuỷ tinh, gốm sứ, các hợp chất urani được dùng làm chất tạo màu. Chẳng hạn, khi cho thêm natri uranat (đến 0,006%) vào thuỷ tinh sẽ làm cho thuỷ tinh có màu vàng, biến đổi tỷ lệ  $UO_2$  và  $UO_3$  có thể thu nhận được thuỷ tinh từ màu xanh đến màu đen.

Trong Luyện kim, fero urani được dùng để khử oxi và nitơ trong thép. Thêm một lượng nhỏ urani (khoảng 1%) vào thép có tác dụng tăng độ cứng của thép mà vẫn không làm thay đổi độ dẻo của nó. Urani cũng có thể được sử dụng để chế tạo hợp kim màu. Hợp kim urani với niken (25%U) có khả năng chịu axit cao. Hợp kim cơ sở đồng chứa 35%Pb, 10%U có độ chống mài mòn cao.

Urani oxit dùng làm chất xúc tác đối với các phản ứng oxi hoá và phản ứng khử của các chất hữu cơ. Urani vanadat dùng làm chất xúc



tác trong Công nghiệp cracking dầu mỏ. Urani kim loại và cacbit urani là các chất xúc tác tốt cho quá trình tổng hợp amoniac.

Ngày nay ứng dụng chủ yếu của urani là làm nhiên liệu cho nhà máy điện hạt nhân và các lĩnh vực khác trong ngành Năng lượng nguyên tử.

Hiện nay, trên thế giới có 438 lò phản ứng hạt nhân đang vận hành, cung cấp khoảng 16% sản lượng điện. Nhu cầu về urani trên thế giới khoảng 60.000 tấn.

Ngoài việc sử dụng cho ngành Điện, urani được dùng trong động cơ hạt nhân để cung cấp năng lượng cho tàu ngầm, tàu phá băng và các phương tiện vận tải khác. Đồng thời, urani còn được sử dụng nhiều trong Kỹ thuật quân sự (bom nguyên tử, đầu đạn hạt nhân...).

Liên quan với việc phân chia urani bằng bắn phá nơtron, kỹ thuật hạt nhân, bức xạ và đồng vị phóng xạ cũng được ứng dụng rộng rãi trong y học, kiểm tra sản phẩm và nông nghiệp.

## Chương 2

# LUYỆN VÀNG

### 2.1. NGUYÊN LIỆU VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP LUYỆN VÀNG

Nguyên liệu luyện vàng bao gồm quặng vàng, bán sản phẩm chứa vàng của các quá trình xử lý quặng đa kim và các chi tiết phế liệu chứa vàng. Trong đó quặng vàng là nguyên liệu chủ yếu.

#### • Quặng vàng

Vàng nằm trong quặng ở dạng kim loại tự sinh. Kích thước hạt vàng thường bé hơn 0,1mm và có thể mịn tới mức chỉ quan sát được bằng kính hiển vi hoặc không. Một số trường hợp đặc biệt tìm thấy vàng ở dạng cục lớn có khối lượng hàng kg. Ngoài ra vàng còn ở dạng khoáng hợp chất với telur (đôi khi với selen) như khoáng calaverit  $AuTe_2$ , crennerit  $(Au, Ag)Te_2$  và petzit  $(Ag, Au)Te$ .

Hạt vàng tự sinh không nguyên chất, trong nó có chứa các tạp chất chính như: bạc, đồng, sắt và một số lượng nhỏ các tạp chất: asen, chì, bitmut, telur, niken, mangan và nhóm platin. Thông thường hạt vàng tự sinh chứa 75 – 90%Au, 1 – 10%Ag, 0,2%Cu, tới 1%Fe.

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

Quặng vàng gốc là quặng vàng nguyên sinh gồm các hạt vàng tự sinh xâm nhiễm trong đá cùng với các khoáng khác như thạch anh và các khoáng sunfua. Người ta có thể phân loại quặng vàng gốc như sau:

- Quặng vàng thạch anh. Quặng này thực tế không chứa khoáng sunfua và là loại quặng phổ biến.
- Quặng vàng thạch anh – pyrit.

- Quặng vàng thạch anh – arsenopyrit
- Quặng vàng thạch anh – antimon (antimon – vàng)
- Quặng vàng đồng sunfua.

Quặng vàng sa khoáng là quặng thứ sinh. Trong quặng vàng này các hạt vàng ở lẫn với cát và đất sét.

Hàm lượng vàng trong quặng giao động trong một phạm vi lớn từ bé hơn 1g/t đến hàng trăm g/t. Thông thường quặng vàng chứa 5 – 10 g/t Au. Hiện nay có thể xem quặng vàng sa khoáng chứa 1 g/t Au và quặng vàng gốc chứa 3 g/t Au là quặng xử lý có kinh tế.

Ngoài quặng vàng ra, vàng còn ở lẫn trong các quặng kim loại màu khác như quặng đồng, quặng chì, kẽm, quặng thiếc.

Trên thế giới quặng vàng có ở nhiều nơi nhưng tập trung ở Nam Phi, Canada, Mỹ, Úc. Hiện nay trữ lượng vàng chắc chắn (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.

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

Ở nước ta có tới 25 khu vực có triển vọng về vàng: mỏ vàng tập trung chủ yếu ở Bồng Miêu, Trà Dương (Quảng Nam – Đà Nẵng), Ngân Sơn, Pắc Lạn (Cao Bằng), Kim Bôi (Hoà Bình), Trà Nặng (Lâm Đồng), Hiếu Liêm, Vĩnh An (Đồng Nai). Các mỏ vàng (gốc và sa khoáng) nói chung bé, thường trên dưới 1t vàng. Loại mỏ trên 5t vàng chiếm 8,3%, loại mỏ 4 – 5t vàng chiếm 5,5%. Ở một số mỏ hàm lượng vàng trung bình trong quặng đạt tới 10g/t Au, có nơi đạt tới 23 – 24 g/t (Pắc Lạn).

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

### • Tinh quặng vàng

Do hàm lượng vàng trong quặng bé nên thường phải làm giàu để thu được tinh quặng vàng. Luyện vàng từ tinh quặng rõ ràng thuận lợi hơn so với luyện trực tiếp từ quặng.

Phương pháp làm giàu quặng chủ yếu là tuyển bằng trọng lực, dựa vào sự chênh lệch lớn trọng lượng riêng của các hạt vàng ( $17 - 18\text{g/cm}^3$ ) và đất đá ( $2,6 - 5\text{g/cm}^3$ ).

Quặng vàng gốc được nghiền mịn để tách các hạt vàng xâm nhiễm hoặc quặng vàng sa khoáng được tuyển trọng lực trên máy lắng và bàn đãi. Đối với quặng vàng có hạt lớn thường nghiền tới độ hạt  $-0,4\text{mm}$ , nhưng đại đa số quặng ngoài hạt vàng lớn còn có nhiều hạt vàng bé nên cần phải nghiền mịn tới độ hạt  $-0,043\text{mm}$ .

Quá trình làm giàu trên máy lắng chỉ là sơ bộ vì mức thu hồi tinh quặng (tỷ lệ lượng tinh quặng thu được so với lượng quặng ban đầu) càng bé thì mất mát càng lớn. Thí dụ mức thu hồi tinh quặng 8% thì mất mát vàng 35 - 40% mức thu hồi tinh quặng 0,1 - 0,2% mất mát vàng lên tới 75%. Vì vậy quá trình làm giàu chủ yếu được thực hiện trên bàn đãi. Năng suất của quá trình tuyển bàn đãi phụ thuộc vào độ hạt của quặng vàng. Đối với quặng có hạt vàng lớn, năng suất đạt  $20\text{t/m}^2/\text{ngày}$ . Đối với quặng vàng hạt mịn năng suất thấp  $1,5 - 10\text{t/m}^2/\text{ngày}$ .

Phương pháp tuyển trọng lực cho phép thu được tinh quặng vàng chứa 50 - 500g/t Au hoặc lớn hơn, với hiệu suất thu hồi 25 - 77% tùy thuộc chủ yếu vào chất lượng quặng.

Cần chú ý rằng trong các phần luyện vàng trình bày ở sau, để tổng quát và đơn giản hoá người ta thường dùng danh từ quặng vàng, nhưng cần hiểu đó là tinh quặng vàng hoặc quặng vàng chưa được làm giàu.

### • Nguyên liệu chứa vàng khác

Nguyên liệu chứa vàng khác gồm các sản phẩm trung gian và phế liệu.

Các sản phẩm trung gian thu được trong các quá trình xử lý quặng đa kim chủ yếu là bùn cực dương tinh luyện đồng chứa khoảng 0,1 - 2%Au

và bã, bùn cực dương tinh luyện chỉ chứa tới 0,2%Au. Ngoài ra, bã của quá trình hoà tách quặng antimon và bã pyrit thu được sau khi thiêu quặng pyrit cũng là các sản phẩm trung gian chứa vàng đáng chú ý.

Các phế liệu chứa vàng thường là dung dịch thải và hợp chất vàng, bụi rác của xưởng chế tạo kim hoàn, mỹ nghệ, đồ trang sức và các chi tiết công nghiệp thải ra làm bằng vàng và hợp kim vàng. Hàm lượng vàng trong phế liệu, tùy thuộc từng trường hợp cụ thể, có thể giao động trong một phạm vi lớn.

Ngoài quặng vàng và các nguyên liệu chứa vàng khác nêu trên, còn có thể kể ra một dạng tài nguyên chứa vàng khác, được xem như nguồn nguyên liệu để thu hồi vàng trong tương lai đó là nước biển, hồ chứa vàng.

Trung bình trong nước biển có khoảng 5mg/t vàng. Cá biệt có nơi (như vùng biển gần Australia) hàm lượng vàng tới 250mg/t.

Một số hồ nước có hàm lượng vàng cao như hồ Mono (California – Mỹ) 540mg/t vàng.

Vàng trong nước biển, hồ chủ yếu ở dạng halogenua, có thể thu hồi nó bằng các phương pháp như: trao đổi ion, ximăng hoá hoặc điện phân.

### • Các phương pháp luyện vàng

Có nhiều phương pháp luyện vàng từ quặng, mỗi một phương pháp thích ứng với một hoặc một số loại quặng vàng nhất định.

Đối với các loại quặng vàng thông thường như quặng sa khoáng, quặng gốc thạch anh chứa ít sunfua và oxit sắt thì dễ dàng luyện bằng các phương pháp phổ biến như sau:

- Phương pháp amangam
- Phương pháp xianua

Đối với các loại quặng vàng khác khó thu hồi như quặng 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 đồng sunfua, quặng vàng thạch anh antimon, quặng chứa nhiều sắt,... đều cần thiết phải xử lý bằng các phương pháp đặc biệt như: tuyển nổi, thiêu, hoà tách cao áp, gia công nhiệt....

Phương pháp amangam thích hợp với loại quặng vàng thông thường có độ hạt vàng lớn. Quá trình này được thực hiện bằng cách hoà tan quặng vàng (thường là tinh quặng) vào thủy ngân. Sau quá trình này (amangam hoá) thu được vàng amangam – hỗn hợp Hg – Au. Từ vàng amangam người ta thu được vàng bằng chưng bay hơi để tách vàng khỏi thủy ngân.

Phương pháp xianua thích hợp để xử lý các loại quặng vàng thông thường có độ hạt vàng mịn mà phương pháp amangam không có khả năng. Thực chất của phương pháp xianua là hoà tách tinh quặng vàng trong dung dịch loãng muối xianua kim loại kiềm, kiềm thổ (KCN, NaCN, CaCN<sub>2</sub>). Dung dịch thu được chứa vàng được đưa đi kết tủa để thu hồi vàng.

Phương pháp luyện vàng có thể được sử dụng riêng biệt hoặc kết hợp tùy theo từng đối tượng quặng vàng cụ thể. Thí dụ đối với quặng vàng vừa chứa các hạt vàng lớn vừa chứa các hạt vàng mịn thì có thể phối hợp dùng hai phương pháp amangam và xianua nối tiếp nhau.

Phương pháp amangam và phương pháp xianua là hai phương pháp chính để xử lý quặng vàng, nhưng chúng có nhược điểm cơ bản là độc hại. Vì vậy sử dụng các phương pháp này phải triệt để tuân theo các quy tắc phòng độc trong an toàn lao động.

## 2.2. HỢP CHẤT VÀ HỢP KIM VÀNG

### • Hợp chất vàng

– Vàng oxit

Vàng oxit Au<sub>2</sub>O ở dạng bột màu tím xám, phân hoá thành nguyên tố vàng ở nhiệt độ lớn hơn 200°C. Vàng oxit Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – bột màu đen, dễ bị hoàn nguyên trong dòng khí hidro hoặc cacbon oxit khi nung nhẹ.

– Vàng fluorua

AuF<sub>3</sub> – bột màu vàng da cam, dễ dàng bị thủy phân trong dung dịch HF 40%. Nhiệt độ phân hoá thành vàng nguyên tố là 500°C. AuF<sub>3</sub> thu được khi nung AuBrF<sub>6</sub> tới 180°C. Chất này thu được khi hoà tan vàng trong BrF<sub>3</sub>.

AuF – ở trạng thái hơi, thu được khi phân huỷ AuF<sub>3</sub>.

#### – Vàng clorua

$\text{AuCl}_3$  – tinh thể hình kim màu đỏ, nhiệt độ chảy  $288^\circ\text{C}$  (dưới áp lực của khí clo); nhiệt tạo thành  $\Delta H_{298}^0 = -28,3 \text{ kcal/mol}$ .  $\text{AuCl}_3$  thu được khi nung bột vàng tới  $140 - 150^\circ\text{C}$  trong môi trường khí clo.

$\text{AuCl}$  – bột màu trắng phớt vàng, thu được khi phân huỷ  $\text{AuCl}_3$  ở nhiệt độ  $185 - 200^\circ\text{C}$ .  $\text{AuCl}$  không tan trong nước, nhưng khi có nước nó sẽ phân ly thành  $\text{Au}$  và  $\text{AuCl}_3$ .

#### – Vàng bromua

$\text{AuBr}_3$  – bột màu nâu sẫm, hoà tan trong nước và ête. Nhiệt tạo thành  $\Delta H_{298}^0 = -13,0 \text{ kcal/mol}$ .  $\text{AuCl}_3$  thu được khi cho vàng mới kết tủa tác dụng với brom ở nhiệt độ phòng. Khi nung nóng  $\text{AuBr}_3$  bị phân huỷ thành  $\text{AuBr}$ , rồi sau đó ra  $\text{Au}$  và  $\text{Br}$ . Khi xử lý  $\text{AuBr}_3$  bằng nước brom có chứa  $\text{KBr}$  sẽ tạo thành kali bromaurat  $\text{K}[\text{AuBr}_4]$ .

$\text{AuBr}$  – bột màu vàng xám, thu được khi nung  $\text{AuBr}_3$  tới  $140^\circ\text{C}$ . Khi nung lên đến  $270^\circ\text{C}$   $\text{AuBr}$  bị bay hơi, và nếu tiếp tục nung nóng thì nó sẽ phân ly ra  $\text{Au}$  và  $\text{Br}$ .

#### – Vàng iotua

$\text{AuI}_3$  – bột màu xanh sẫm gần như đen, không hoà tan trong nước.  $\text{AuI}_3$  thu được khi cho tác động  $\text{KI}$  lên dung dịch  $\text{AuCl}_3$ . Ở nhiệt độ thường  $\text{AuI}_3$  bị phân hoá tạo thành  $\text{AuI}$ .

#### – Phức vàng xianua

Các phức vàng xianua  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ ,  $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$  hoà tan tốt trong nước. Chúng có ý nghĩa thực tế lớn. Khi cho phân huỷ phức vàng xianua, thí dụ  $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , bằng axit sẽ tạo thành vàng xianua hoá trị 1  $\text{AuCN}$  – bột màu vàng chanh. Trong không khí khô và có ánh sáng  $\text{AuCN}$  không bị biến đổi nhưng chuyển sang màu xanh khi ẩm.  $\text{AuCN}$  không hoà tan trong nước, không bị phân huỷ bởi đại đa số các axit ngay cả khi đun sôi. Vàng xianua hoá trị 3  $\text{Au}(\text{CN})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  và phức xuất xứ của nó, thí dụ  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$  không bền vững, dễ dàng phân huỷ tạo thành vàng kim loại và không có ý nghĩa thực tế. Axit tương ứng  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  có thể thu được khi cho tác động  $\text{HCN}$

lên dung dịch  $\text{AuCl}_3$ . Chất này ở dạng tinh thể không màu, hoà tan nhiều trong nước, trong rượu và ête. Khi nung nóng  $\text{H}[\text{Au}(\text{CN})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sẽ tạo thành vàng kim loại.

Ngoài ra còn có phức vàng rodanhin hoá trị 1  $\text{AuSCN}$ . Phức này không hoà tan trong nước và các dung dịch hữu cơ.  $\text{AuSCN}$  phân huỷ ở  $140^\circ\text{C}$  và khi cho tác dụng với nước sẽ chuyển thành vàng rodanhin hoá 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

$\text{Au}_2\text{S}$  – chất rắn màu nâu sẫm, không tan trong các dung dịch loãng  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , thực tế không tan trong nước. Nó hoà tan trong các dung dịch có tính oxi hoá mạnh như nước cường toan và nước clo. Nó cũng hoà tan trong các dung dịch xianua kim loại kiềm tạo thành các muối tương ứng và hoà tan trong dung dịch sunfua kim loại kiềm.  $\text{Au}_2\text{S}$  thu được do tương tác của dung dịch đậm đặc  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$  với  $\text{H}_2\text{S}$  và  $\text{HCl}$  dư.

$\text{Au}_2\text{S}_2$  được điều chế do tác dụng của  $\text{H}_2\text{S}$  với muối vàng hoá trị 3 ở nhiệt độ thường. Khi nung nóng  $\text{Au}_2\text{S}_2$  sẽ phân ly ra  $\text{Au}$  và  $\text{S}$ .

$\text{Au}_2\text{S}_3$  – bột màu đen, thu được nhờ tác dụng gián tiếp của  $\text{Li}(\text{AuCl}_4)$  với  $\text{H}_2\text{S}$  ở  $263^\circ\text{K}$ .

– Vàng telua  $\text{AuTe}_2$  – hợp chất tự nhiên chứa trong quặng vàng (khoáng vật calaverit).

#### • 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 – telu và vàng – thuy ngân.

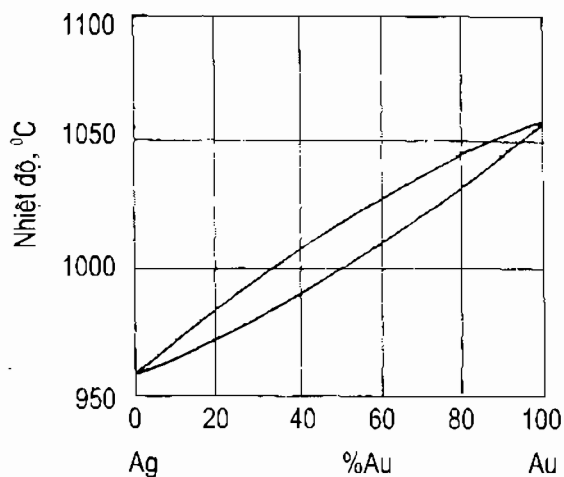
#### – Hệ vàng – bạc

Do sự gần giống nhau về thông số mạng nên vàng và bạc tạo thành hàng loạt dung dịch rắn liên tục (hình 2.1) loại 1. Nhiệt độ bắt đầu kết



ting tăng lên từ bạc tới vàng. Dung dịch rắn chứa 20 – 40%Ag có màu vàng xanh, chứa 50% Ag có màu vàng xám.

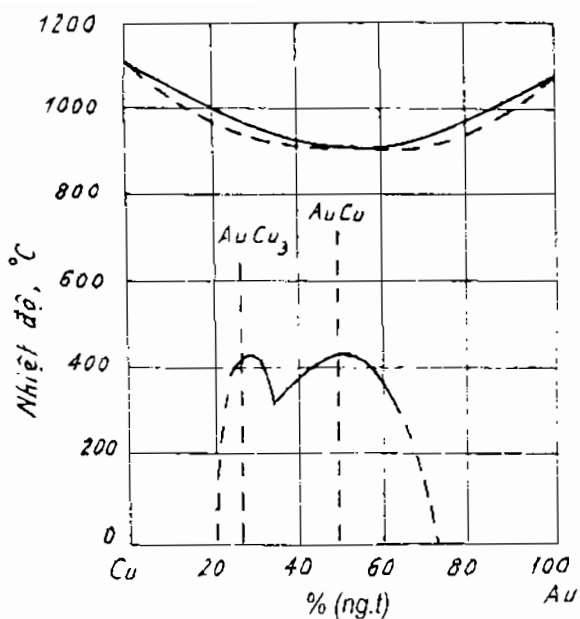
Hợp kim vàng – bạc mềm dễ gia công.



Hình 2.1. Hệ vàng – bạc

– Hệ vàng – đồng

Vàng với đồng cho hàng loạt dung dịch rắn liên tục loại 3 (hình 2,2) với cực tiểu ở 884°C và 18% Cu. Sau khi ủ lâu ở 500 – 670°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<sub>3</sub>Au. Điều này có thể giả thiết rằng có sự chuyển hoá dung dịch rắn thành hợp chất hoá học (liên kim). Hợp kim vàng – đồng có màu vàng hơi đỏ. Ủ ở nhiệt độ thấp hơn 425 – 450°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 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 hoà tan khi cho tác động axit nitric.



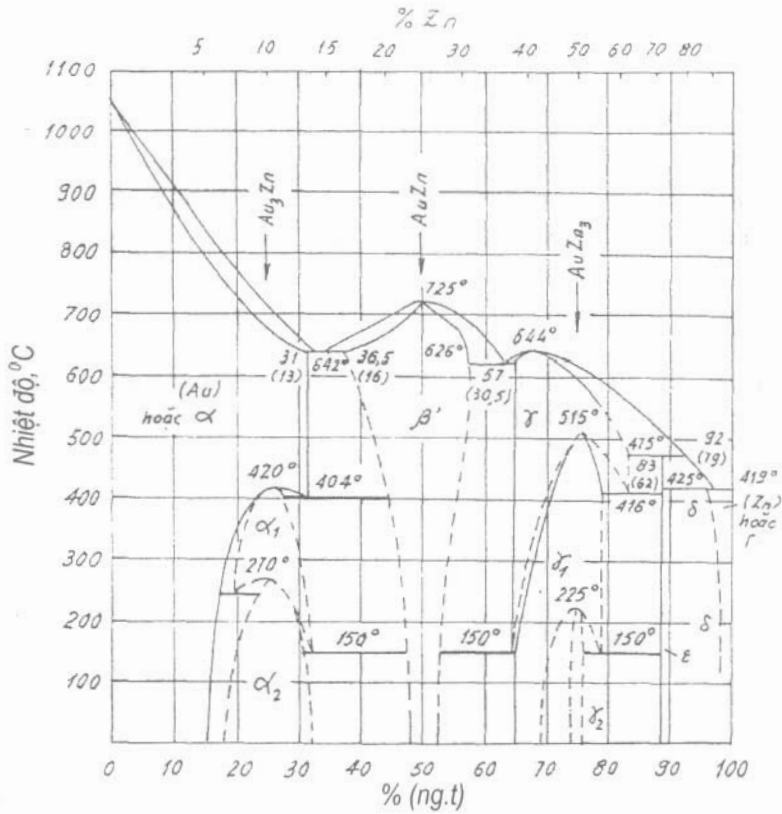
Hình 2.2. Hệ vàng - đồng

- Hệ vàng - kẽm

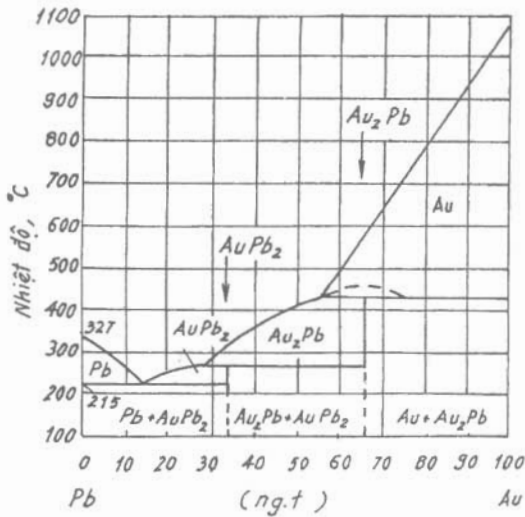
Vàng và kẽm tạo thành ba liên kim:  $Au_3Zn$ ,  $AuZn$  và  $AuZn_3$  (hình 2.3). Trong thực tế người ta dùng kẽm để thu hồi vàng từ chì thô dựa trên nguyên lý tạo thành các liên kim trên. Cụ thể là khi cho kẽm vào chì thô có chứa vàng sẽ tạo thành hợp chất liên kim khó chảy nổi lên trên bề mặt chì thô ở dạng bã. Từ bã đó người ta tiếp tục xử lý để thu hồi vàng.

- Hệ vàng - chì

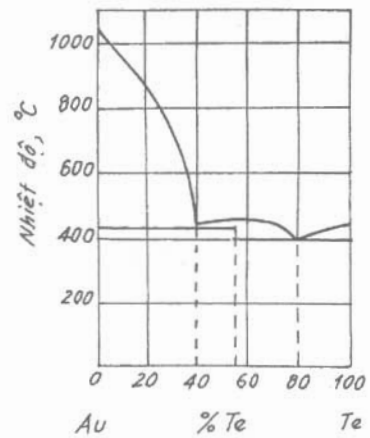
Vàng và chì tạo thành hai liên kim  $Au_2Pb$  và  $AuPb_2$ , chảy và phân hoá tương ứng ở  $418^\circ C$  và  $254^\circ C$ .  $AuPb_2$  và Pb tạo thành cùng tinh ứng với thành phần 15% Au với nhiệt độ chảy  $215^\circ C$  (hình 2.4). Ngay cả khi lượng tạp chất chì ở trong vàng bé cũng làm cho vàng giòn. Điều này được giải thích rằng chì dễ chảy, không hoà 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 hoà tan thu hồi vàng (phương pháp Cupen).



Hình 2.3. Hệ vàng - kẽm



Hình 2.4. Hệ vàng - chì



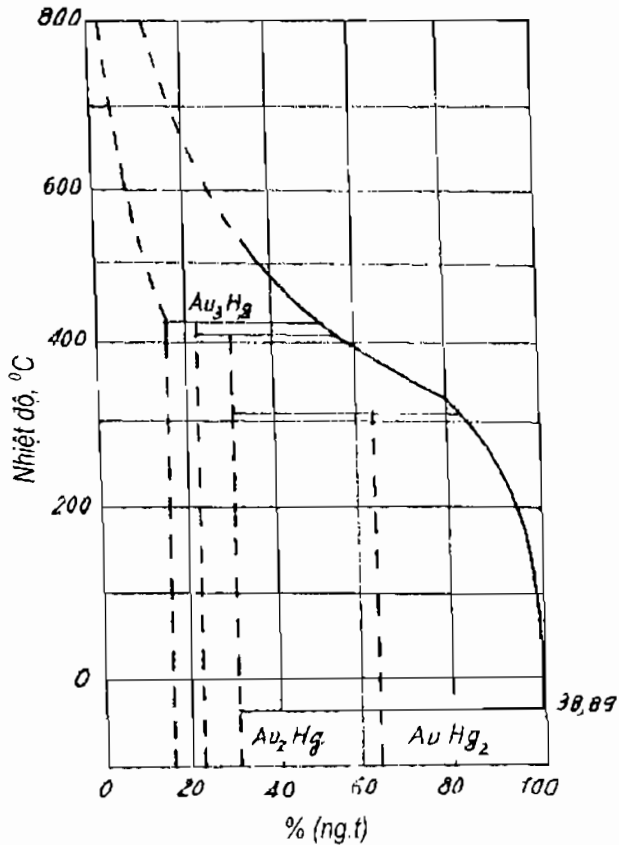
Hình 2.5. Hệ vàng - telur

– Hệ vàng – telur

Vàng và telur tạo thành hợp chất liên kim  $AuTe_2$  (hình 2.5). Độ hoà tan telur trong vàng rất bé. Chỉ 0.1% telur 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

Giản đồ trạng thái (hình 2.6) hệ Au – Hg chỉ ra rằng vàng và thủy ngân tạo thành hợp chất liên kim, và dung dịch rắn thủy ngân trong vàng.



Hình 2.6. Hệ vàng – thủy ngân

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

### 2.3. LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP AMANGAM

#### • Cơ sở lý thuyết

Quá trình amangam xảy ra nhờ khả năng thấm 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 hống thủy ngân (hình 2.6).

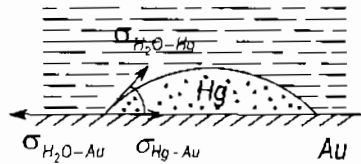
Theo giản đồ có ba hợp chất của vàng và thủy ngân là  $AuHg_2$ ,  $Au_2Hg$ ,  $Au_3Hg$  và dung dịch rắn 16,7% $Hg$ . Ở nhiệt độ khác nhau độ hoà tan của vàng trong thủy ngân khác nhau (bảng 2.1).

**Bảng 2.1.** Độ hoà tan của vàng trong thủy ngân

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

Các hợp chất của vàng và thủy ngân kém bền, dễ bị phân huỷ ở nhiệt độ dưới điểm nóng chảy, để giải phóng ra thủy ngân dư. Hợp chất  $AuHg_2$  có nhiệt độ giới hạn là  $310^{\circ}C$ , ở nhiệt độ cao hơn  $Au_2Hg$  phân huỷ thành  $Au_2Hg$  và  $Hg$ . Nhiệt độ giới hạn của  $Au_2Hg$  là  $402^{\circ}C$ , cao hơn nhiệt độ đó, từ  $402^{\circ} - 420^{\circ}C$ ,  $Au_2Hg$  phân huỷ thành  $Au_3Hg$  và thủy ngân. Cao hơn  $420^{\circ}C$  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 hoá 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 (hình 2.7). Vàng – nước ( $\sigma_{Au-H_2O}$ ), vàng – thủy ngân ( $\sigma_{Au-Hg}$ ), thủy ngân – nước ( $\sigma_{Hg-H_2O}$ ).



Hình 2.7. Sơ đồ thấm ướt vàng bởi thủy ngân

Sức căng bề mặt của thủy ngân rất lớn,  $\sigma_{Hg}$  bằng  $465 \text{ dyn/cm}^2$  trong khi sức căng bề mặt của nước  $\sigma_{H_2O}$  chỉ bằng  $72,8 \text{ dyn/cm}^2$ . Tác dụng tương hỗ giữa các sức căng bề mặt trong quá trình amangam hoá được biểu thị qua phương trình:

$$\sigma_{H_2O-Au} = \sigma_{Hg-Au} + \sigma_{H_2O-Hg} \cdot \cos\theta.$$

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{H_2O-Au} - \sigma_{Hg-Au}}{\sigma_{H_2O-Hg}}$$

Góc thấm ướt  $\theta$  càng nhỏ, mức độ thấm ướt vàng bằng thủy ngân càng lớn. Nói cách khác khi sức căng bề mặt của thủy ngân càng nhỏ, khả năng thấm ướt vàng càng lớn. 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 hoá. 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 hoá vì màng oxit thụ động của chúng khá dày (tới 100A<sup>0</sup>).

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 hoá càng thuận lợi. Chính vì vậy trước khi tiến hành amangam hoá, quặng phải qua đập, nghiền tới cỡ 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 hoá 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 2.2.

**Bảng 2.2.** 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

– Các phương pháp amangam

Quá trình amangam có thể thực hiện theo hai phương pháp: nội amangam và ngoại amangam.

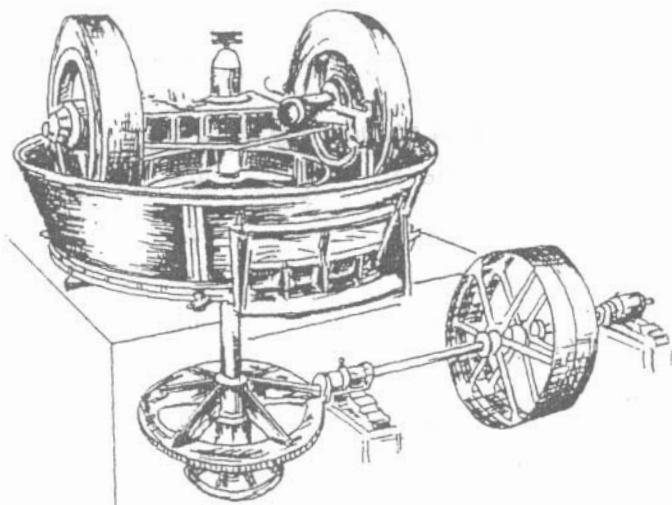
Nội amangam là phương pháp tiến hành đồng thời nghiền quặng và amangam hoá cùng trong một thiết bị nghiền. Ngoại amangam là phương pháp amangam hoá bên ngoài thiết bị nghiền.

Phương pháp nội amangam bảo đảm điều kiện thuận lợi để thu hồi vàng vì thuỷ ngân thấm ướt tốt các hạt vàng vừa mới bị bóc trần chưa kịp tạo màng oxit.

#### – Phương pháp nội amangam

Phương pháp nội amangam dùng để thu hồi vàng từ quặng, tinh quặng thu được sau quá trình tuyển trọng lực và các nguyên vật liệu chứa vàng khác.

Đối với quặng vàng chưa tuyển, thiết bị nội amangam là máy nghiền lăn (hình 2.8). Tác động của máy nghiền lăn dựa trên việc dè và xiết các hạt quặng khi trục lăn chuyển động trên tấm cứng. Máy nghiền lăn gồm máng vòng (chậu) đáy được lót bằng tấm thép cứng. Ở trung tâm của máng vòng có trục đứng quay với tốc độ 13 – 16 vòng/phút. Trục lăn đúc bằng gang có vành đai thép.



Hình 2.8. Máy nghiền lăn

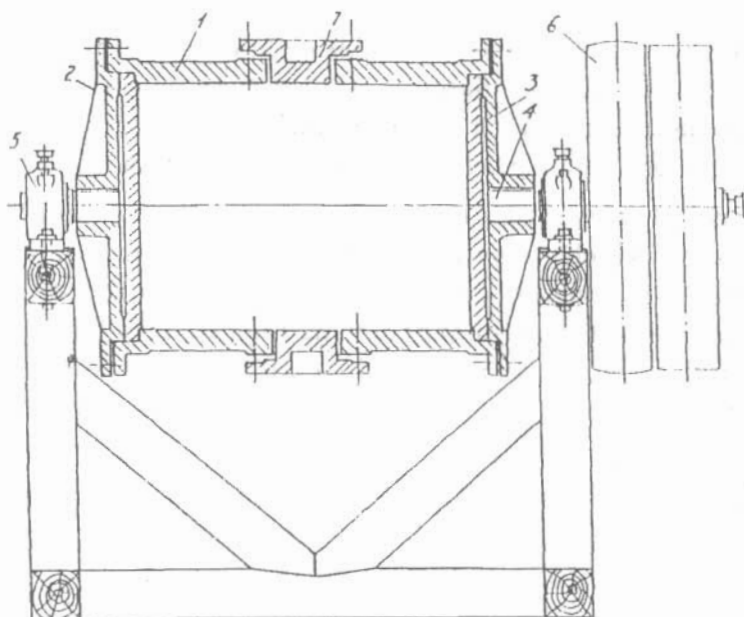
Quặng có độ hạt 20 – 50mm được chát vào máy nghiền lăn bằng cơ giới. Cùng với quặng người ta cho nước theo chế độ  $L : R = 8 - 12$ . Thuỷ



ngân được cho vào từng giai đoạn sau 0,5 – 2h. Cứ 1g vàng cần lấy ra yêu cầu trung bình 5 – 6g thủy ngân. Thời gian làm việc khoảng 1 – 2 ngày. Sau đó cho ngừng máy để tháo amangam.

Năng suất của máy nghiền lăn phụ thuộc vào kích thước máng vòng, trọng lượng trục lăn và tốc độ quay cũng như độ hạt quặng trước và sau khi nghiền. Máy nghiền lăn có đường kính máng vòng 1800mm, trọng lượng trục lăn 3600kg cho năng suất 45 – 65t/ngày.

Đối với tinh quặng vàng thu được sau khi tuyển trọng lực hoặc nguyên vật liệu khác chứa nhiều vàng người ta thường dùng thiết bị amangam tang trống (hình 2.9). Thiết bị này thuận lợi khi quá trình amangam yêu cầu nghiền mịn. 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. Để cấp liệu (tinh quặng, thủy ngân, nước, bi thép,...) và tháo liệu, ở vỏ tang trống có hai cửa có lắp kín bố trí đối diện nhau.



**Hình 2.9.** Tang trống amangam

- |          |               |               |
|----------|---------------|---------------|
| 1. Vỏ;   | 2. Thành bên; | 3. Đĩa gang;  |
| 4. Trục; | 5. Ổ trục;    | 6. Bánh đai;  |
|          |               | 7. Cửa có nắp |

Quá trình amangam được thực hiện như sau: Trước tiên chất liệu ở cửa trên. Lượng thủy ngân thường gấp 8 – 15 lần lượng vàng có trong nguyên liệu. Thời gian amangam hoá 2 – 10h. Khi kết thúc quá trình cho tang trống ngừng quay, mở nắp cửa dưới để tháo amangam qua phễu gom xuống bàn đãi để tách amangam, phần lớn thủy ngân được thu gom trong phễu.

Tang trống amangam có kích thước 800 x 1200mm có năng suất 2,5 – 5 t/ngày.

Nói chung, hiệu suất thu hồi vàng của phương pháp nội mangam 65 – 68%.

#### *– Phương pháp ngoại amangam*

Để thực hiện phương pháp ngoại amangam thường dùng bàn đãi amangam.

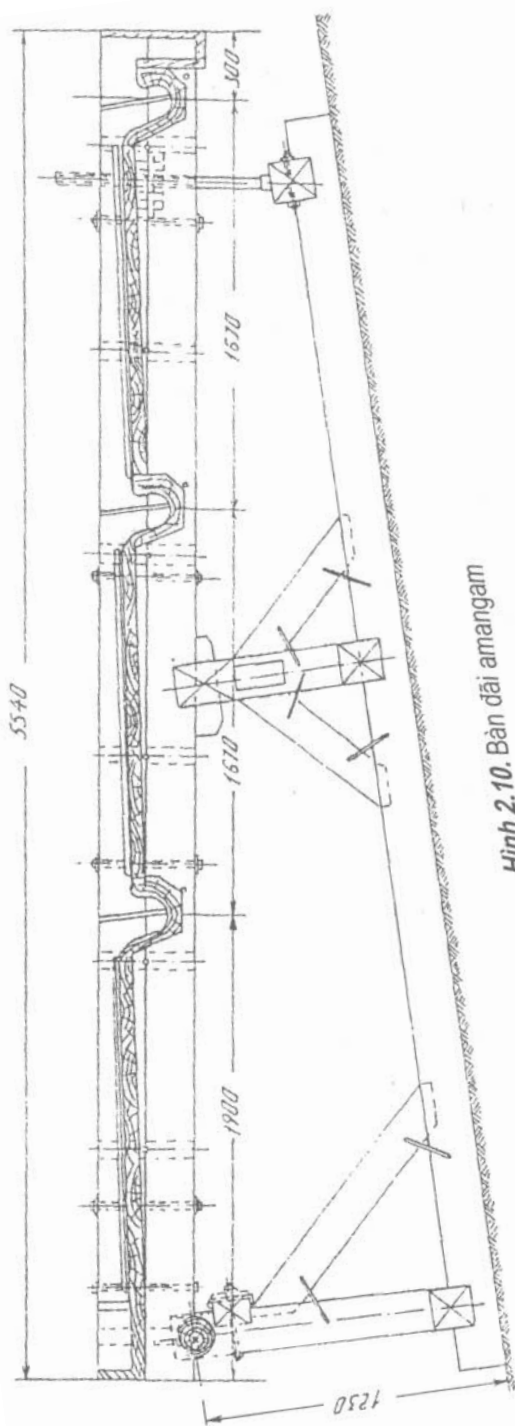
Bàn đãi amangam (hình 2.10) chủ yếu là một mặt phẳng nghiêng gồm các tấm gỗ được phủ tấm đồng đã amangam hoá gọi là mặt phẳng amangam. Chiều dài bàn đãi 5 – 6m, chiều rộng 1,0 – 2,5m, độ nghiêng 8 – 10%.

Mặt phẳng amangam của bàn đãi được chuẩn bị như sau: Dùng đồng đã ủ có chiều dày 3 – 5mm phủ lên mặt gỗ của bàn đãi. Tiếp đó làm sạch kỹ bề mặt của đồng rồi tráng miết một lớp thủy ngân lên nó tạo thành amangam đồng giữ chặt một lớp thủy ngân mỏng.

Quá trình làm việc như sau: Bùn quặng được cho vào hộp ở phần trên của bàn đãi và cho chảy tràn trên mặt phẳng amangam. Các hạt vàng chuyển động trong lớp dưới của bùn quặng được tiếp xúc với thủy ngân và bị thấm ướt thành amangam vàng nằm lại trên bàn đãi. Để thu gom các hạt vàng lớn và amangam bị trôi, ở trên bàn đãi có bố trí vài rãnh cát ngang, ngoài ra ở cuối bàn đãi có bộ phận thu gom dạng máng có tấm chắn hoặc van thủy lực.

Hàng ngày người ta cho bàn đãi ngừng làm việc để thu sản phẩm. Amangam được lấy ra bằng nạo bọc cao su hoặc da. Tiếp đó rửa sạch tấm đồng và tạo mặt phẳng amangam mới.

Bàn đãi amangam thường được đặt sau quá trình nội amangam để thu gom bổ sung các hạt vàng amangam và thủy ngân từ quặng đuôi. Người ta còn sử dụng bàn đãi amangam để thu gom hạt vàng trước quá trình xianua hoặc tuyển nổi.



Hình 2.10. Bàn dài amangam

Năng suất của bàn đãi amangam được đặc trưng bằng diện tích bề mặt cần thiết để xử lý 1t quặng trong 1 ngày. Khi làm việc với bàn quặng đuôi của máy nghiền lăn năng suất 0,3 – 0,5m<sup>2</sup>/t.ngày, khi thu gom các hạt vàng từ quặng trước khi đưa đi tuyển nổi hoặc xianua hoá năng suất 0,1 – 0,2m<sup>2</sup>/t.ngày.

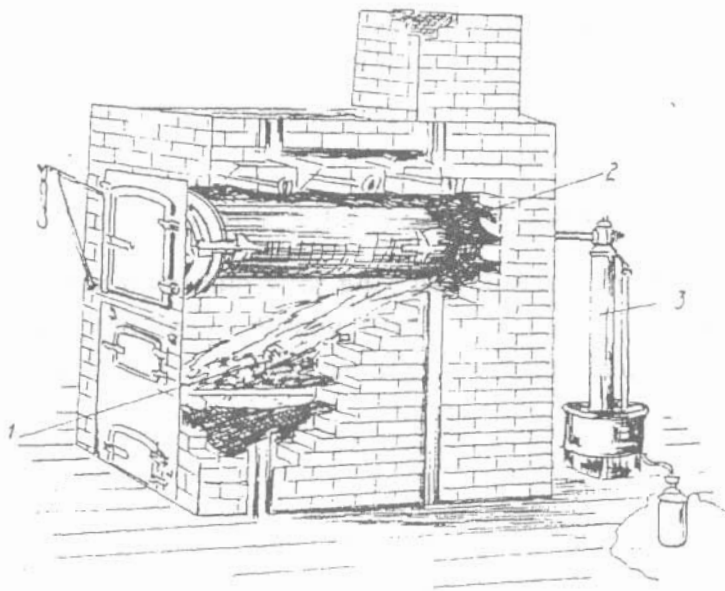
### • Xử lý amangam để lấy vàng

Amangam thu được từ các thiết bị nghiền lăn, tang trống và bàn đãi rất đa dạng về thành phần và trạng thái. Loại amangam đặc sệt khó rửa để tách khỏi các hạt đất đá,... cần phải pha loãng bằng thủy ngân hoặc trộn với loại amangam lỏng khác.

Người ta rửa amangam nhiều lần bằng nước nóng trong các thùng bằng gang hoặc sứ để khử các hạt sắt (do bị nghiền và vỏ thiết bị bị mài mòn), cát, các sunfua. Bề mặt của amangam sau khi rửa phải sáng như mặt gương. Tiếp đó amangam được lọc ép qua vải dày. Thủy ngân chảy qua lớp lọc chứa khoảng 0,2%Au (ứng với độ hoà tan vàng trong thủy ngân) được dùng làm dung môi tuần hoàn. Amangam thu được ở dạng gần khô được đưa đi chưng bay hơi. Hàm lượng vàng trong amangam này giao động trong khoảng 20 – 50%Au (lấy số tròn). Khi xử lý quặng chứa hạt vàng lớn sẽ thu được amangam có hàm lượng vàng cao vì sự khuếch tán thủy ngân vào hạt vàng lớn sẽ không sâu.

Quá trình chưng amangam được thực hiện trong lò ống chưng (hình 2.11). Lò ống chưng gồm có ống chưng bằng gang được đốt ở phía dưới. Amangam được cho vào hộp sắt dày bằng nắp lưới. Hộp này đặt trong ống chưng. Hơi thủy ngân bay lên và ngưng tụ ở bộ phận ngưng tụ bên ngoài lò.

Việc nung phải tiến hành từ từ để tránh nổ do sự phân hoá mạnh của các hợp chất liên kim thủy ngân với vàng (xem giản đồ hình 2.6). Nhiệt độ chưng giữ ở 350 – 400°C. Sau khi đã bay hơi phần lớn thủy ngân, nâng nhiệt độ tới 750 – 800°C để thủy ngân bay hơi triệt để. Thời gian chưng khoảng 3 – 6h.



*Hình 2.11. Lò ống chung amangam*

1. Buồng đốt; 2. Ống chung; 3. Bộ phận ngưng tụ thủy ngân.

Sau khi chung vàng nằm lại trong hộp sắt ở dạng bột hoặc bột xốp có thành phần 75 – 90%Au bé hơn 0,1%Hg. Người ta tiếp tục nấu vàng trong lò nồi grafit có cho thêm chất oxi hoá và chất trợ dung như  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,... Các tạp chất một phần bị oxi hoá chuyển thành xỉ. Vàng thô thu được đem đúc thành thỏi cỡ 7 – 8kg và được đưa đi tinh luyện.

## 2.4. LUYỆN VÀNG BẰNG PHƯƠNG PHÁP XIANUA

### • Cơ sở lý thuyết

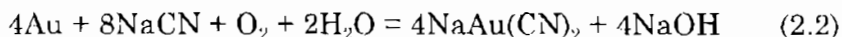
Phương pháp xianua dựa trên phản ứng cơ bản sau:



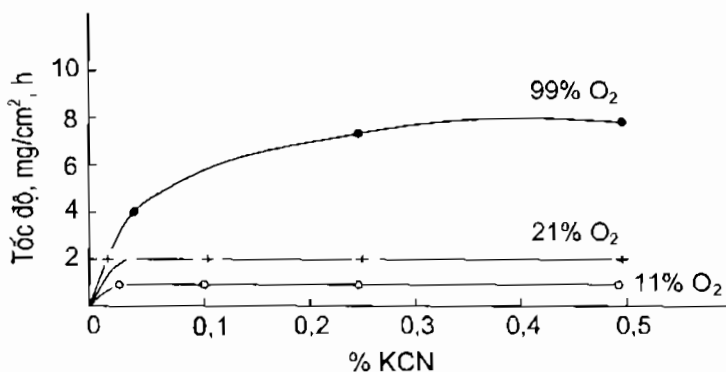
Muối xianua được dùng là muối kim loại kiềm và kiềm thổ vì ion của chúng trong dung dịch nước có hoạt độ khá lớn và bền vững. Các muối này lại tương đối rẻ tiền.

Trong thời kỳ đầu mới đưa phương pháp xianua vào công nghiệp người ta dùng muối KCN. Sau này KCN được thay thế bằng muối NaCN rẻ tiền hơn. Gần đây, người ta có xu hướng dùng muối  $\text{CaCN}_2$ .

Phản ứng (2.1) ở trên có thể viết đối với từng trường hợp muối cụ thể, thí dụ đối với muối NaCN.



Từ các phản ứng trên đây rõ ràng rằng quá trình xianua hoá đòi hỏi có sự tham gia của oxi. Vai trò của xianua và oxi được thể hiện khi nghiên cứu tốc độ hoà tan vàng phụ thuộc vào các yếu tố đó (hình 2.12).

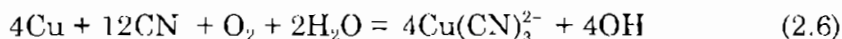
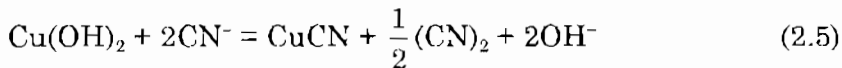
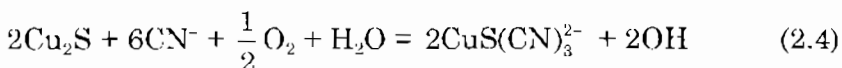
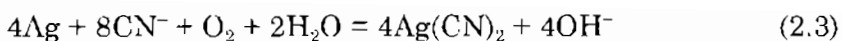


**Hình 2.12.** Tốc độ hoà tan vàng phụ thuộc vào nồng độ KCN và tỷ số  $\text{O}_2 / \text{N}_2 + \text{O}_2$  trong hỗn hợp khí

Từ hình 2.12 nhận thấy rằng tốc độ hoà tan vàng của quá trình xianua tăng mạnh khi tăng nồng độ oxi trong hỗn hợp khí và nồng độ xianua trong dung dịch. Tuy nhiên nồng độ xianua dư thừa như không làm tăng tốc độ hoà tan vàng.

Theo tỷ số hợp thức của phản ứng cứ 1g Au yêu cầu 0,49g NaCN, nhưng trong thực tế luyện vàng lượng NaCN tốn gấp 20 – 100 lần. Sự tiêu tốn lớn này là do mất mát NaCN vào các phản ứng với khoáng tạp và mất mát cơ học.

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 hoà tan:

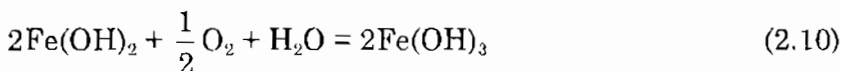


Bạc hoà tan là có lợi vì có thể thu hồi nó cùng với vàng (tách vàng và bạc trong quá trình tinh luyện vàng thô về sau), nhưng đồng hoà tan có ảnh hưởng xấu. Trong quặng vàng chứa nhiều đồng người ta thường dùng dung dịch xianua rất loãng, với điều kiện đó tốc độ hoà tan khoáng đồng giảm mạnh đáng kể so với vàng.

Các khoáng sắt không trực tiếp tác động với xianua, nhưng sản phẩm oxi hoá của chúng như  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeSO}_4$  phản ứng với ion xianua tạo thành ion phức  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  ... làm tiêu tốn xianua.



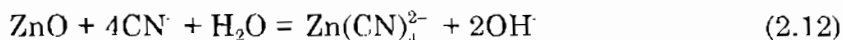
Ngoài ra khi có mặt  $\text{FeS}$  tốc độ xianua hoá giảm xuống, chủ yếu do tiêu hao oxi hoà tan để oxi hoá tiếp sản phẩm oxi hoá của  $\text{FeS}$  (xem phản ứng (2.7)).



Như vậy thiêu quặng vàng sơ bộ để chuyển  $\text{FeS}$  trong quặng về dạng  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  sẽ giảm tác hại của  $\text{FeS}$  trong quá trình xianua hoá quặng vàng.

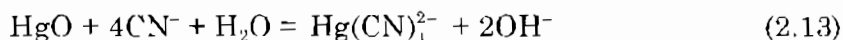
Các hạt sắt kim loại rơi vào quặng do mài mòn máy nghiền có thể tới 2 – 5kg/t. Nó sẽ làm giảm tốc độ xianua hoá do tiêu tốn oxi để oxi hoá sắt thành  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ .

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

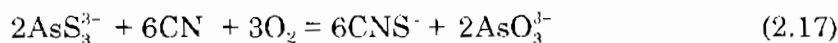
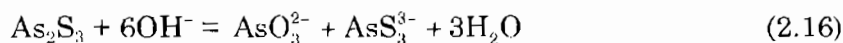
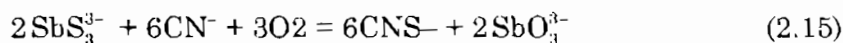
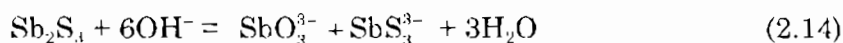


Vì vậy nếu trong quặng vàng có kẽm sunfua thì việc thiêu quặng hoặc thổi không khí vào bùn sẽ không có lợi về việc chuyển kẽm vào dung dịch.

Thuỷ ngân còn lại trong quặng sau quá trình amangam không phản ứng với xianua, nhưng để lâu quặng trong không khí, thuỷ ngân sẽ bị oxi hoá và xianua sẽ bị tiêu tốn do phản ứng:



Các khoáng của asen, antimon không phản ứng với xianua nhưng hoà tan vào dung dịch kiềm tạo thành các muối kiềm và nhanh chóng bị oxi hoá làm tiêu hao oxi:



Quặng vàng chứa nhiều asen trước khi xianua hoá nên thiêu để loại asen ở dạng  $\text{As}_2\text{O}_3$  bay hơi.

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



## • Các phương pháp xianua

Trong thực tế có hai phương pháp xianua khác biệt nhau về sự chuyển động của dung dịch: phương pháp hoà tách thấm dung dịch và phương pháp hoà tách dạng bùn.

Phương pháp hoà tách thấm dung dịch thực chất là cho dung dịch chuyển động qua lớp quặng vàng đứng yên. Phương pháp này có nhược điểm vì thông thường quặng phải nghiền mịn nên dung dịch thấm qua chậm. Thêm vào đó đối với quặng có độ hạt không đều dễ tạo nên các rãnh nhỏ làm cho dung dịch tập trung chảy nhanh qua các rãnh cục bộ đó.

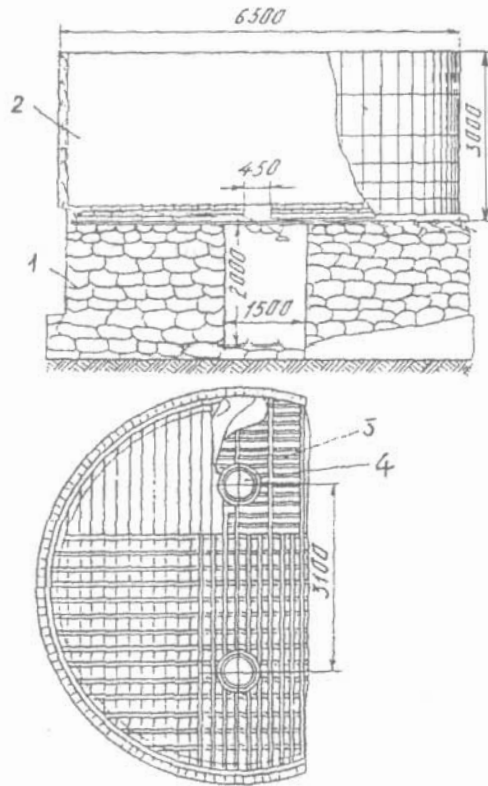
Phương pháp hoà tách dạng bùn thực hiện trong điều kiện bùn quặng (hỗn hợp quặng và dung dịch xianua) được khuấy, có nghĩa là các hạt quặng nằm ở trạng thái lơ lửng tiếp xúc tốt với dung dịch.

Hiện nay trữ lượng vàng chứa các hạt vàng lớn tương đối ít. Loại quặng này thu hồi có kết quả bằng tuyển trọng lực và amangam. Đối tượng quặng vàng dùng phương pháp xianua là loại quặng phổ biến có chứa các hạt vàng bé cần phải nghiền mịn để bóc trần hạt vàng. Do đó, như đã nói ở trên, phương pháp hoà tách thấm dung dịch ít được sử dụng so với phương pháp hoà tách dạng bùn.

### – Phương pháp hoà tách thấm dung dịch

Phương pháp hoà tách thấm dung dịch được thực hiện trong bể làm bằng gỗ hoặc thép. Bể làm bằng thép bền vững nhưng đắt tiền, thường được dùng ở các nhà máy có công suất lớn hoặc sử dụng quặng giàu.

Bể bằng gỗ (hình 2.13) gồm các tấm gỗ dày 60 – 100mm được gia cố bằng đai sắt. Bể thường có đường kính 5 – 10m, chiều cao 2,3 – 3,5m, dung tích 50 – 300t quặng (bể bằng thép có tiết diện hình chữ nhật và có dung tích lớn hơn, khoảng 500 – 800t quặng). Đáy bể được lắp khung lưới bằng các thanh gỗ, tiếp đến có một lớp chiếu cói và trên cùng là lớp vải lọc. Dưới lớp lọc ở đáy bể có ống tháo dung dịch.



Hình 2.13. Bể hoà tách thắm

1. Móng; 2. Bể; 3. Khung lọc; 4. Nắp cửa chất liệu.

Nguyên liệu được cho vào bể ở dạng khô hoặc dạng ướt. Dung dịch xianua được cho vào từ phía trên của bể (ít khi cho từ dưới lên) và chảy ra theo ống tháo dung dịch ở đáy bể. Để hoàn toàn tách vàng cần phải cho dung dịch vào bể nhiều lần, mỗi lần dung dịch có một nồng độ nhất định. Thí dụ đối 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.

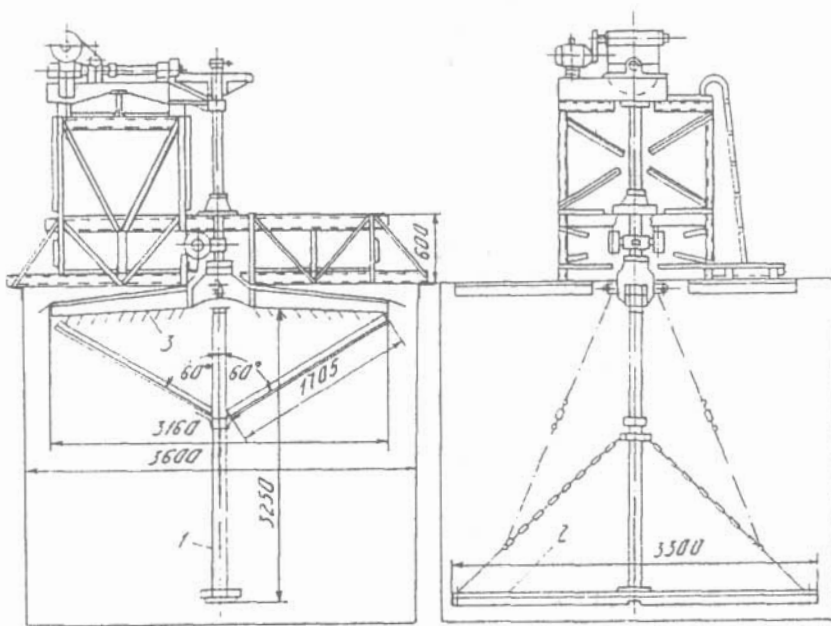
Thời gian hoà tách 4 – 10 ngày, phụ thuộc vào bản chất quặng, kích thước bể,...

Phương pháp hoà tách thắm dung dịch đơn giản và rẻ tiền. Tuy nhiên hiệu suất thu hồi vàng thường chỉ đạt 60 – 70%, ít khi đạt tới 85%.

– Phương pháp hoà tách dạng bùn

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

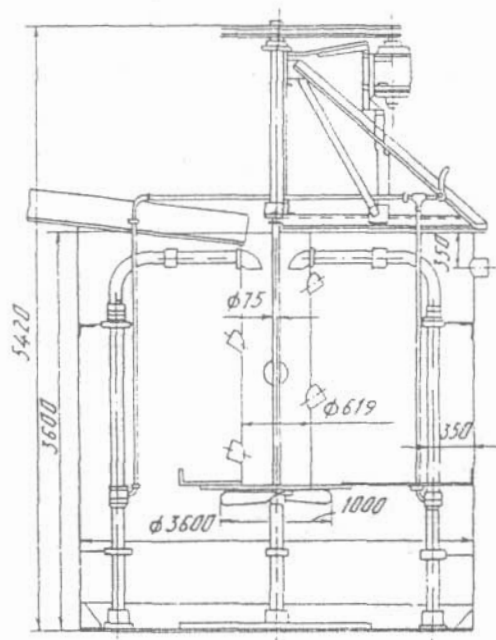
Bể khuấy trung tâm (hình 2.14) làm bằng gỗ hoặc bằng sắt có đường kính 1,8 – 9m, chiều cao 3 – 7m, dung tích hữu ích 12 – 350m<sup>3</sup>. Ở trung tâm của bể có trục đứng rộng quay với tốc độ 2,5 – 4 vòng/phút gắn với chạc chữ thập có răng bừa. Răng bừa được lắp sao cho khi quay chúng có thể làm chuyển động cặn từ biên vào trung tâm đến dưới lỗ của ống trung tâm (trục đứng rộng). Người ta cho vào ống trung tâm một ống sắt mỏng và qua đó cho khí nén vào. Bùn quặng được hút lên theo khoang giữa hai ống chuyển các hạt quặng vào trạng thái lơ lửng. 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 oxi cho dung dịch.



Hình 2.14. Bể khuấy trung tâm

1. Ống trung tâm;    2. Cánh khuấy răng bừa;    3. Máng nghiêng.

Bể khuấy biên (hình 2.15) làm bằng thép tấm, ít khi làm bằng gỗ, có dung tích 6 – 58m<sup>3</sup>. Ở trung tâm của bể có ống sắt đường kính 500 – 700mm 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 có lắp 4 ống ở biên (ống biên) cong ở phía trên và cho xuyên vào ống ở trung tâm. Người ta cho khí nén vào ống biên. Khi cánh khuấy quay tạo nên sự hút bùn khỏi ống ở trung tâm và văng bùn ra thành biên của bể. Do kết quả đó bùn lại được hút vào trong ống ở trung tâm qua các ống hở. Đồng thời ở biên của bể bùn được phun vào ống ở trung tâm nhờ các ống biên.



Hình 2.15. Bể khuấy biên

Trong quá trình hoà tách dạng bùn, do sự tiếp xúc tốt giữa các hạt quặng, nên nồng độ dung dịch xianua loãng hơn so với trường hợp hoà tách thối dung dịch, thường là 0,03 – 0,1%NaCN, phụ thuộc vào bản chất quặng. Tỷ số L:R trong bùn khi xử lý quặng vàng thạch anh từ 1 ÷ 2, khi xử lý quặng sunfua hoặc tinh quặng từ 2 ÷ 4, đôi khi tới 6.

Hoà tách dạng bùn có thể thực hiện gián đoạn hoặc liên tục. Trong trường hợp liên tục bùn quặng không ngừng được cho vào bể và tháo khỏi bể theo dây bể nối tiếp nhau. Hoà tách liên tục cho năng suất cao hơn so với hoà tách gián đoạn và được thực hiện ở đại đa số các nhà máy hiện đại.

#### • Tách dung dịch xianua khỏi quặng đuôi

Khi hoà tách thấm dung dịch, bể hoà tách thấm đồng thời làm nhiệm vụ lọc dung dịch khỏi quặng đuôi. Khi hoà tách dạng bùn, để tách dung dịch khỏi quặng đuôi cần phải cô đặc, lọc và rửa cặn.

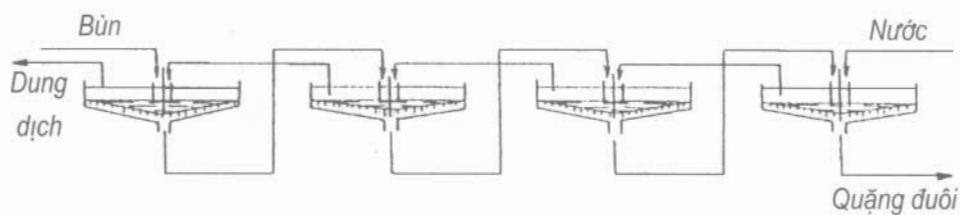
Quá trình cô đặc để tách phần lớn dung dịch là quá trình đơn giản và rẻ tiền (quá trình lắng gạn). Bùn đã cô đặc được tiếp tục lọc trên các thiết bị lọc trống hoặc lọc đĩa. Cặn được rửa cẩn thận để lấy hết dung dịch chứa vàng. Nước rửa được dùng lại để hoà tách tuần hoàn.

Đơn giản nhất là tách dung dịch khỏi quặng đuôi chỉ bằng phương pháp lắng gạn. Thực chất của phương pháp này là để bùn quặng lắng trong bể lắng và gạn lấy ra dung dịch trong, sau đó lại cho nước sạch vào bể lắng khuấy với bùn còn lại và để lắng tiếp, rồi lại lấy dung dịch trong ra. Quá trình được lặp lại một số lần sẽ thu được dung dịch xianua vàng bảo đảm đã tách khỏi quặng đuôi. Nếu cho rằng mỗi lần lắng gạn lấy ra một nửa số lượng dung dịch thì lần thứ nhất lấy ra được 50% vàng, lần thứ hai 25%, lần thứ ba 12,5%. Thí dụ lắng gạn 5 lần sẽ thu được dung dịch với hiệu suất thu hồi vàng 96,87% ( $50 + 25 + 12,5 + 6,25 + 3,12 = 96,87$ ).

Theo cách lắng gạn gián đoạn vừa nêu trên, dung dịch thu được sẽ rất loãng và dung tích của nó rất lớn. Để khắc phục tình trạng này người ta cho lắng gạn liên tục ngược dòng (hình 2.16).

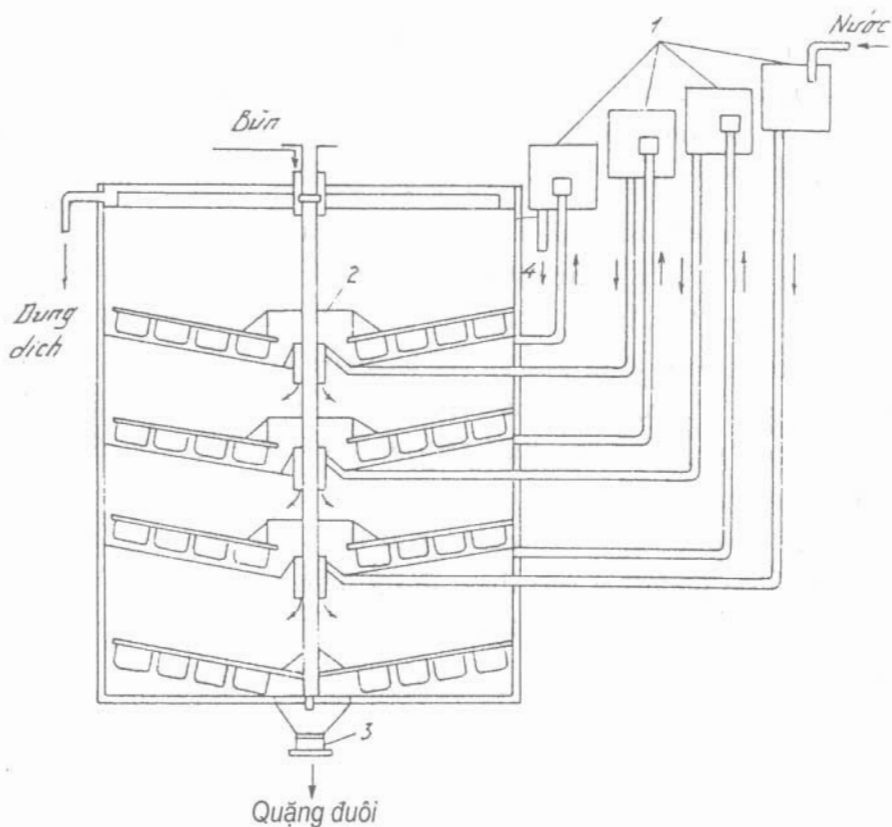
Làm theo phương pháp này nước sạch để rửa chỉ cho vào bể lắng cuối và dung dịch chứa vàng được lấy ra ở bể lắng đầu.

Phương pháp lắng gạn liên tục đơn giản và rẻ tiền nhưng yêu cầu diện tích xưởng lớn và tương đối mất mát xianua vàng. Tốt nhất là dùng thiết bị rửa và cô đặc nhiều bậc.



Hình 2.16. Sơ đồ lắng gạn liên tục ngược dòng

Thiết bị rửa và cô đặc nhiều bậc (hình 2.17) hoạt động như sau:



Hình 2.17. Thiết bị rửa và cô đặc nhiều bậc

1. Tháp nước;      2. Bộ phận thu gom;      3. Ống tháo quặng đuôi;  
4. Nước được cho vào bậc trên cùng hoặc cho vào thiết bị nối tiếp.

Bùn liên tục được cho vào bậc trên cùng. Nước sạch cho vào phần dưới của bậc dưới cùng. Dung dịch của bậc trên cùng không ngừng chảy ra theo máng ở phần trên của thiết bị. Bùn đã rửa và cô đặc được thu vào bộ phận thu gom nằm ở đáy của bậc thứ nhất, ở đó nhờ tháp tương ứng dung dịch được cho từ bậc dưới lên. Bùn lại tiếp tục được rửa và cô đặc ở bậc dưới. Cuối cùng quặng đuôi được tháo ra ống ở đáy của bậc dưới cùng.

### • Kết tủa vàng từ dung dịch xianua

Từ dung dịch xianua có thể lấy ra vàng bằng phương pháp điện phân hoặc bằng phương pháp xi măng hoá bởi các kim loại có tính điện âm hơn vàng như kẽm và nhôm.

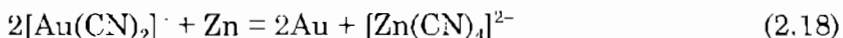
Phương pháp điện phân không có ý nghĩa thực tế vì năng suất thấp và đắt tiền. Kết tủa bằng nhôm tiến hành chậm so với kẽm do quá trình thẩm ướt dung dịch xianua lên bột nhôm chậm và kém.

Người ta còn biết tới các phương pháp khác như hấp phụ bằng than hoạt tính hoặc nhựa trao đổi ion, nhưng các phương pháp này còn cần phải nghiên cứu để hoàn thiện.

Hiện nay trong thực tế sản xuất, phương pháp xi măng hoá bằng kẽm kim loại được sử dụng phổ biến.

#### – Cơ sở lý thuyết của phương pháp xi măng hoá bằng kẽm

Phương pháp xi măng hoá vàng bằng kẽm dựa trên phản ứng sau:



Các công trình nghiên cứu về quá trình này rút ra các kết luận rằng tốc độ xi măng hoá 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, thí dụ 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 (quá trình xi măng hoá thực chất là quá trình nội điện phân). Cũng tương tự như vậy phản ứng có thể tiến hành cả trên bề mặt của các kim loại khác tiếp xúc với kẽm, thí dụ trên bề mặt chì bao

bọc lên kẽm thu được khi cho chì axetat hoặc chì nitrat vào dung dịch. Khi đó trên kẽm tạo nên một lớp kết tủa bọc chì làm phát triển bề mặt do phản ứng:

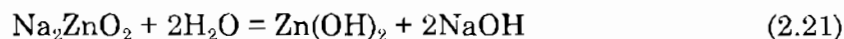


Dung dịch xianua thu được luôn luôn có dư xianua và kiềm cho nên kẽm có thể phản ứng với kiềm và thoát hidro:

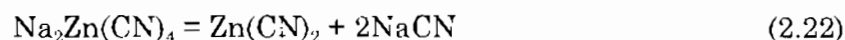


Vì vậy kẽm bị tiêu tốn vừa để kết tủa vàng vừa cung cấp cho phản ứng (2.20). Kẽm được bọc lớp kết tủa bọc chì bảo đảm kết tủa vàng tốt đồng thời hạn chế việc tiêu hao chất kiềm và bản thân kẽm. Chính vì vậy trong thực tế người ta thường cho một lượng nhỏ chì axetat vào dung dịch xianua để thúc đẩy việc kết tủa vàng và giảm tiêu hao kẽm.

Natri zincat thu được từ phản ứng (2.20) hoà tan trong nước nhưng khi không đủ hàm lượng kiềm tự do trong dung dịch nó sẽ bị phân huỷ tạo nên cặn kẽm hidroxit.



Khi không đủ xianua muối phức của kẽm được tạo thành từ phản ứng cơ bản (2.18) sẽ bị phân hoá:



Kẽm hidroxit và kẽm xianua  $\text{Zn}(\text{CN})_2$  kết tủa trên kẽm làm giảm bề mặt tương tác của kẽm với dung dịch và do đó làm giảm tốc độ kết tủa vàng. Để ngăn chặn hiện tượng này dung dịch cần đủ xianua tự do (0,03%) và kiềm tự do (0,01 – 0,12%).

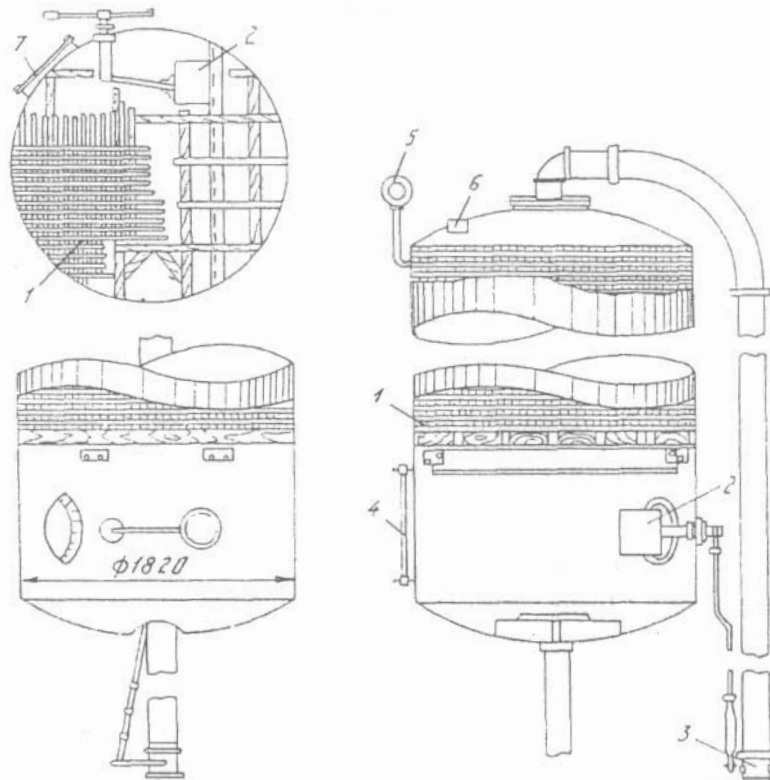
Oxi hoà tan trong dung dịch làm cho việc kết tủa vàng không triệt để vì một phần vàng bị hoà tan trở lại do tác động của xianua và oxi. Theo quá trình giảm nồng độ vàng trong dung dịch tốc độ kết tủa của vàng giảm dần và tốc độ hoà tan trở lại tăng lên vì tăng bề mặt kết tủa của vàng. Cho nên việc khử trước oxi của dung dịch và ngăn chặn việc hoà tan oxi vào dung dịch trong thời gian kết tủa là cần thiết, nó sẽ làm cho việc kết tủa vàng triệt để.



– Thực tế quá trình xi măng hoá bằng kềm

Trước đây người ta dùng kềm để xi măng hoá ở dạng phơi trong bể hở nhưng đến nay hầu như không dùng nữa và đã thay thế bằng bột kềm, thêm vào đó dung dịch trước khi cho kết tủa cần phải khử oxi.

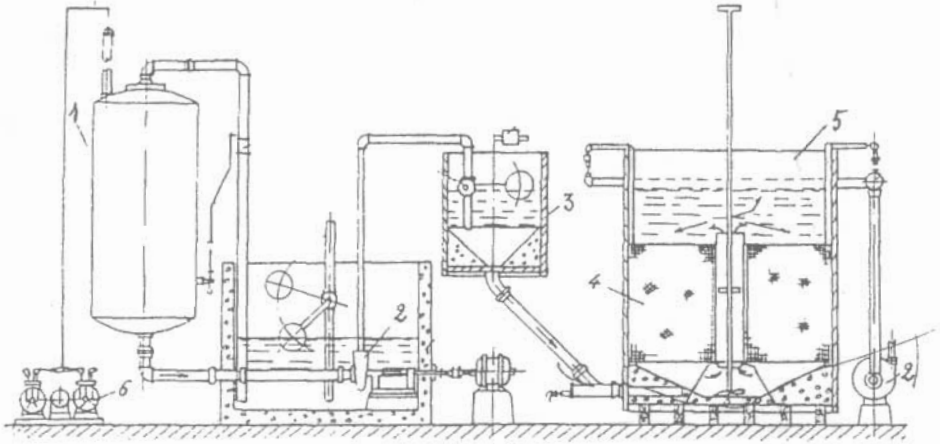
Thiết bị để khử oxi là tháp chân không (hình 2.18) gồm tháp hình trụ làm bằng sắt dung tích 30 – 36m<sup>3</sup> nối với bơm chân không. Dung dịch được cho vào lỗ có nắp rồi chảy xuống giàn bằng gỗ. Khi chảy tung ra theo bề mặt lớn của giàn dung dịch nhanh chóng giải phóng oxi hoà tan. Dung dịch đã khử oxi tập trung vào phần dưới của tháp và được tháo ra qua van có mối liên hệ tự động với van cấp dung dịch. Do vậy, mức dung dịch đã khử oxi ở tháp được giữ cố định. Áp lực dư của không khí trong tháp chân không là 25 – 50mmHg.



Hình 2.18. Tháp chân không

1. Giàn gỗ; 2. Phao; 3. Van; 4. ống đo mức dung dịch;  
5. Đồng hồ áp suất; 6. Ống nối với bơm chân không; 7. Nắp.

Hệ thống thiết bị để xi măng hoá vàng bằng kẽm (hình 2.19) làm việc liên tục. Dung dịch trong được cho vào tháp chân không và chảy ra theo ống nối với bơm ly tâm. Để tránh việc hút không khí bơm ly tâm được nhúng vào dung dịch xianua trong bể. Dung dịch đã khử oxi được bơm lên tháp trộn. Bột kẽm cũng được liên tục cấp vào tháp đó. Máy hình côn của tháp trộn được nối với bể lọc qua đường ống.



**Hình 2.19.** Hệ thống thiết bị xi măng hoá

- |                     |                |            |
|---------------------|----------------|------------|
| 1. Tháp chân không; | 2. Bơm ly tâm; |            |
| 3. Tháp trộn;       | 4. Tấm lọc;    | 5. Bể lọc. |

Thực tế làm việc ở các nhà máy cho thấy rằng kết tủa vàng xảy ra nhanh khi lọc chứ không phải trong thời gian trộn, vì vậy thiết bị lọc có ý nghĩa quyết định.

Thiết bị lọc được sử dụng trong quá trình này là khung lọc chân không. Các tấm lọc khung được bố trí hướng tâm trong bể hình trụ chứa bùn xi măng hoá (bể lọc). Dung dịch ra từ các tấm lọc khung tập trung vào ống vòng ở biên của bể nối với bơm ly tâm. Cần máy khuấy được lắp theo trục trung tâm của bể sao cho cánh khuấy quay dưới cạnh của các khung lọc để ngăn chặn việc phân lớp của bùn khi lọc. Để khuấy nhẹ ở lớp trên người ta lắp vào cần khuấy một cánh khuấy đĩa. Bể lọc hở nhưng tốc độ lọc nhanh và khuấy yếu nên việc thâm nhập oxi xem như không xảy ra.

Cặn thu được khi kết tủa vàng bằng kẽm của phương pháp xianua hoá 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. Để khử kẽm và một phần các tạp chất người ta cho cặn hoà tan trong axit sunfuric 15% trong bể lót chì có thiết bị hút. Thiết bị hút cần cho việc đề phòng khí độc  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{HCN}$  thoát ra. Bùn thu được đưa đi lọc ép, dung dịch thu được cho bay hơi để thu được kẽm sunfat dạng tinh thể  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  hoặc kết tủa bằng xôđa để thu được kẽm oxit  $\text{ZnO}$  và xem chúng như là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất. Quá trình khử kẽm không bắt buộc vì có nhiều trường hợp kẽm dư ít không đáng kể. Cặn vàng thu được lần cuối này được nấu chảy trong lò nôi grafit hoặc lò phân xạ bé với các chất khử tạp và trợ dung như xôđa, bồ hóng, cát,  $\text{CaF}_2$ . Sau khi tách xỉ, vàng được đúc thành thỏi có trọng lượng 6 – 8kg.

Luyện vàng bằng phương pháp xianua hoà tách dạng bùn cho hiệu suất thu hồi vàng 89 – 91%.

## 2.5. XỬ LÝ QUẶNG VÀNG KHÓ THU HỒI

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 oxit sắt. Đối với các loại quặng vàng khác khó thu hồi như quặng vàng sunfua (thạch anh – pyrit, thạch anh – asenopyrit), 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 hoá, clorua hoá, hoà tách cao áp, hoà tách nhờ vi khuẩn,...

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 hoá 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.

## • Phương pháp tuyển nổi

– *Quặng vàng sunfua* (thạch anh – pyrit, thạch anh – arsenopyrit)

Quặng này gồm các hạt vàng xâm tán mịn trong các khoáng sunfua (chủ yếu  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{FeAsS}$ ). 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: xantogênat, ditiofotfat, các muối của axit béo. Khi dùng xantogênat sẽ tạo nên hợp chất vàng xantogênat  $\text{Au} \cdot \text{ROCSS}$  khó hoà tan trong nước và nổi lên. Đối với các chất tập hợp khác cũng có cơ chế nổi tương tự.

– *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 hoá nên quặng này được xếp vào loại quặng khó thu hồi.

Nếu phần lớn đồng ở dạng sunfua ( $\text{CuFeS}_2$ ,  $\text{Cu}_3\text{FeS}_3$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ) 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.

– *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 hoà 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 nổi 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.

– *Quặng vàng chứa than*

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

Khi lượng cacbon trong quặng vàng bé có thể dùng phương pháp xianua nhưng hoà 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 hoá.

#### • Phương pháp thiêu oxi hoá

Phương pháp thiêu oxi hoá 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 hoá là biến các sunfua thành oxit hoặc sunfat, làm phá vỡ cấu trúc bền chặt và đặc sít thành tơi xốp dễ thấm các dung môi hoà tan và làm lộ các hạt vàng siêu mịn. Tóm lại hiệu quả của thiêu là làm tăng khả năng hoà 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,...

Trong quặng vàng sunfua trước và sau tuyển nổi có nhiều sunfua kim loại khác nhau như: pyrit  $\text{FeS}_2$ , cancopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , asenopyrit  $\text{FeAsS}$ , agiantit  $\text{Ag}_2\text{S}$ , cancodin  $\text{Cu}_2\text{S}$ , stipnit  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

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



Tiếp đó, trong quá trình thiêu, các sản phẩm phân huỷ cũng như các sunfua kim loại khác có trong quặng cũng bị oxi hoá tạo thành oxit kim loại ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,...) và khí  $\text{CO}_2$ . Trong số các oxit kim loại được tạo thành  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  dễ bay hơi, còn  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  dễ bị phân ly thành bạc kim loại.

Trên cơ sở xét các phản ứng oxi hoá xảy ra khi thiêu quặng vàng sunfua người ta cho rằng để bảo đảm thiêu tốt cần khống chế nhiệt độ thiêu khoảng 650 – 750°C. Trong trường hợp đặc biệt cần tạo thành một số sunfat như đồng sunfat để khử trước khi tiến hành xianua hoá về sau thì phải khống chế nhiệt độ thiêu thấp hơn, khoảng 500 – 600°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 hoá để thu hồi vàng với hiệu suất thu hồi đạt tới 93 – 97%.

### • Phương pháp clorua hoá

Phương pháp clorua hoá 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 hoá ướt và clorua hoá khô.

#### – Clorua hoá ướt

Tiến hành với điều kiện clorua hoá có sự tham gia của nước. Cụ thể là dùng khí clo và dung dịch HCl để clorua hoá 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 hoá như sau:





Ion  $[\text{AuCl}_2]^-$  kết hợp với khí clo tạo thành phức vàng hoá trị 3.



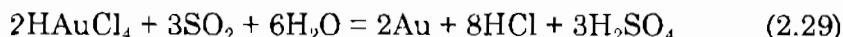
Sự có mặt của các clorua kim loại ngoại lai thường làm tăng tốc độ hoà tan của vàng vì được cung cấp thêm các ion clo trong dung dịch. Người ta đã xác định rằng tốc độ phản ứng cực đại khi nồng độ ion clo trong dung dịch bão hoà khí clo là 5 g/l.

Khi clorua hoá, cùng với vàng, một số kim loại cộng sinh trong quặng cũng bị clorua hoá 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 hoá tạo thành bạc clorua  $\text{AgCl}$  và chì clorua  $\text{PbCl}_2$  không tan trong nước, làm cản trở sự hoà tan của vàng. Để khắc phục hiện tượng này người ta phải khuấy để phá vỡ màng clorua bạc và chì bám trên bề mặt của vàng.

Về nguyên tắc phương pháp clorua hoá 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 hoá ướt người ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau như: dùng sắt hai sunfat, sục khí  $\text{SO}_2$ , cho tác dụng với natri sunfit hoặc hiđro sunfit, dùng than gỗ. Trong các phương pháp đó, phương pháp sục khí  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_2$ :



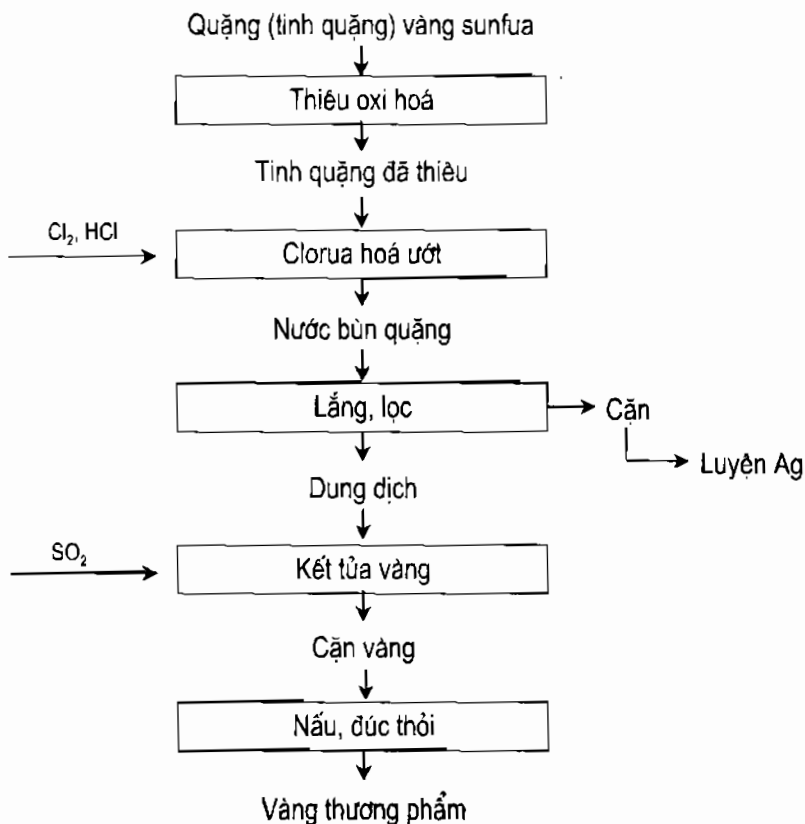
Dung dịch có kết tủa vàng được đem đi gạn lọc để thu hồi vàng. Cặn được rửa nhiều lần bằng nước và dung dịch  $\text{HCl}$  loãng để khử sạch các muối kiềm, sau đó sấy khô rồi nấu chảy trong nồi grafit và đúc thỏi.

Lưu trình công nghệ của phương pháp clorua hoá ướt quặng vàng sunfua được trình bày ở hình 2.20.

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

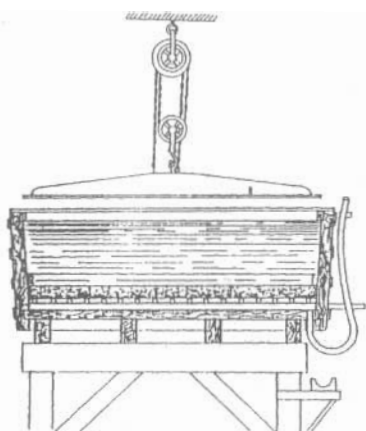
Thùng gỗ là loại thùng được dùng hàng thế kỷ nay, mặc dù vậy một số nơi trên thế giới hiện vẫn còn sử dụng loại thùng này, nhất là những xưởng nhỏ (hình 2.21). Thùng có đường kính 1,5 – 2,7m, cao 0,8 – 0,9m. Mỗi thùng có thể chứa 2 – 5 tấn liệu.

Phía trong thùng được tráng nhựa asfan, sáp hay sơn chịu axit. Thùng có một đáy giả khoan nhiều lỗ đường kính 25mm. Phía trên đáy giả lót vải chịu axit, trên vải là lớp cuội dày 15 – 20cm, tiếp đến là lớp cát thạch anh 5cm, 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.



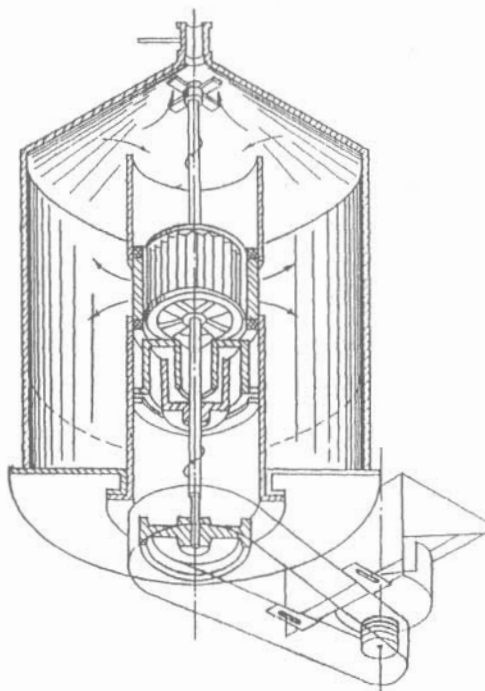
**Hình 2.20.** Lưu trình công nghệ xử lý quặng vàng sunfua bằng phương pháp clorua hoá ướt





*Hình 2.21. Thùng clorua hoá ướt làm bằng gỗ*

Người ta sục khí clo vào khoáng tương cho tới bão hoà, 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.



*Hình 2.22. Thùng clorua hoá ướt làm bằng titan*

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 hoá ướt làm bằng titan (hình 2.22) 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 hoá cũng tương tự như đối với loại thùng gỗ.

#### – Clorua hoá khô

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

Bản chất của phương pháp clorua hoá 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 hoá khô có thể dùng để xử lý quặng và tinh quặng vàng khó thu hồi ở bất kỳ dạng nào.

Tác nhân clorua hoá là chất mang clo ở các dạng rắn lỏng, khí. Chất mang clo ở thể rắn thường là  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ . Chất mang clo thể khí thường dùng khí clo, ngoài ra còn dùng khí HCl. Trong thực tế tác nhân clorua hoá thường dùng là NaCl hoặc  $\text{CaCl}_2$  với tỷ lệ 8 – 10% so với quặng. Nhiệt độ clorua hoá khống chế ở  $900 - 1000^\circ\text{C}$ . Sản phẩm clorua hoá bay theo khí lò và thu được bằng phương pháp thu bụi ướt.

#### • 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 hoá 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: thiêu oxi hoá rồi trộn với tinh quặng chì luyện hoàn nguyên để thu được chì thô chứa vàng hoặc luyện thành sten chứa vàng.

### *– Nấu luyện vàng 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 hoà tan vàng rất tốt (xem giản đồ trạng thái hệ Au – Pb, hình 2.4). 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 hoà tan vàng, vì vậy vàng không bị mất vào xỉ trong quá trình nấu luyện.

Quặng hoặc tinh quặng vàng khó thu hồi đã thiêu oxi hoá để khử hết lưu huỳnh trộn với 2 – 5% quặng chì đã thiêu oxi hoá, 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 lớp trên cùng. Gang không có khả năng hoà 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 hoá (luyện Cupen) để thu được hợp kim vàng, bạc (hợp kim Đoré). Hợp kim này được tinh luyện để thu hồi riêng vàng và bạc.

### *– 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 vê 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%S 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 hoá 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 hoà tan tốt vàng và bạc, vì vậy tuyệt đại bộ phận vàng, bạc đều tập trung vào sten.

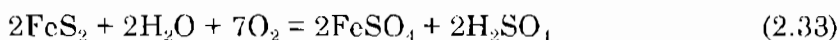
Sten giàu vàng được tiếp tục xử lý bằng nhiều phương pháp thích hợp để thu hồi vàng, bạc.

#### • Phương pháp hoà tách cao áp

Thực chất của phương pháp hoà tách cao áp là oxi hoá các sunfua trong dung dịch ở áp suất cao để phá vỡ các 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 hoà 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 clơ, 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 hoá các sunfua.

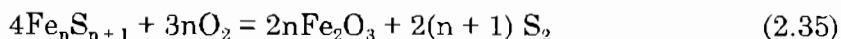
Với dung môi là nước hoặc axit loãng thì pyrit sẽ bị oxi hoá và hoà tan tạo thành axit sunfuric và sắt sunfat.



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



Pyrotin dễ dàng bị oxi hoá theo phản ứng:



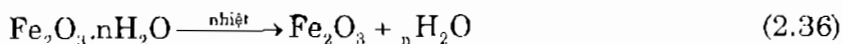
Các phản ứng oxi hoá trên là các phản ứng chủ yếu, chúng có khả năng làm phá vỡ cấu trúc khoáng vật sunfua dẫn đến làm bóc trần các hạt vàng, tạo điều kiện tốt cho các quá trình xử lý về sau.

Phương pháp hoà 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 hoá. 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 hoà tách cao áp.

#### • Phương pháp nung phân huỷ

Quặng vàng nhiều sắt là loại quặng khó thu hồi vì nó gồm các khoáng sắt: gothit, 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 huỷ để khử nước kết tinh của các khoáng trên thành hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  có lỗ xốp theo phản ứng.



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

Phương pháp nung phân huỷ 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 hoà tách xianua.

## • 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 vàng nằm sâu trong lòng đất khó khai thác và tuyển.

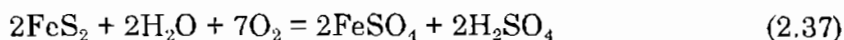
Phương pháp vi sinh dựa vào nguyên lý dùng loại vi khuẩn tự dưỡng, có khả năng oxi hoá quặng vàng sunfua, tạo thành dung dịch hoà tan vàng.

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 $\mu$ m.

Vi khuẩn tự dưỡng dùng CO<sub>2</sub> 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 hoá các chất vô cơ. Thí dụ vi khuẩn ferobacillus feroxidans có khả năng oxi hoá sắt hai, vi khuẩn ferobacillus sunfoxidans có khả năng oxi hoá lưu huỳnh nguyên tố và sắt hai. Quá trình oxi hoá xảy ra là do các enzym của vi khuẩn đóng vai trò như chất xúc tác đối với các phản ứng oxi hoá. 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<sup>o</sup>C.

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

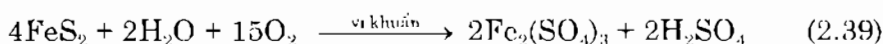
Đầu tiên, trong quặng vàng sunfua, khoáng pyrit FeS<sub>2</sub> bị oxi hoá bằng oxi của không khí trong môi trường ẩm theo phản ứng:



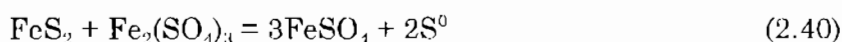
Sắt hai sunfat được tạo thành sẽ bị oxi hoá bởi vi khuẩn:



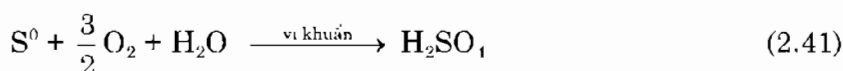
Phản ứng (2.37) và (2.38) có thể viết ở dạng tổng:



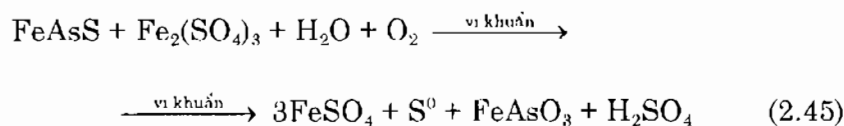
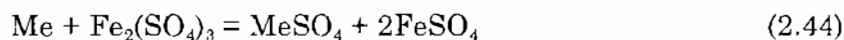
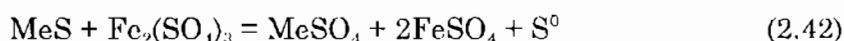
Sunfat sắt ba được tạo thành là chất oxi hoá mạnh nên nó lại tiếp tục tác dụng với pyrit trong quặng tạo thành lưu huỳnh nguyên tố:



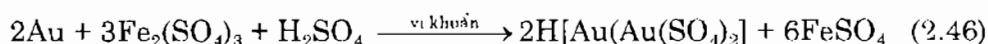
Tiếp theo, lưu huỳnh nguyên tố được giải phóng lại bị vi khuẩn oxi hoá trực tiếp, tạo thành axit sunfuric:



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 hoá và là chất hoà tan tốt các khoáng kim loại khác:



Lưu huỳnh nguyên tố và sắt hai sunfat tạo thành theo các phản ứng (2.42), (2.43), (2.44) lại bị vi khuẩn oxi hoá theo phản ứng (2.38) và (2.41) cung cấp liên tục  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  cho quá trình, và chính hai chất này làm nhiệm vụ hoà tan vàng từ quặng theo phản ứng oxi hoá và có sự xúc tác của vi khuẩn:

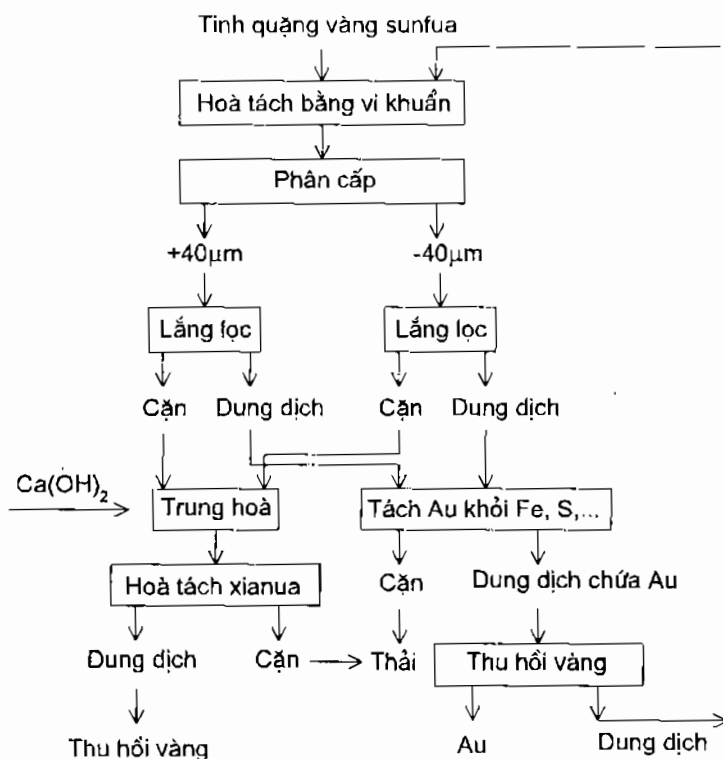


Đồng thời với việc tạo thành dung môi hoà tan, các phản ứng oxi hoá nhờ vi khuẩn còn làm thay đổi cấu trúc và thành phần của các

khoáng trong quặng vàng sunfua dẫn đến làm lộ mặt những hạt vàng, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hoà tan. Chính vì vậy cần sau khi hoà tan bằng phương pháp vi sinh còn chứa vàng có thể xử lý tiếp bằng phương pháp xianua (hình 2.23).

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

Quặng được tiến hành hoà tách liên tục nhờ vi khuẩn trong thùng khuấy theo lưu trình công nghệ được trình bày ở hình 2.23. Môi trường nuôi dưỡng vi khuẩn gồm các muối nitơ, mager, fosfo, sắt, thông thường là  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,2g/l,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50mg/l,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  50mg/l,  $\text{KCl}$  50mg/l,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  10mg/l,  $\text{FeSO}_4$  8 – 9g/l và được khống chế độ pH = 2 – 2,4 bằng axit sunfuric. Số vi khuẩn dùng để hoà tan quặng thường là 1 – 10 con/cm<sup>3</sup> dung dịch.



Hình 2.23. Lưu trình công nghệ xử lý quặng vàng bằng vi sinh vật



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

Dung dịch sau khi hoà 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 hoà 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 hoà tách vi khuẩn mà trực tiếp dùng phương pháp xianua chỉ đạt hiệu suất thu hồi vàng 7 – 10%, còn nếu thiêu oxi hoá trước rồi xianua hoá sau cũng chỉ đạt hiệu suất thu hồi vàng 75 – 80%.

Ngoài phương pháp hoà tách thùng khuấy còn có thể dùng các phương pháp hoà tách đông 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 hoà tách kéo dài và những vấn đề phức tạp trong quá trình tạo và nuôi dưỡng nguồn vi sinh vật.

## 2.6. LUYỆN THÀNH VÀNG THÔ TỪ CÁC BÁN SẢN PHẨM

Bằng các phương pháp luyện khác nhau, trước khi nhận được vàng người ta thu được vàng ở dạng bán sản phẩm. Mặt khác khi luyện 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.

### • 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, borac, 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 trên.

Người ta cũng có thể dùng phương pháp kết hợp để xử lý bán sản phẩm chứa vàng thấp như vừa hoà tách vừa nấu luyện. Thực chất của phương pháp này là hoà 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 hoà tách đem đi hoà tách lại bằng axit sunfuric 20 – 40%  $H_2SO_4$  để khử nốt các tạp chất còn lại. Bã sau hoà tách lần 2 được nấu luyện để thu được hợp kim vàng – bạc.

### • Sản phẩm trung gian chứa vàng

#### – 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 trong 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 hoá 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 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  $Cu_2S$ ,  $Cu_2Se$ ,  $CuSO_4$ . Các kim loại quý thường ở dạng selenit và telurit:  $Ag_2Se$ ,  $CuAgSe$ ,  $(Au, Ag)Te_2$  và 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  $3Cu_2O.4NiO.Sb_2O_3$ . 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:

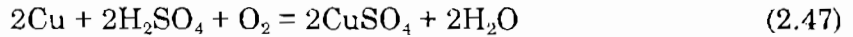
– Khử đồng

– Tách và thu hồi selen và telur

– Luyện oxi hoá thành hợp kim vàng – bạc (hợp kim Đore) 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 hoà tan đồng bằng axit sunfuric loãng (10 – 15%). Quá trình hoà tan được tiến hành ở 90 – 95°C với việc thổi không khí. Đồng hoà 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 hoá, thiêu sunfat hoá và thiêu kết với xôđa.

#### *Thiêu oxi hoá*

Lưu trình công nghệ của phương pháp này được trình bày trên hình 2.24.

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

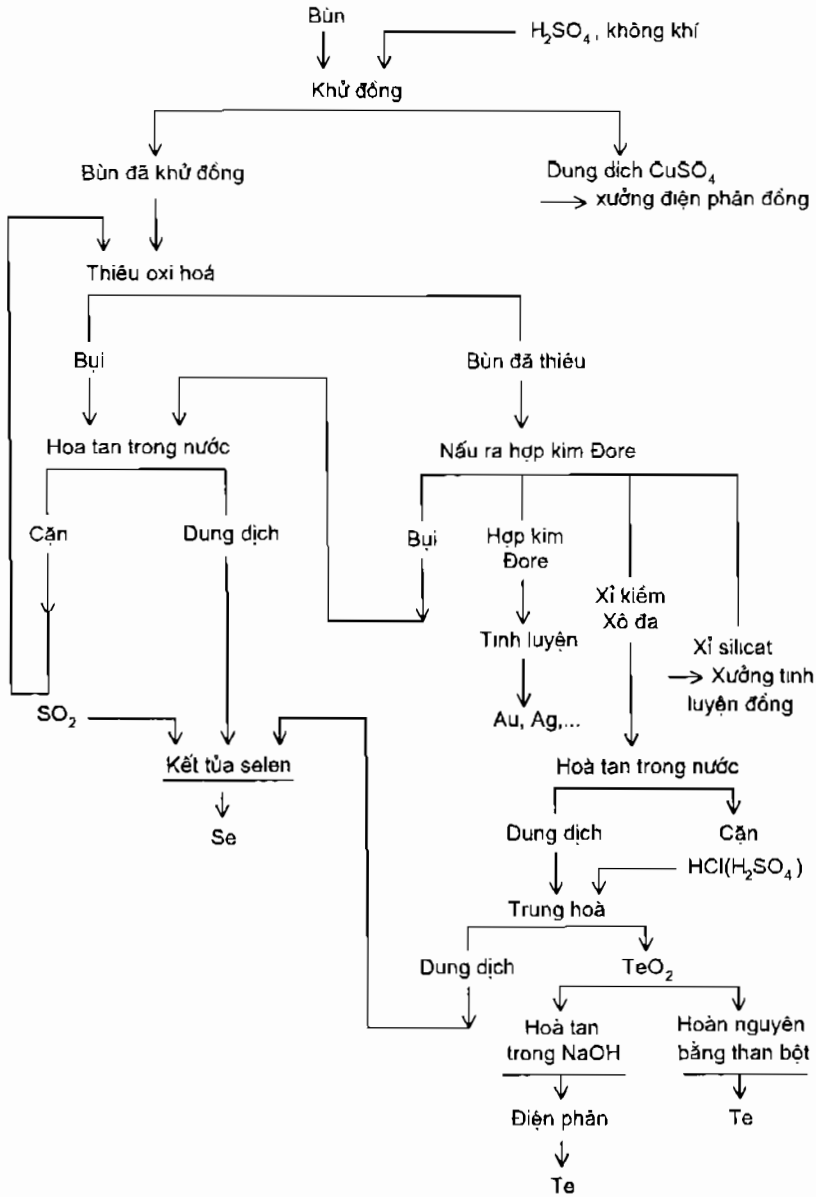
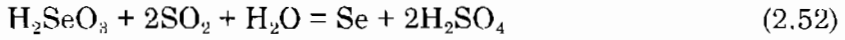


Selen oxit được tạo thành dễ bay hơi theo khí lò. Tuy nhiên có một phần selenit không bị oxi hoá hoàn toàn nên trong bùn đã thiêu còn chứa một ít selen.

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



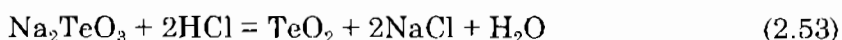
Tiếp đó, dung dịch thu được đem đi axit hoá bằng khí  $\text{SO}_2$  và kết quả thu được selen nguyên tố ở dạng bột đỏ vô định hình:



**Hình 2.24.** Lưu trình công nghệ xử lý với việc thiếu oxi hoá

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

Sau khi luyện bùn đã thiêu thành hợp kim Đore 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 hoà tan trong nước để tạo thành dung dịch natri telurit và natri selenit. Dung dịch thu được đem đi trung hoà bằng axit clohidric hoặc axit sunfuric để thu được telur ở dạng oxit:



còn selen nằm lại dung dịch, từ đó kết tủa bằng SO<sub>2</sub>. 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 hoá là mức thu hồi selen thấp (thường bé hơn 80%), vì vậy hiện nay ít dùng phương pháp này.

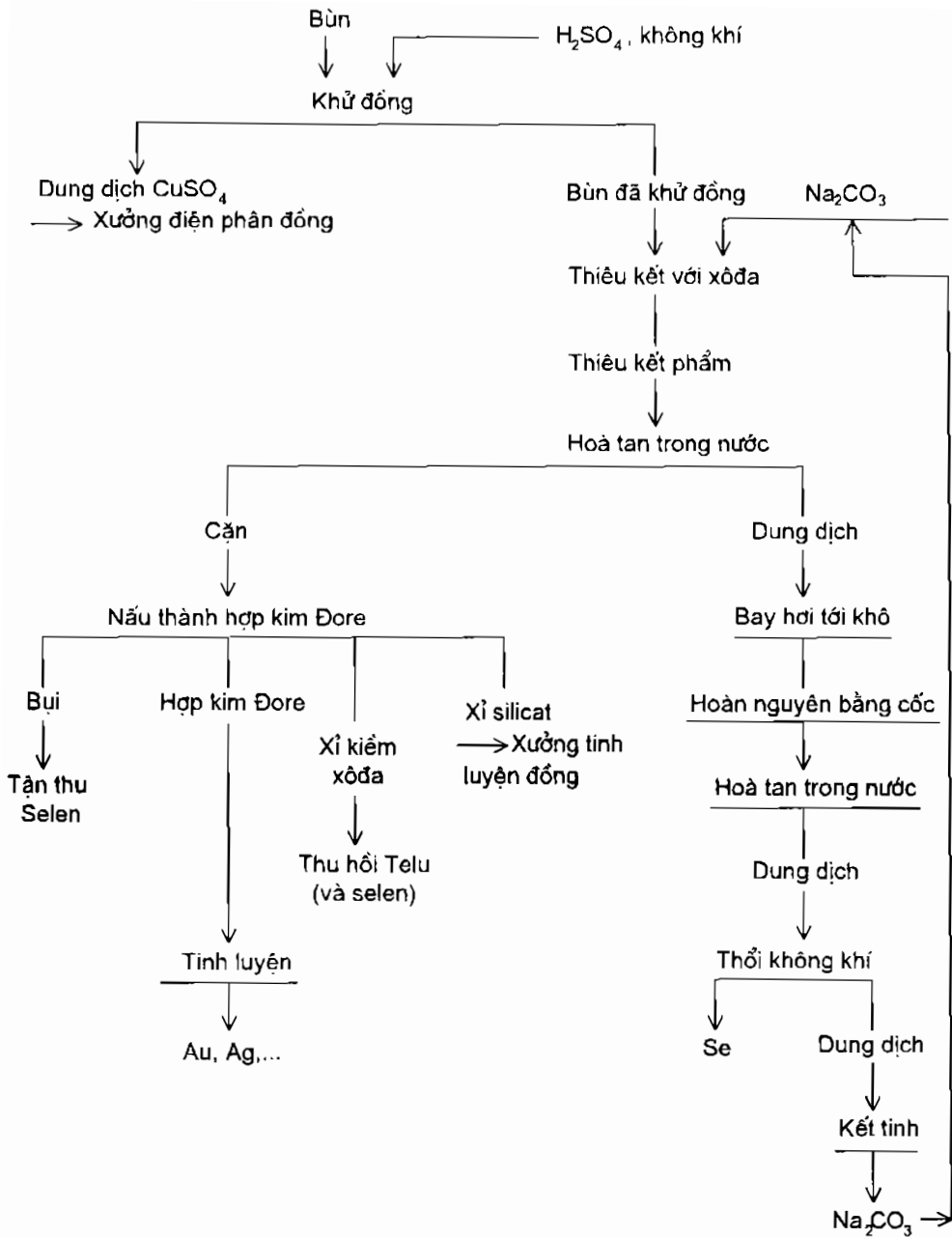
#### *Thiêu sunfat hoá*

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 hoá được tiến hành ở nhiệt độ thấp (400 – 500°C). Trong điều kiện này đồng được chuyển thành dạng sunfat CuSO<sub>4</sub> dễ dàng được khử khỏi bùn đã thiêu (hoà tách trong nước), selen chuyển thành dạng SeO<sub>2</sub> bay hơi, còn telur thực tế hoàn toàn nằm lại ở bùn đã thiêu (dạng TeO<sub>2</sub>.SO<sub>3</sub>).

#### *Thiêu kết với xôđa*

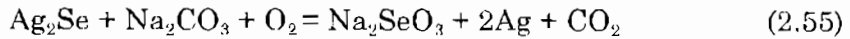
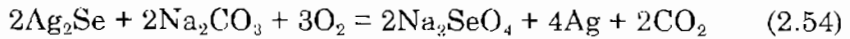
Lưu trình công nghệ của phương pháp này được trình bày trên hình 2.25.

Bùn đã khử đồng được trộn với xôđa (NaCO<sub>3</sub>) và thiêu kết ở nhiệt độ 600 – 650°C trong lò múp. Quá trình thiêu kết nhằm mục đích chuyển hoàn toàn hợp chất của selen vào dạng hoà tan, còn telur nằm lại ở dạng không hoà tan trong nước.



**Hình 2.25.** Lưu trình công nghệ xử lý bùn với việc thiêu kết với xôđa

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

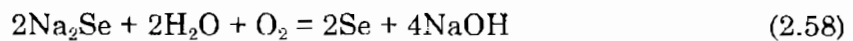


Sau khi hoà tan thiêu kết phẩm trong nước, phần lớn selen và một ít telur chuyển vào dung dịch, phần cặn còn lại được đem đi nấu thành hợp kim Đore.

Xỉ kiểm xôđa thu được của công đoạn này được dùng để thu hồi telur và tận thu selen (giống như ở lưu trình 2.24). 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 selen.



Natri selen thu được đem hoà tan trong nước và sau đó cho oxi hoá bằng không khí thu được selen tinh thể màu xám:



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

Phương pháp thiêu kết với xôđa cũng như phương pháp thiêu sunfat hoá 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 oxi hoá hoặc cặn sau các quá trình tách selen, telur của các phương pháp sunfat hoá 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 hoá tạp chất. Để hoàn toàn khử selen và telur người ta cho thêm  $\text{NaNO}_3$  và xôđa và thu được xỉ hai gọi là xỉ kiềm xôđa chứa selen ở dạng natri selenit và natri telurit. Một phần selen và telur bay hơi và 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.

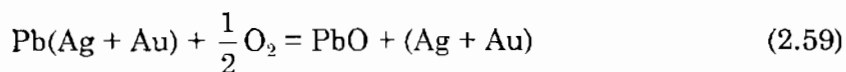
– *Bã và bùn cực dương của các quá trình tinh luyện chì*

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

Bã kềm chứa một lượng nhỏ vàng dưới dạng các hợp chất liên kim  $\text{Au}_2\text{Zn}$ ,  $\text{AuZn}$ ,  $\text{AuZn}_3$  (xem giản đồ trạng thái hệ Au – Zn, hình 2.3) cùng với đa phần kềm, chì và bạc. Sau khi tách phần lớn chì khỏi bã kềm bằng thiên tích và chưng để bay hơi hết kềm 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 hoá. 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 (nhiệt độ nấu chảy lớn hơn  $883^\circ\text{C}$ ) chì oxit PbO thu được sẽ chảy và được tháo ra ngoài lò, còn vàng không bị oxi hoá và bạc hầu như không bị oxi hoá, sẽ nằm lại trong nổi lò.

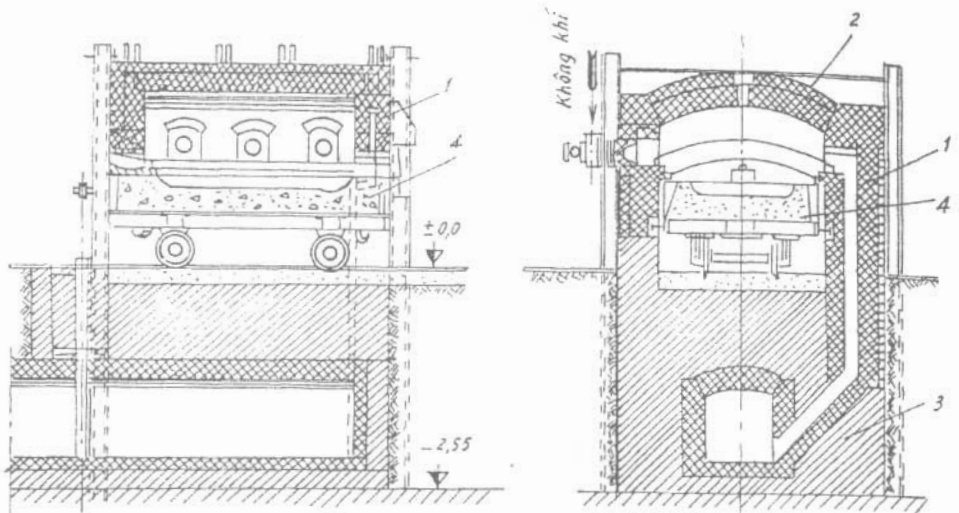
Hành vi của các chất tạp trong quá trình nấu chảy oxi hoá như sau:

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

Asen và antimon bị oxi hoá một phần thành các oxit hoá trị 3 bay hơi, một phần thành các oxit hoá 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 hoá thành  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  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  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Giai đoạn 2 tiếp tục thổi oxi hoá chì giàu vàng, bạc để thu được hợp kim vàng, bạc, và pha xỉ PbO giàu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 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 2.26). Lò gồm có nồi 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 2.26. 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  $900^{\circ}\text{C}$ . Chì oxit  $\text{PbO}$  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 hoá việc thổi gió trên mặt bể lỏng để oxi hoá 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  $\text{PbO}$  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.

#### *– Sản phẩm trung gian của quá trình xử lý quặng antimon*

Trong quặng antimon thường chứa 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.
- Hoà 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  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  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 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:

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

Tiếp tục 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.

## 2.7. TINH LUYỆN VÀNG

### • 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  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Hợp kim vàng thu được cũng gọi là vàng thô.

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

Phương pháp hoà 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 hoá 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.

### • Điện phân tinh luyện vàng

#### – Cơ sở lý thuyết

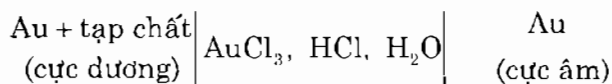
Vàng có thế điện cực (điện thế) tiêu chuẩn lớn (bảng 2.3), vì vậy bằng phương pháp điện phân dễ dàng tách vàng khỏi các kim loại khác và thu được vàng ở cực âm có độ sạch cao.

**Bảng 2.3. Thế điện cực tiêu chuẩn của vàng**

Phản ứng điện cực ion đơn	Thế điện cực tiêu chuẩn, V	Phản ứng điện cực dung dịch HCl	Thế điện cực quy về tiêu chuẩn ở 60°C, V
$Au \rightleftharpoons Au^+ + e$	+ 1,68	$Au + 2Cl^- \rightleftharpoons AuCl_2^- + e$	+ 1,04
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+ 1,50	$Au + 4Cl^- \rightleftharpoons AuCl_4^- + 3e$	+ 0,90
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 2e$	+ 1,18	$AuCl_2 + 2Cl^- \rightleftharpoons AuCl_4^- + 2e$	+ 0,96

Vàng có thể hoà tan trong nước cường thuỷ 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 hoà tan ở cực dương do giảm thế điện cực (xem bảng 2.3).

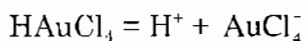
Vàng thô được đúc thành cực dương có chứa bạc, nhóm bạch kim và các kim loại tạp chất khác. Cực âm là vàng sạch. Như vậy khi điện phân vàng ta có một hệ thống điện hoá sau:



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

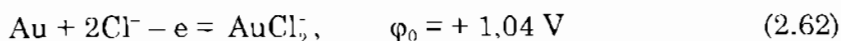
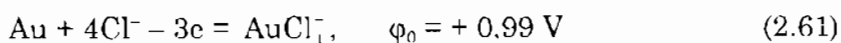


Phức này phân ly tạo thành phức anion vàng

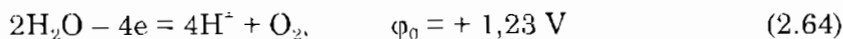
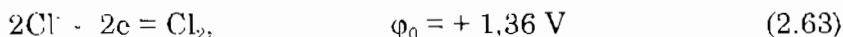


Trong quá trình điện phân, các quá trình điện cực xảy ra như sau:

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



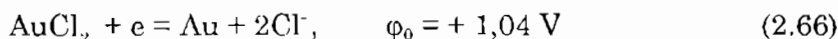
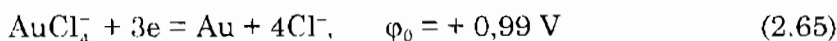
Các phản ứng oxi hoá khác:



có thế 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 hoà tan cực dương vàng dễ xảy ra hiện tượng thụ động cực dương làm hạn chế hoặc ngừng quá trình hoà 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 (2.64) vì quá thế oxi trên vàng lớn).

Từ các phản ứng (2.61) và (2.62) thấy rằng vàng chuyển vào dung dịch không chỉ ở dạng  $\text{AuCl}_4^-$  mà còn ở dạng  $\text{AuCl}_2^-$ . Đương lượng điện hoá của vàng hoá trị 1 ( $\text{AuCl}_2^-$ ) lớn hơn so với vàng hoá trị 3 ( $\text{AuCl}_4^-$ ). Vì vậy hiệu suất dòng điện tính theo vàng hoá trị 3 sẽ lớn hơn 100%.

Ở cực âm xảy ra các phản ứng:

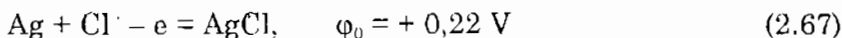


và cũng lý luận tương tự như trên hiệu suất dòng điện ở cực âm tính theo vàng hoá trị 3 lớn hơn 100%.

Do thế điện cực của vàng ứng với các phản ứng (2.65) và (2.66) rất lớn nên hidro không có khả năng thoát ra ở cực âm.

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

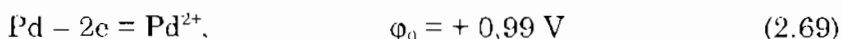
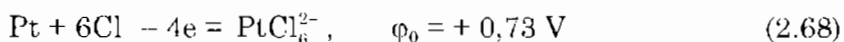
Bạc có thế điện cực bé hơn vàng nên dễ bị oxi hoá và cùng với ion clo tạo thành bạc clorua  $\text{AgCl}$  không hoà tan, ở dạng màng bám trên cực dương:



Khi hàm lượng bạc ở cực dương bé hơn khoảng 6% thì màng  $\text{AgCl}$  có thể rơi khỏi cực dương. Nhưng khi hàm lượng bạc lớn sẽ tạo thành màng  $\text{AgCl}$  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 hoà 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 hoà 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 hoà tan vào dung dịch trong giai đoạn đầu của quá trình điện phân và tồn tại trong dung dịch tới nồng độ giới hạn hoà tan  $\text{PbCl}_2$ . Khi dung dịch bão hoà  $\text{PbCl}_2$  chì ở cực dương có thể kết tủa tạo nên màng muối rắn  $\text{PbCl}_2$ , cùng với màng  $\text{AgCl}$  gây nên hiện tượng thụ động cực dương.

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

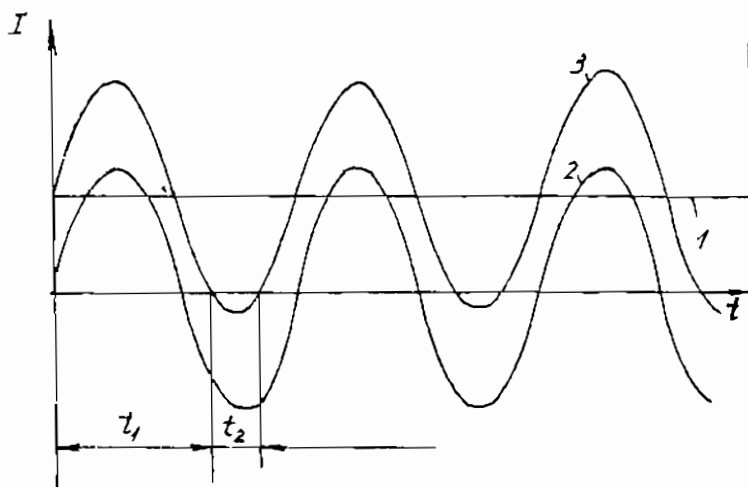
Telur hoà tan vào dung dịch và tích tụ lại trong đó. Khi đạt tới nồng độ lớn sẽ cùng phóng điện với vàng làm giảm chất lượng cực âm.

Sắt là tạp chất có hại. Sau khi sắt chuyển vào dung dịch ở dạng  $\text{Fe}^{2+}$  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 hoà 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 2.27).

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 hoà 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 ra 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 2.27.** 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;

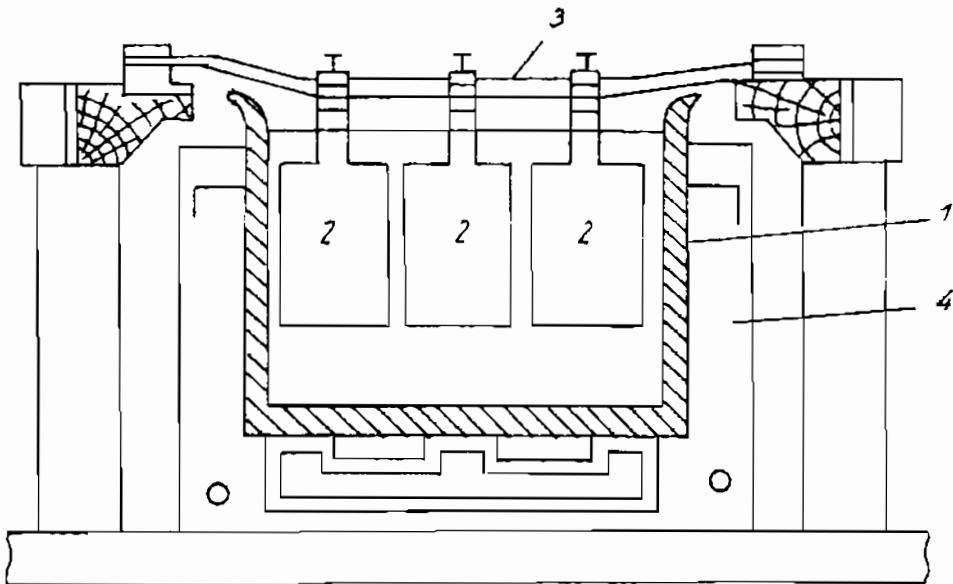
$I_{x.c}$  – Cường độ dòng điện xoay chiều;

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

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

*– 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 2.28).



**Hình 2.28.** 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 – 0,25mm. Mỗi một 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/m<sup>2</sup>. 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 NH<sub>4</sub>OH (để hoà 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.

## • Tinh luyện vàng bằng phương pháp clorua hoá

### – Cơ sở lý thuyết

Thực chất của phương pháp tinh luyện vàng bằng clorua hoá 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.

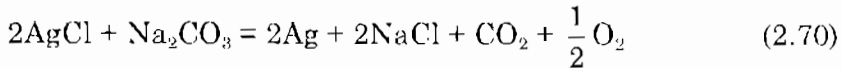
Phản ứng	$\Delta G_{298}^0, \text{kcal}$
$\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	-88,3
$\text{Pb} + \text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2$	-75,0
$\text{Fe} + \text{Cl}_2 = \text{FeCl}_2$	-72,2
$2\text{Cu} + \text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}$	-56,4
$\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 = \text{FeCl}_3$	-53,6
$2\text{Ag} + \text{Cl}_2 = 2\text{AgCl}$	-52,4
$2\text{Au} + \text{Cl}_2 = 2\text{AuCl}$	-8,4
$\frac{2}{3}2/3\text{Au} + \text{Cl}_2 = \frac{2}{3}\text{AuCl}_3$	-7,7

Clorua (bạc và các tạp chất khác) chủ yếu ở dạng lỏng, không hoà tan trong vàng, nổi lên trên bề mặt và dễ dàng tách khỏi vàng. Một phần clorua tạp chất ở dạng khí.

### – Thực tế tinh luyện clorua hoá

Quá trình clorua hoá tiến hành trong nồi grafit, có lót lớp corundum, đặt trong lò điện cảm ứng. Dung tích nồi có thể tới 470kg 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 môt) 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 grafit với việc cho thêm  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Bạc sẽ bị hoàn nguyên một phần:



rồi lắng xuống đáy cuốn theo phần lớn vàng. Hợp kim bạc – vàng này cho trở lại clorua hoá cùng với vàng. Bã thu được dùng làm nguyên liệu để thu hồi bạc bằng nhiều phương pháp khác nhau, thí dụ ximăng hoá bằng phoi hoặc bột sắt. Bạc thu được có độ sạch 99,4 – 99,6% Ag.

Tinh luyện vàng bằng clorua hoá 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.

## **2.8. 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 làm 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 hoá chất độc hại và do tăng hàm lượng sét và khoáng lơ lửng.

Về môi trường khí, nó thải ra các khí độc hại làm cho bầu khí quyển bị ô nhiễm.

Tất cả những tác động trên đều ảnh hưởng đến cuộc sống và sức khoẻ 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 hoá chất có độc tính cao gây ra như:

- Thủy ngân dùng trong quá trình amangan;
- Xianua trong phương pháp xianua;
- Chì dùng làm chất tập hợp trong phương pháp Cupen.

### • Thủy ngân

#### - 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 hoà trong không khí, phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ, °C	10	20	30	40	50	60	70
Đông độ hơi Hg, mg/m <sup>3</sup> 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 xây xước. Ngoài ra cũng có thể nhiễm độc muối thủy ngân qua đường tiêu hoá. 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 dương sinh dục. 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 tatanh rửa những nơi lở loét có thủy ngân xâm nhập. Nếu bị nhiễm độc muối thủy ngân qua đường thực quản thì phải cho uống sữa nóng để rửa ruột. Sau đó, không được chặm trề, phải đưa người bị nạn đến bệnh viện để khám và điều trị.

– *Biện pháp để phòng nhiễm độc thủy ngân*

Để đề phòng nhiễm độc thủy ngân cần tuân thủ các điều sau:

+ Theo tiêu chuẩn vệ sinh công nghiệp, giới hạn nồng độ hơi thủy ngân trong môi trường làm việc không quá  $0,0003 \text{ mgHg/m}^3$  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 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 đậy 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  $12\text{m/sec}$ . Thể tích không gian làm việc phải bảo đảm  $25 - 30 \text{ m}^3/\text{người}$ . 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.

• **Xianua**

– *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 hoá 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 sùi bọt, mất phản xạ, thân nhiệt giảm, hạ huyết áp, truy tìm 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,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,...) với sắt sunfat và mangan oxit. Nồng độ của nước giải độc này như sau: 30 ml dung dịch chứa 23%  $\text{FeSO}_4$  và 30 ml dung dịch chứa 5% NaOH cùng với 2g 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  $\text{CN}^-$  thành ferroxianua không độc. Sau khi sơ cứu như vậy cần chuyển ngay người bị nạn đến bệnh viện để cứu chữa.

#### *– 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 hoá chất khác. Cấm đựng xianua trong các thùng không đủ chất lượng về độ bền và độ kín.

+ Các thùng và bể xianua hoá 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 đó 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 ra sau quá trình xianua hoá quặng vàng phải được khử độc xianua.

#### – 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  $[Cu(CN)_3]^{2-}$ ,  $[Zn(CN)_4]^{2-}$ ,  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  và  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ .

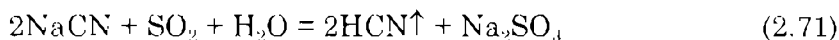
Tất cả các dạng xianua kể trên đều là chất độc hại, không cho phép thải ra môi trường sống. Vì vậy cần thiết phải tái sinh xianua, vừa để khử độc dung dịch thải vừa để quay vòng lại dây chuyền công nghệ, hoặc chỉ đơn thuần khử độc xianua bằng cách chuyển nó thành hợp chất ít độc hại. Theo quy định của 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 hoà 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 SO<sub>2</sub>. 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 hoá xianua và phương pháp sắt sunfat.

#### *Phương pháp oxi hoá xianua*

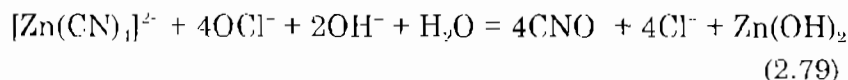
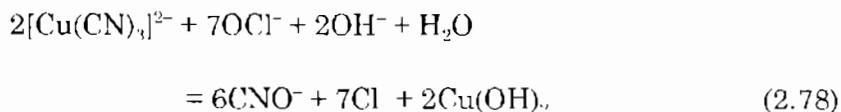
Dùng các chất oxi hoá như: nước vôi clo CaOCl<sub>2</sub>, khí SO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nhưng hiệu quả nhất là nước vôi clo.

Khi dùng nước vôi clo các hợp chất xianua bị oxi hoá và phân huỷ hoàn toàn. Ưu điểm của phương pháp này là dung dịch thải không bị nhiễm bẩn bởi hoá chất mới đưa vào, do đó không cần phải có xử lý phụ tiếp theo.

CaOCl<sub>2</sub> ở trong nước sẽ phân ly theo phản ứng:



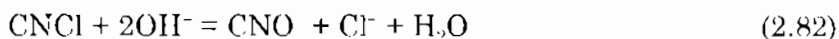
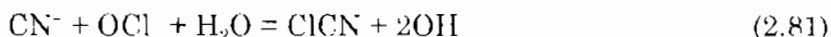
Khi tiếp xúc với dung dịch có chứa ion  $\text{CN}^-$  sẽ xảy ra phản ứng oxi hoá như sau:



Kết quả là thu được các hidroxit kết tủa, còn ion xianat  $\text{CNO}^-$  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 clo 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.

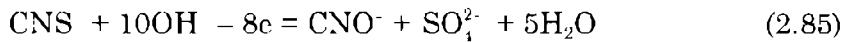
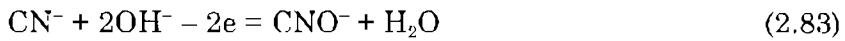
Bằng phương pháp oxi hoá xianua, có thể làm giảm hàm lượng xianua trong nước thải sau khi xử lý nhỏ hơn 0,1 mg/l và hệ số thu hồi đồng, kẽm đạt tới 99%.

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 hoá xianua này còn có thể khử được arsen và thủy ngân với điều kiện cho thêm tác nhân hoá học bổ sung.

Để khử arsen, người ta cho thêm sắt 2 sunfat  $\text{FeSO}_4$ , trong dung dịch có dư  $\text{CaOCl}_2$  sẽ oxi hoá sắt 2 tới sắt 3 sunfat  $\text{Fe}_2(\text{SO})_4$  và kết tủa ở dạng sắt 3 hidroxit  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Kết tủa này dạng bông, có khả năng hấp thụ 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.  $\text{Na}_2\text{S}$  để tạo thành thủy ngân sunfua  $\text{Hg}_2\text{S}$ . Chất này cùng với  $\text{Na}_2\text{S}$  dư sẽ tích tụ trên  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dạng bông giống như trường hợp khử arsen.

Khi hàm lượng hợp chất xianua lớn trong dung dịch thải người ta có thể oxi hoá 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 hoá thành ion xianat:

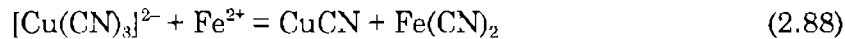


Ion  $\text{CNO}^-$  một phần bị thủy phân theo phản ứng (2.80) một phần bị oxi hoá tiếp ở cực dương tạo thành khí  $\text{CO}_2$  và nitơ:



### *Phương pháp sắt sunfat*

Phương pháp này cho phép chuyển xianua về dạng chất ít độc hại, có độ hoà tan thấp. Tác nhân hoá 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.

## • Chi

### *– Độc tính của chi*

Chi ở dạng kim loại và dạng hợp chất đều có độc tính cao. Chi nhiễm vào cơ thể chủ yếu qua đường hô hấp rồi vào thẳng máu. Chi còn

nh nhiễm vào đường tiêu hoá 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 hoá, 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.

+ Mác bệnh thân 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.

– *Biện pháp để phòng nhiễm độc chì*

Để đề 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 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 khoẻ 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 độc hại trước khi vào ca. Tuyệt đối không được uống rượu, hút thuốc trong khu vực sản xuất.

## Chương 3

# LUYỆN VONFRAM

### 3.1. NGUYÊN LIỆU VÀ QUÁ TRÌNH CÔNG NGHỆ LUYỆN VONFRAM

Nguyên liệu dùng để luyện ra vonfram (kim loại và hợp chất của nó) chủ yếu là quặng. Nguồn tài nguyên này thuộc loại hiếm, chỉ chiếm  $1.10^{-4}\%$  trọng lượng vỏ Trái đất và đứng ở vị trí thứ 18 trong số các kim loại. Trong tự nhiên vonfram chỉ tồn tại ở dạng hợp chất, không gặp ở dạng tự do.

#### • Khoáng vật vonfram

Đã tìm được khoảng 15 khoáng vật chứa vonfram. Phần lớn chúng ở dạng vonframát (muối của axit vonframíc), trong đó có 2 khoáng vật có ý nghĩa công nghiệp là vonframit và seelit.

Vonframit có công thức hoá học  $(Fe, Mn)WO_4$ , là hỗn hợp đồng hình (dung dịch rắn) của sắt vonframát ( $FeWO_4$ ) và mangan vonframát ( $MnWO_4$ ). Các muối này có cùng một kiểu mạng tinh thể với các thông số mạng gần bằng nhau, do đó chúng kết tinh lẫn lộn, các nguyên tử sắt và mangan nằm xen kẽ nhau trên các đỉnh của ô mạng. Nếu hàm lượng mangan vonframát dưới 20% (sắt vonframát nhiều hơn) thì gọi là ferberit, còn trường hợp mangan vonframát trên 80% gọi là gubnerit. Hỗn hợp nằm giữa hai giới hạn này gọi là vonframit.

Vonframit và nhóm khoáng vật vonframát có màu đen, nâu hoặc nâu đỏ, có tỷ trọng 7,1 – 7,9. Độ cứng theo thang khoáng vật bằng 5 – 5,55. Hàm lượng  $WO_3$  trong khoáng vật dao động từ 76,3 – 76,6%. Vonframit có từ tính yếu.

Seelit ( $\text{CaWO}_4$ ) là loại khoáng vật hầu như chỉ chứa canxi vonfram. Khoáng vật này có màu trắng, vàng, trắng xám hoặc hung. Seelit có tỷ trọng 5,9 – 6,1, độ cứng 4,5 – 5. Tạp chất thường gặp trong seelit là povelit  $\text{CaMoO}_4$ . Khi chiếu tia cực tím lên seelit sẽ phát huỳnh quang màu xanh nước biển. Nếu chứa trên 1% Mo sẽ phát huỳnh quang màu vàng. Seelit không có từ tính.

### • Quặng và khoáng sàng vonfram

Phần lớn quặng vonfram thuộc loại nghèo, chứa ít vonfram. Quặng giàu nhất chỉ chứa 0,5 – 2%  $\text{WO}_3$ . Cùng với khoáng vật vonfram, trong quặng còn gặp molipđenit, caxiterit, pyrit, asenopyrit, chalcopyrit và các khoáng khác.

Theo thành phần khoáng vật, người ta chia thành hai loại quặng: vonframit và seelit và hai loại khoáng sàng tương ứng: khoáng sàng vonframit và khoáng sàng seelit.

Mặt khác, theo dạng hình thành mỏ quặng thì chia ra hai loại: khoáng sàng mạch vỉa và khoáng sàng tiếp xúc.

Ở khoáng sàng mạch vỉa thì các khoáng vật vonfram nằm trong các mạch thạch anh có chiều dày bé khoáng 0,3 – 1m. Hàm lượng  $\text{WO}_3$  trong khoáng sàng này khoảng 0,4 – 2%.

Ở khoáng sàng tiếp xúc gồm có vùng tiếp xúc của đá granit và đá vôi. Thường thường cùng với seelit có các khoáng molipđen: molipđenit ( $\text{MoS}_2$ ) và povelit ( $\text{CaMoO}_4$ ).

Khi phong hoá khoáng sàng mạch vỉa thì vonframit và seelit là các khoáng vật bền vững tích tụ tạo thành quặng sa khoáng, trong đó vonfram cùng ở lẫn với caxiterit.

Khoáng sàng vonfram phân bố thành vành đai quanh bờ biển Thái Bình Dương qua Miến Điện, Trung Quốc, Triều Tiên, Mỹ, Mexicô, Bôlivia, Achentina, Úc.

Trên thế giới, các nước sản xuất nhiều tinh quặng vonfram là: Trung Quốc, Liên Xô cũ, Mỹ, Úc, Bôlivia, Bồ Đào Nha và một số nước khác.

Ở nước ta, vonfram có ở Cao Bằng dưới dạng quặng vonframit và đã được khai thác cùng với quặng cacxiterit ở dạng quặng sa khoáng. Vonfram có ở Thiện Kế (Vĩnh Phúc) và ở vùng Núi Đất (Bình Thuận).

### • Tinh quặng vonfram

Để thực hiện quá trình hoá luyện kim nhằm thu được các sản phẩm vonfram (ferovonfram, cacbit vonfram và vonfram kim loại) cần phải có đối tượng xử lý là tinh quặng vonfram, vì quặng vonfram rất nghèo.

Tinh quặng vonfram tiêu chuẩn chứa 55 – 60%WO<sub>3</sub> và lượng tạp chất được giới hạn (bảng 3.1).

**Bảng 3.1. Tiêu chuẩn tinh quặng vonfram\***

Mãc tinh quặng	Loại tinh quặng	Thành phần hoá học, %								Công dụng
		WO <sub>3</sub> (không bé hơn)	Tạp chất (không lớn hơn)							
			SiO <sub>2</sub>	P	S	As	Sn	Cu	Mo	
KB Γ	Vonframit – Gubnerit	65	10	0,04	0,5	0,2	0,2	0,2	–	Để sản xuất fero – vonfram
KB Γ Γ	Vonframit – Gubnerit	60	5	0,10	0,8	0,1	1,0	0,1	0,06	Để sản xuất hợp kim cứng WC và kim loại vonfram
KIIIT1	Seelit	55	–	0,20	0,8	0,1	0,2	0,2	0,04	
KIIIT2	Seelit	55	–	0,30	0,8	0,1	0,2	0,2	0,03	

Các phương pháp làm giàu quặng để thu được tinh quặng vonfram bao gồm: tuyển trọng lực, tuyển nổi, tuyển từ, tuyển điện và các phương pháp tuyển hoá học.

#### – Tuyển trọng lực

Nhờ mật độ lớn của vonframit (7,1 – 7,9) và seelit (5,9 – 6,1) nên việc tách các khoáng vonfram này bằng phương pháp tuyển trọng lực khỏi thạch anh (mật độ 2,6) và các khoáng nhẹ khác rất thuận lợi. Quá

\* Theo tiêu chuẩn của Liên Xô (cũ)

trình tuyển trọng lực thường được thực hiện trên các thiết bị: máy lắng, máng đãi và bàn đãi.

Phương pháp tuyển trọng lực bảo đảm việc thu hồi vonfram từ quặng và từ trước đến nay vẫn được xem là phương pháp chủ yếu để thu được tinh quặng vonfram. Mặc dù vậy, bằng phương pháp này, không bảo đảm việc tách được caxiterit (mật độ 6,8 – 7) và các khoáng sunfua khác khỏi vonframit và seelit. Đặc biệt khi tuyển quặng seelit, mức thu hồi vonfram không thể vượt 70% do seelit có khuynh hướng tạo thành bùn mịn sau khi nghiền dễ bị tổn thất vào quặng đuôi.

#### – Tuyển từ

Phương pháp này để tách khoáng vonframit khỏi caxiterit. Vì caxiterit không có từ tính và vonframit từ tính yếu nên phải thực hiện với chế độ cường độ từ trường lớn khi tuyển. Đôi khi trước khi tuyển từ người ta phải thiêu quặng sơ bộ để chuyển pyrit thành  $Fe_3O_4$  có từ tính và dễ dàng khử sắt ở chế độ cường độ từ trường thấp.

#### – Tuyển điện

Khác với vonframit, seelit không có từ tính nên không thể tách được caxiterit bằng phương pháp tuyển từ. Trong trường hợp này phải dùng phương pháp tuyển điện, dựa vào độ dẫn điện khác nhau giữa seelit và caxiterit. Tuy nhiên tuyển điện chưa phải là phương pháp thích hợp để làm giàu quặng seelit.

#### – Tuyển nổi

Ngày nay, phương pháp chủ yếu để thu được tinh quặng seelit là phương pháp tuyển nổi, đặc biệt đối với quặng seelit xâm tán mịn và nghèo. Để tuyển nổi, người ta dùng chất điều chỉnh môi trường và chất ức chế: xôđa, nước thủy tinh, chất tập hợp: axit olêic, nước xà phòng, natri olêat, chất tạo bọt: dầu thông, crêzôn kỹ thuật và các tác nhân hoá học khác. Tuyển nổi tiến hành ở môi trường kiềm pH = 9 – 10.

#### – Tuyển hoá học

Đối với tinh quặng seelit có chứa nhiều tạp chất đồng hình molipđen (4 – 5% Mo) thường được tuyển bằng phương pháp thủy luyện để thu được tinh quặng vonfram và tinh quặng molipđen.



Trên đây là các phương pháp tuyển riêng rẽ thích hợp với từng đối tượng quặng vonfram cụ thể, người ta còn có thể dùng phối hợp nhiều phương pháp tuyển khi cần thiết. Thí dụ, tuyển quặng seelit có thể phối hợp các phương pháp: tuyển nổi, tuyển trọng lực và tuyển hoá học.

### • Quá trình công nghệ luyện vonfram

Để thu được vonfram kim loại từ tinh quặng cần phải thực hiện hai quá trình công nghệ nối tiếp nhau:

- Xử lý tinh quặng vonfram để thu được vonfram oxit  $WO_3$ .
- Luyện hoàn nguyên  $WO_3$ .

Cần chú ý rằng từ tinh quặng vonfram còn luyện ra ferovonfram dùng cho luyện kim đen và từ vonfram oxit  $WO_3$  người ta chế tạo ra cacbit vonfram WC – thành phần chủ yếu của hợp kim cứng.

## 3.2. HỢP CHẤT VONFRAM

Các hợp chất của vonfram quan trọng và có ý nghĩa nhất bao gồm: oxit, axit vonfram và muối của nó – vonframát.

### • Oxit

Vonfram tạo thành hai oxit bền vững: vonfram oxit hoá trị 6  $WO_3$  và vonfram oxit hoá trị 4  $WO_2$  và cũng như hàng loạt oxit trung gian  $WO_x$ , với trị số x thay đổi từ 2,66 đến 2,9. Đối với tất cả các oxit, chúng đều được đặc trưng bởi vùng đồng thể (giữ nguyên dạng cấu trúc khi biến đổi thành phần đáng kể). Thí dụ, thành phần  $\alpha WO_3$  có thể biến đổi trong giới hạn  $WO_{3-2,94}$ , đối với  $WO_2 - WO_{2,02-1,94}$ , đối với các oxit trung gian  $WO_{2,9-2,83}$ .

– Vonfram oxit  $\alpha WO_3$  – bột màu vàng chanh. Mật độ 7,2 – 7,4. Nhiệt độ chảy ~1470°C, điểm sôi nằm trong vùng nhiệt độ 1700 – 2000°C. Thăng hoa ở nhiệt độ trên 800°C. Nhiệt độ tạo thành của  $WO_3$  là 202,8kcal/mol.

Vonfram oxit  $WO_3$  ít hoà tan trong nước (0,02 g/l) và trong axit vô cơ, trừ HF. Trong dung dịch kiềm NaOH và  $Na_2CO_3$  nó hoà tan tạo thành muối vonframát.

Vonfram oxit  $WO_3$  bị hoàn nguyên bởi hidro và CO ở  $800 - 900^\circ\text{C}$  tới kim loại.

– Vonfram oxit  $WO_2$  – bột màu nâu sẫm, mật độ 10,9 – 11,1. Nhiệt độ chảy  $\sim 1270$ . Nhiệt độ sôi  $\sim 1700^\circ\text{C}$ . Nhiệt tạo thành của  $WO_2$  136kcal/mol.

Vonfram oxit  $WO_2$  được tạo thành khi hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro ở  $575 - 600^\circ\text{C}$ .

$WO_2$  không hoà tan trong nước, dung dịch kiềm axit HCl và axit  $H_2SO_4$  loãng. Axit nitric oxi hoá  $WO_2$  tới oxit bậc cao.

– Các oxit trung gian  $WO_{2,9}$  và  $WO_{2,72}$  được tạo thành khi hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro ở khoảng nhiệt độ  $300 - 550^\circ\text{C}$ . Chúng cũng có thể thu được khi nung hỗn hợp vonfram kim loại với  $WO_3$  (hoặc  $WO_2$  cùng với  $WO_2$ ) trong môi trường khí trơ (nitơ chẳng hạn).

$WO_{2,9}$  – bột màu xanh biển, còn  $WO_{2,72}$  – bột màu tím sẫm. Nhiệt tạo thành các oxit này tương ứng là 193,1 và 180,3 kcal/mol.

Các oxit trung gian ít hoà tan trong nước, các axit vô cơ, cũng như trong các dung dịch kiềm loãng.

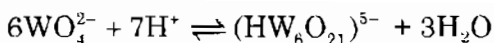
#### • Axit

– Axit vonframíc: Người ta phân ra hai dạng axit vonframíc, dạng axit màu vàng kết tủa bởi các axit từ dung dịch vonframát nung nóng và dạng keo trắng tiết ra khi ngưng. Dạng axit màu vàng ứng với công thức hoá học  $H_2WO_4$ . Dạng axit keo trắng là oxit  $WO_3$  ngậm nước. Ở nhiệt độ trên  $180^\circ\text{C}$   $H_2WO_4$  tách nước tạo thành  $WO_3$ . Axit vonframíc trắng chuyển thành axit vonframíc vàng khi cho sôi lâu.

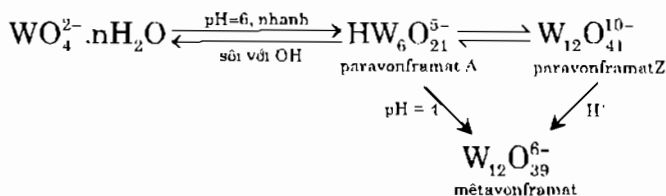
Axit vonframíc hoà tan trong xút, xôđa và amoniác tạo thành vonframát (vonframát bình thường) – muối dạng  $Me_2WO_4$ .

– Axit izopoli vonframíc và polivonframát

Vonframát chứa anion  $WO_4^{2-}$  bền vững trong dung dịch kiềm (pH > 7,5). Khi cho axit hoá dung dịch này trong khoảng pH từ 7,5 – 6 đến 1,5 xảy ra quá trình ngưng kết tạo thành anion cao phân tử của axit izopoli vonframíc, thí dụ ion paravonframát  $[HW_6O_{21}.nH_2O]^{5-}$ :



Thành phần của các ion này phụ thuộc vào độ pH và nồng độ vonfram trong dung dịch. Sự biến hoá của chúng trong dung dịch phụ thuộc vào độ pH được biểu thị bằng sơ đồ sau:



Trong khoảng pH = 6 – 4, trong dung dịch tồn tại hexavonframmat  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  (paravonframmat A) và đodêcavonframmat  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  (paravonframmat Z), thêm vào đó trong dung dịch có nồng độ vonfram cao thì ưu tiên ở dạng paravonfram Z. Tiếp tục giảm độ pH sẽ tạo thành ion mêtavonframmat.

Không thể có axit izopolivonframic ở trạng thái tự do (trừ axit metavonframic  $\text{H}_6\text{W}_{12}\text{O}_{39} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ ) nhưng muối của chúng thì tồn tại và được dùng trong công nghệ sản xuất vonfram. Các muối này mang tên là polivonframmat và được đặc trưng bằng công thức  $x\text{Me}_2\text{O} \cdot y\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  với  $y > x$  (khi  $y = x$  chính là vonframmat bình thường  $\text{Me}_2\text{WO}_4$ ).

### • Vonframmat quan trọng

– *Natri vonframmat thông thường*  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – một trong những muối kỹ thuật quan trọng của axit vonframic. Từ dung dịch nước muối này kết tinh ở nhiệt độ trên  $6^\circ\text{C}$  cùng với hai phân tử nước. Nhiệt độ chảy của  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  khan  $200^\circ\text{C}$ , mật độ  $4,18 \text{ g/cm}^3$ .

Độ hoà tan của  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  trong nước như sau:

Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	-5	0	5	6	10	20	40	80	100
Độ hoà tan (muối không ngâm nước), %	30,6	35,4	41,0	41,8	41,9	42,2	43,8	47,4	49,2
	$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$			$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$					

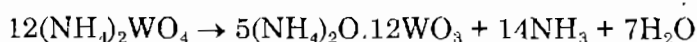
– *Natri paravonframat*  $5Na_2O.12WO_3.nH_2O$  kết tinh từ dung dịch vonframat thông thường đậm đặc khi trung hoà cẩn thận tới độ pH khoảng 5,5 – 6. Khi kết tinh nguội tiết ra muối ngậm 28 phân tử nước, còn khi kết tinh ở 60 – 80°C tiết ra muối ngậm 25 phân tử nước.

Độ hoà tan của natri para vonframat trong nước phụ thuộc mạnh vào nhiệt độ:

Nhiệt độ, °C	12,4	39,6	101,8
Độ hoà tan (muối không ngậm nước) %	5,52	17,94	70,6

Nhiệt độ chảy của muối không ngậm nước 705,8°C, mật độ 5,49 g/cm<sup>3</sup>.

– *Amon paravonframat*  $5(NH_4)_2O.12WO_3.nH_2O$  thu được khi trung hoà hoặc cho bay hơi dung dịch amon vonframat thông thường  $(NH_4)_2WO_4$ :



Amon paravonframat kết tủa ở dạng tinh thể hình kim ngậm 11 phân tử nước từ dung dịch nguội (dưới 50°C) – ở dạng tám ngậm 5 phân tử nước từ dung dịch nung nóng. Muối này ít hoà tan trong nước. Độ hoà tan phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ:

Nhiệt độ, °C	17	29	45	49	52	70
Độ hoà tan (muối không ngậm nước), %	1,064	2,014	3,467	4,341	3,280	7,971
	KHi n = 11H <sub>2</sub> O				KHi n = 5H <sub>2</sub> O	

– *Canxi vonframat* – bột tinh thể mịn trắng, ít hoà tan trong nước, thêm vào đó khi tăng nhiệt độ thì độ hoà tan giảm (0,0064 g/l ở 15°C, 0,0012 g/l ở 100°C). Canxi vonframat có mật độ 5,98 g/cm<sup>3</sup>, nhiệt tạo thành của nó 402,4kcal/mol.

Canxi vonframat có thể thu được bằng cách cho kết tủa bởi canxi clorua hoặc vôi từ dung dịch kiềm vonframat hoặc cho tác động trực tiếp ở trạng thái rắn của canxi oxit với WO<sub>3</sub> ở nhiệt độ 600 – 800°C.

– *Các vonframat khác*: Vonframat thông thường của các kim loại kiềm, kiềm thổ (trừ Mg), của các kim loại Fe, Mn, Cu, Co, Ni, Zn, Pb, và

cũng như của các kim loại đất hiếm đều ít hoà tan trong nước. Chúng có thể kết tủa từ dung dịch nước kiềm vonframát hoặc thu được bằng cách nung hỗn hợp oxit kim loại với  $WO_3$  theo tỷ lệ hợp thức.

#### – Axit métavonframíc và muối của nó

Axit métavonframíc  $H_6W_{12}O_{39} \cdot 27H_2O$  khác biệt với axit vonframíc ở chỗ hoà tan mạnh trong nước, cũng như đa số muối của nó như muối của Ca, Fe, Cu,...

Métavonframát bền vững trong dung dịch axit yếu ( $pH = 4$ ). Khi cho thêm kiềm và để dung dịch sôi thì métavonframát bị phân huỷ tạo thành muối thông thường (vonframát thông thường).

#### • Gêtêpoliaxit và muối của chúng

Đối với vonfram người ta biết đến nhiều loại gêtêpoliaxit và muối của chúng. Gêtêpoliaxit được tạo thành khi cho axit hoá dung dịch natri vonframát chứa các muối của các axit silisíc, fosforíc, asenic và boric.

Theo thuyết hiện đại thành phần anion của gêtêpoliaxit là  $[X^{n+}W_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ , ở đây  $X^{n+}$  là:  $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ ,  $As^{5+}$ ,  $B^{3+}$ . Thí dụ: axit vonframátosilisíc  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ , axit vonframátofosforíc  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ...

Muối của các gêtêpoliaxit, thí dụ  $K_4[SiW_{12}O_{40}]$  và nhiều loại tương ứng khác.

Gêtêpoliaxit bị phân hoá trong môi trường kiềm.

#### • Hợp chất clorua và fluorua

Vonfram tạo thành hàng loạt clorua ( $WCl_6$ ,  $WCl_5$ ,  $WCl_4$ ,  $WCl_2$ ) và fluorua ( $WF_6$ ,  $WF_4$ ), và cũng như các oxihalogenua ( $WOCl_2$ ,  $WOCl_4$ ,  $WOF_4$ ,  $WO_2F_2$ ).

– *Hexaclorua*  $WCl_6$  ở dạng tinh thể màu tím sẫm, thu được khi cho clo khô thổi qua bột vonfram ở  $750 - 800^\circ C$ .  $WCl_6$  có nhiệt độ chảy  $272^\circ C$ , nhiệt độ sôi  $337^\circ C$ , tồn tại ở hai dạng thù chính:  $\alpha.WCl_6$  và  $\beta.WCl_6$ . Quá trình chuyển hoá từ dạng  $\alpha$  sang dạng  $\beta$  xảy ra ở  $230^\circ C$  kèm theo biến đổi thể tích.

Hexaclorua  $WCl_6$  bị thuỷ phân tạo thành axit vonframíc.

– Oxi clorua  $WO_2Cl_2$  và  $WOCl_4$  được tạo thành khi cho tác động clo với vonfram anhidrit, hoặc  $WO_3$  với than.  $WO_2Cl_2$  – màu vàng tươi, chảy ở  $266^\circ C$ ,  $WOCl_4$  – màu đỏ nâu, chảy ở  $209^\circ C$  và sôi khi  $232^\circ C$ .

– Vonfram clorua thấp thu được khi hoàn nguyên hoặc phân hoá nhiệt clorua bậc cao.  $WCl_5$  có dạng tinh thể màu đen, chảy ở  $248^\circ C$  và sôi ở  $276^\circ C$ .  $WCl_4$  – chất không bay hơi, có màu nâu xám.

– Hexafluorua  $WF_6$  thu được khi cho tác động fluo lên bột vonfram (nung vonfram trong dòng fluo) và tiếp đó làm sạch khỏi fluo bằng chưng cất. Đó là chất khí không màu, khi ở trạng thái lỏng có màu vàng nhạt, ở trạng thái rắn – màu trắng. Nhiệt độ chảy  $+2,3^\circ C$ , nhiệt độ sôi  $+17,5^\circ C$ .

#### • Sunfua

Vonfram tạo thành hai loại sunfua:  $WS_2$  – tồn tại trong thiên nhiên ở dạng khoáng vật tungst – stenit và  $WS_3$ .

Vonfram sunfua  $WS_2$  có thể thu được bằng cách cho tác động hơi lưu huỳnh lên bột vonfram khi  $800 - 900^\circ C$ .

Vonfram sunfua  $WS_3$  thu được bằng phương pháp phân hoá nhiệt amon sunfovonframmat (kết tinh khi cho bão hoà dung dịch amon vonframmat bằng  $H_2S$ ):



#### • Cacbit vonfram

Vonfram tạo thành hai loại cacbit: WC và  $W_2C$ , chúng là các hợp chất rắn khó chảy. Nhiệt độ chảy của  $W_2C$  là  $2750^\circ C$ , của WC –  $2900^\circ C$ . Độ cứng tế vi của WC bằng  $1700kG/mm^2$ .

Phương pháp phổ biến nhất thu cacbit vonfram là nung hỗn hợp bột vonfram với cacbon (dạng bột hóng) trong khoảng nhiệt độ  $1000 - 1500^\circ C$ .

### 3.3. XỬ LÝ TINH QUẶNG VONFRAM

Trong công nghiệp có một số phương pháp xử lý tinh quặng vonfram để thu được vonfram oxit  $WO_3$ . Việc chọn phương pháp này hay phương pháp khác phụ thuộc vào dạng nguyên liệu (tinh quặng

vonframit hoặc tinh quặng seelit). quy mô sản xuất, yêu cầu về độ sạch của  $WO_3$  cần thu được, tính chất vật lý của sản phẩm (độ mịn của bột  $WO_3$ ) và nhiều điều kiện cụ thể khác liên quan đến giá thành sản phẩm.

Mỗi một quá trình công nghệ xử lý tinh quặng vonfram nói chung gồm các giai đoạn sau:

- Phân hoá tinh quặng;
- Xử lý dung dịch để thu được axit vonfram;
- Làm sạch axit vonfram;
- Thu  $WO_3$  từ axit vonfram.

#### • Phân hoá tinh quặng vonfram

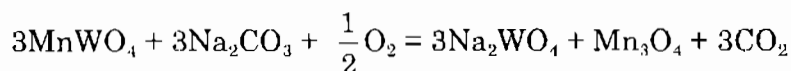
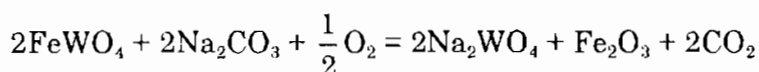
- *Phân hoá tinh quặng vonfram bằng chất kiềm*

Có thể dùng nhiều cách khác nhau như: thiêu kết với kiềm xôđa, hoà tách thường và hoà tách trong ô tôclat bằng các dung dịch kiềm.

+ *Thiêu kết với kiềm xôđa  $Na_2CO_3$ .*

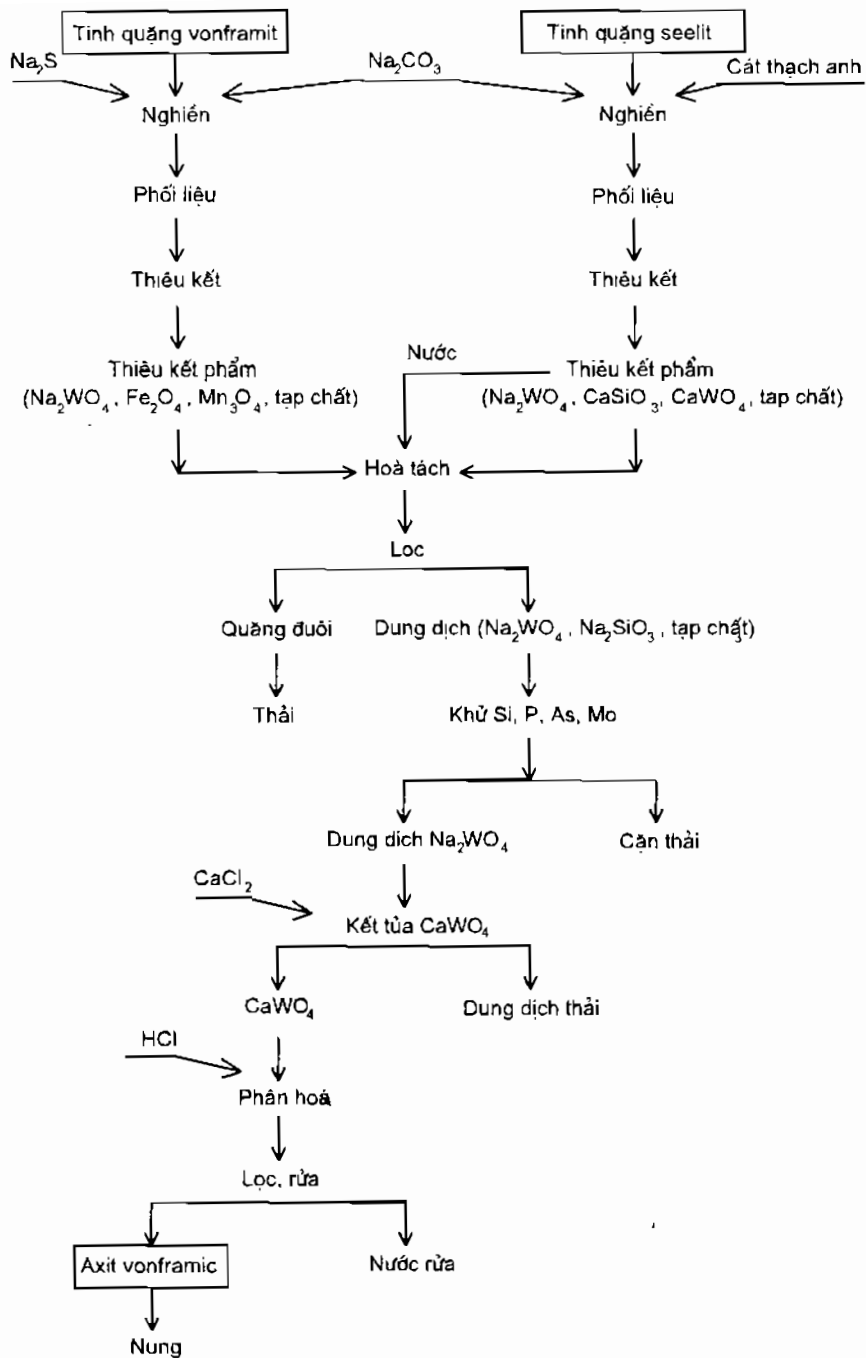
Thiêu kết với kiềm xôđa được dùng phổ biến trong công nghiệp để phân hoá tinh quặng vonfram. Lưu trình công nghệ của phương pháp này được trình bày ở hình 3.1.

Đối với tinh quặng vonframit quá trình thiêu kết với kiềm xôđa  $Na_2CO_3$  xảy ra theo các phản ứng:



Các phản ứng này thực tế không thuận nghịch, vì  $CO_2$  thoát ra lại oxi hoá ngay sắt và mangan.

Quá trình tiến hành ở  $800 - 900^\circ C$ . Lượng  $Na_2CO_3$  dư khoảng 10 - 15% đủ bảo đảm phân hoá hoàn toàn tinh quặng (mức độ phân hoá đạt ~99,5%). Để tăng cường oxi hoá sắt và mangan trong liệu đôi khi người ta cho thêm chất oxi hoá kiềm nitrat với số lượng 1 - 4%.

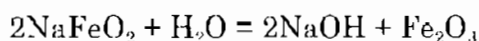


**Hình 3.1.** Lưu trình công nghệ xử lý tinh quặng vonfram bằng phương pháp thiêu kết với kiềm xôđa



Các tạp chất thông thường trong tinh quặng vonfram – các hợp chất của silic, fosfo, asen, molipden,... khi thiêu kết với  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  tạo thành các muối natri hoà tan:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

Khoáng caxiterit  $\text{SnO}_2$  tác động với kiềm xôđa ở mức độ không đáng kể.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dư phản ứng với sắt oxit tạo thành ferit  $\text{NaFeO}_2$ . Chất này khi hoà tách sản phẩm thiêu kết sẽ bị phân hoá tạo thành chất kiềm  $\text{NaOH}$ .



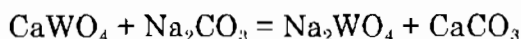
Ở khoảng nhiệt độ  $800 - 950^\circ\text{C}$  thiêu kết phẩm có thể ở dạng nóng chảy hoặc dính kết. Thành phần của thiêu kết phẩm bao gồm: natri vonframát, natri oxit và ferit, mangan oxit, muối natri của các tạp chất, xôđa dư và các khoáng vật không phản ứng với khoáng vonframit.

Trong sản xuất, quá trình thiêu kết tinh quặng vonframit có thể tiến hành gián đoạn hoặc liên tục. Quá trình gián đoạn phù hợp khi quy mô sản xuất bé. Trong trường hợp này người ta dùng lò phản xạ bé có diện tích đáy cỡ  $6 - 8\text{m}^2$  để tiến hành thiêu kết. Khi quy mô sản xuất lớn cần thiết tiến hành quá trình thiêu kết liên tục với thiết bị thích hợp là lò ống quay.

Lò ống quay dùng trong thực tế sản xuất thường có chiều dài 20m, đường kính trong 2,2m, góc nghiêng  $3^\circ$ . Thành lò được xây bằng gạch sa môt. Tốc độ quay 0,4 v/phút. Năng suất lò 25 t/ngày.

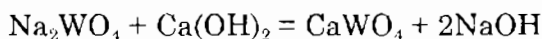
Liệu bao gồm tinh quặng vonframit, xôđa, kiềm nitrat được chất liên tục vào lò nhờ hệ thống cân tự động, máy trộn và boong ke. Thiêu kết phẩm lấy ra khỏi lò cho qua máy đập trực (đạt đến kích cỡ  $2 - 5\text{cm}$ ) rồi tiến hành nghiền ướt tạo thành bùn trước khi đưa đi hoà tách.

Đối với quặng seelit, quá trình thiêu kết xảy ra ở nhiệt độ  $800 - 900^\circ\text{C}$  nhờ phản ứng.



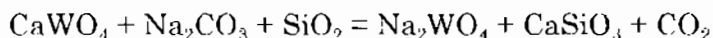
Khác với tinh quặng vonframit, thiêu kết tinh quặng seelit với xôđa không thoả mãn việc thu hồi vonfram vào dung dịch về sau ngay cả khi dư nhiều  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  trong liệu. Lý do là ở nhiệt độ trên  $825^\circ\text{C}$   $\text{CaCO}_3$

được tạo thành một phần bị phân hoá thành CaO. Khi hoà tách thiêu phẩm trong nước (CaO chuyển sang Ca(OH)<sub>2</sub>) canxi vonframát lại bị tái sinh lắng xuống ở dạng cặn cùng với quặng đuôi:



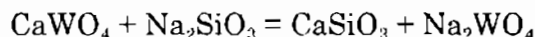
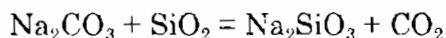
Khi dư xôđa cũng chỉ làm tăng cường tương tác giữa Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> với Ca(OH)<sub>2</sub>, kết quả tạo thành CaCO<sub>3</sub> và sẽ lặp lại chu trình không có lợi như vừa nêu trên.

Để giảm việc tiêu phí xôđa và ngăn chặn việc tạo thành CaO tự do, người ta cho thêm cát thạch anh vào liệu để tạo thành canxi silicat khó hoà tan:



Tuy nhiên, trong trường hợp này, để tăng mức thu hồi vonfram vào dung dịch cần cho dư xôđa khoảng 50 – 100%.

Đối với phản ứng vừa nêu, có nhiều khả năng xảy ra qua hai giai đoạn: trước tiên Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> phản ứng với SiO<sub>2</sub> tạo thành natri silicat, sau đó tiếp tục phản ứng với CaWO<sub>4</sub>:



Như vậy khi thiêu kết tinh quặng seelit liệu bao gồm: tinh quặng, xôđa, cát thạch anh.

Lò thiêu kết tinh quặng seelit cũng giống như đối với tinh quặng vonframit. Thiêu kết phẩm chứa: natri vonframát, canxi silicat, natri silicat, muối natri của các tạp chất (Mo, As, P,...) và khoáng seelit không bị phân hoá.

Sau quá trình thiêu kết tinh quặng vonfram với kiềm xôđa, thiêu kết phẩm được đem đi hoà tách trong dung môi nước.

Trong quá trình hoà tách, natri vonframát chuyển vào dung dịch cùng với các muối tạp chất hoà tan khác: natri silicat Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, natri fosfat Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, natri asenat Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>, natri molipđat Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, natri sunfat Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> và xôđa không phản ứng.

Trong quặng đuôi còn lại các oxit và hidrat của oxit sắt và mangan (trong trường hợp tinh quặng vonframit), canxi silicat (trong trường hợp tinh quặng seelit) và các khoáng vật không bị phân hoá.

Hoà tách tiến hành ở nhiệt độ 80 – 90°C trong thiết bị bằng sắt (bình phản ứng có máy khuấy hoặc tang trống). Có thể hoà tách gián đoạn hoặc liên tục. Dung dịch được nung nóng bằng hơi.

Hoà tách liên tục được thực hiện trong thiết bị tang trống quay. Để tăng cường quá trình hoà tách và đồng thời để nghiền các cục thiêu kết phẩm người ta cho các viên bi đường kính 40 – 80mm vào thiết bị hoà tách. Thiêu kết phẩm nóng không ngừng cho vào đầu tang trống cùng với nước nóng. Bùn hoà tách cũng liên tục tháo ra ở cuối thiết bị. Lọc bùn được thực hiện bằng máy lọc chân không (lọc đĩa hoặc lọc tang trống).

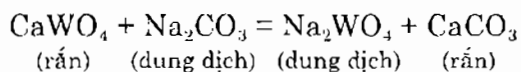
Nhìn chung, khả năng thu hồi vonfram vào dung dịch hầu như hoàn toàn (~98 – 99%). Dung dịch natri vonfram có mật độ 1,26 – 1,40 (phụ thuộc vào chế độ hoà tách) tương ứng với nồng độ 190 – 270 g/l  $WO_3$ . Trong quặng đuôi thải chứa 1,5 – 2%  $WO_3$ . Nếu quặng đuôi chứa trên 2%  $WO_3$  thì cần sử dụng lại làm hồi liệu.

#### *+ Hoà tách trong dung dịch kiềm*

Dung dịch kiềm thường dùng để hoà tách tinh quặng vonfram là dung dịch xôđa, dung dịch natri fluorua và dung dịch kiềm costic.

#### *Dung dịch xôđa dùng để xử lý tinh quặng seelit*

Phản ứng phân hoá trong quá trình hoà tách như sau:



và chỉ thực hiện được trong điều kiện nhiệt độ và áp suất cao.

Quá trình hoà tách thực hiện trong thiết bị ô tôcla với áp suất 25 – 27 at ứng với nhiệt độ 225 – 250°C.

Tinh quặng seelit cùng với xôđa có độ hạt –0,074mm được bơm vào ô tôcla ở dạng bùn. Sau khi hoà tách, bùn được tháo ra khỏi ô tôcla rồi cho vào thùng “tự bay hơi” – thiết bị dạng xilanh bằng thép có áp suất thấp

(khoảng 1,5 – 2at), ở đó xảy ra sự bay hơi mãnh liệt và vì vậy bùn bị nguội nhanh. Bùn sau bay hơi được cho vào bể chứa để lọc, rửa.

Lượng xôđa và thời gian hoà tách phụ thuộc vào thành phần tinh quặng. Thông thường chế độ hoà tách tinh quặng seclit: tỷ lệ R : L = 1 : 3,5 – 4, thời gian 4 – 5h, nhiệt độ 225°C.

Khi xử lý loại tinh quặng seclit chứa 45 – 50% WO<sub>3</sub> và 5 – 6% Mo, 8 – 10% CaF<sub>2</sub>, 2 – 3% SiO<sub>2</sub>, lượng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dư từ 2,6 – 3 lần. Hiệu suất thu hồi vonfram vào dung dịch 98 – 99%.

Trong quá trình hoà tách tất cả molipden ở dạng khoáng oxit CaMoO<sub>4</sub>, chuyển vào dung dịch. Một phần SiO<sub>2</sub>, fluo, fosfo, asen cũng chuyển vào cùng với vonfram và molipden (1,5 – 2g/l SiO<sub>2</sub> ~ 5g/l F<sub>2</sub>). Dung dịch thu được chứa 100 – 130g/l WO<sub>3</sub>, 5 – 8g/l Mo, 80 – 90 g/l Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Khi tiếp tục xử lý dung dịch này thu được hợp chất vonfram và tinh quặng molipden.

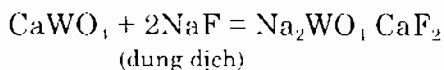
Tiêu hao nhiều Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> là nhược điểm của phương pháp này. Dư kiểm trong dung dịch sẽ kéo theo tiêu tốn nhiều axit clohidric để trung hoà dung dịch. Liên quan với vấn đề này, một nhiệm vụ cấp bách được đặt ra là tái sinh Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Một trong những phương pháp đơn giản nhất để tái sinh là cho kết tinh Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> khi làm nguội tới 0°C. Biết rằng độ hoà tan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trong nước giảm mạnh khi giảm nhiệt độ: 32g trong 100g nước ở 40 – 80°C giảm xuống 6 – 7g trong 100g nước ở 0°C. Như vậy, nói chung, có thể lấy ra được ~70% lượng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> khỏi dung dịch. Cũng còn có thể nêu một phương pháp khác đáng chú ý, đó là phân hoá Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bằng nguyên lý điện hoá. Phương pháp này thực hiện trong bể điện phân có màng ngăn chỉ cho cation đi qua. Cụ thể là khoang anôt chứa dung dịch dư Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, khoang catôt chứa dung dịch NaOH loãng. Khi cho dòng điện một chiều chạy qua, ion natri chuyển vào khoang catôt kết hợp với ion OH<sup>-</sup> và tích tụ NaOH, trong khi ở catôt thoát hidro và ở anôt thoát oxi và CO<sub>2</sub>. Dung dịch kiềm costic thu được dùng để lấy ra Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bằng CO<sub>2</sub> bão hoà.

Nhìn chung, phương pháp phân hoá tinh quặng vonframit bằng hoà tách cao áp trong dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> có ưu việt hơn phương pháp thiêu kết với Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Đó là đơn giản được quá trình thiêu kết phải sử dụng đến lò và giảm được lượng tạp chất vào dung dịch vonframmat (đặc

biệt fosfo và asen). Cũng chính vì vậy phương pháp này được dùng không chỉ đối với tinh quặng tiêu chuẩn mà còn đối với tinh quặng chất lượng thấp.

*Dung dịch natri fluorua dùng để phân hoá tinh quặng seelit*

Phản ứng hoà tách như sau:



Hãy so sánh khả năng hoà tách của dung dịch NaF với dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> trong cùng điều kiện (tác nhân hoá học lấy theo tỷ lệ hợp thức, nhiệt độ 225<sup>o</sup>C), nhận thấy rằng đối với phản ứng dùng Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> có  $K_c = \frac{(\text{WO}_4^{2-})}{(\text{CO}_3^{2-})} = 1,56$  và mức chuyển Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vào dung dịch là 60,8%,

trong khi đó đối với phản ứng dùng NaF có  $K_c = \frac{(\text{WO}_4^{2-})}{(\text{F}^-)^2} = 24,55$  và mức chuyển NaF vào dung dịch là 80,15%. Như vậy dùng dung dịch NaF sẽ cho phản ứng phân huỷ tinh quặng seelit xảy ra hoàn toàn hơn so với dùng dung dịch Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, và từ đó giảm được tiêu hao tác nhân hoà tách.

Quá trình hoà tách được thực hiện trong ô tô clơ. Để giảm tiêu hao NaF và thu được dung dịch vonfram đậm đặc chứa ít ion fluo, công nghệ phân hoá được tiến hành qua hai giai đoạn.

Nhiệt độ hoà tách của cả quá trình 225<sup>o</sup>C, thời gian phân huỷ của mỗi giai đoạn là 2h, tỷ số R : L = 1 : 4 (giai đoạn 1) và R : L = 1 : 3,5 (giai đoạn 2). Lượng NaF tiêu hao (tính theo tỷ lệ hợp thức): 120% (giai đoạn 1) và 55% (giai đoạn 2).

Với các chế độ nêu trên, thực tế hoàn toàn chuyển vonfram và molipden vào dung dịch.

Tác nhân NaF (độ sạch kỹ thuật) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất criolit và sản xuất xupefosfat, chứa 70 – 80% NaF, còn lại là SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O.

Sự có mặt của SiO<sub>2</sub> trong liệu làm kìm hãm phản ứng tương tác của seelit với natri fluorua. Vì vậy, để liên kết với SiO<sub>2</sub> tạo thành

silicat không hoà tan, người ta cho thêm  $\text{NaAlO}_2$  với số lượng 7 – 10% khối lượng liệu, phụ thuộc vào hàm lượng  $\text{NaF}$  trong tác nhân natri fluorua kỹ thuật.

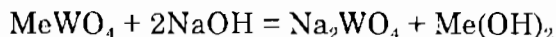
Dung dịch thu được sau hoà tách chứa khoảng 100 g/l  $\text{WO}_3$ , 4 – 5 g/l  $\text{F}^-$ , 0,2 – 0,5 g/l  $\text{SiO}_2$  với độ pH = 10. Hiệu suất thu hồi kim loại vào dung dịch: 99,6%  $\text{WO}_3$  và 99,6 % Mo (oxit).

Quặng đuôi (cặn thải), chiếm khoảng 55%, chứa 0,41%  $\text{WO}_3$ , 0,029% Mo (oxit). Hàm lượng  $\text{F}^-$  trong cặn thải 36 – 37%, có nghĩa cặn chứa 74 – 76%  $\text{CaF}_2$ .

Ưu điểm của phương pháp hoà tách cao áp bằng dung môi  $\text{NaF}$  so với dung môi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ở chỗ tăng được tốc độ phân hoá và giảm tiêu hao tác nhân hoà tách, thu được dung dịch trung tính hơn chứa ít tạp chất  $\text{SiO}_2$ , giảm tiêu hao axit để trung hoà dung dịch, đồng thời với việc giảm muối clorua có hại (khoảng 2 lần), tăng việc sử dụng tổng hợp nguyên liệu do tận dụng được fluorua trong tinh quặng.

*Dung dịch kiềm costic NaOH dùng để phân hoá tinh quặng vonframit.*

Phản ứng phân hoá hoà tách như sau:



Việc phân hoá chỉ xảy ra hoàn toàn (98 – 99%) khi xử lý tinh quặng mịn (0,03 – 0,04mm) với dung môi 40 – 45%  $\text{NaOH}$  ở nhiệt độ 110 – 120°C, lượng kiềm dư 50% trở lên.

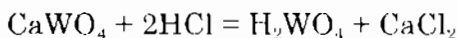
Quá trình hoà tách được thực hiện trong bình phản ứng kín làm bằng thép có thiết bị khuấy. Sục không khí vào dung dịch để cường hoá quá trình do oxi hoá sắt hidroxit và mangan hidroxit lên hoá trị cao.

Phương pháp phân hoá bằng kiềm costic không được sử dụng rộng rãi vì chỉ có hiệu quả đối với tinh quặng vonframit chất lượng cao (65 – 70% $\text{WO}_3$ ) với tạp chất  $\text{SiO}_2$  bé. Khi xử lý đối với tinh quặng chất lượng thấp thì dung dịch sau hoà tách bị bẩn khó lọc. Tinh quặng seelit không bị phân hoá bởi dung môi kiềm costic.

*– Phân hoá tinh quặng vonfram bằng axit*

Phương pháp này sử dụng để phân hoá tinh quặng seelit. Dung môi là axit clohidric  $\text{HCl}$  đậm đặc. Sản phẩm là axit vonframíc.

Phản ứng phân hoá:



thực tế không thuận nghịch vì hằng số cân bằng có trị số rất lớn:

$$K = \frac{[\text{CaCl}_2]}{[\text{HCl}]^2} = 10.000$$

Mặc dù vậy, lượng axit tiêu hao nhiều hơn tỷ lệ hợp thức do có sự kìm hãm quá trình phản ứng bởi màng axit vonframíc trên các hạt seclit.

Quá trình phân hoá được tiến hành trong bình phản ứng kín có thiết bị khuấy và được lát bằng vật liệu chống axit. Gia nhiệt thực hiện bằng hơi. Với điều kiện đó, nhiệt độ phân hoá đạt 100 – 110°C. Thời gian phân hoá 4 – 12h phụ thuộc vào độ hạt tinh quặng, điều kiện phân hoá, nguồn gốc tinh quặng (seclit ở các mỏ khác nhau có khả năng phản ứng khác nhau).

Người ta thường cho thêm vào bùn khoảng 0,2 – 0,5% HNO<sub>3</sub> để ngăn ngừa việc axit vonframíc bị hoàn nguyên tới hợp chất hoá trị thấp bởi H<sub>2</sub>S. Chất này thoát ra khi phân hoá do có tạp chất sunfua chứa trong tinh quặng seclit.

Để phân hoá seclit được hoàn toàn ít khi chỉ tiến hành một lần. Thường sau khi hoà tách H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> vào dung dịch amoniác, cặn lại được phân hoá bằng HCl một lần nữa.

Phương pháp phân hoá bằng axit có phần thuận lợi hơn phương pháp phân hoá bằng chất kiềm ở chỗ lưu trình công nghệ đơn giản hơn. Tuy nhiên nó có nhược điểm tiêu tốn nhiều axit HCl (khoảng 250 – 300% so với lượng lý thuyết).

Tiêu phí axit HCl có thể giảm bớt nếu như tiến hành trong thiết bị nghiền bi kín, có khả năng phá vỡ màng axit vonframít trên seclit trong quá trình phân hoá.

Phương pháp axit đặc biệt thích hợp để phân hoá tinh quặng seclit chứa nhiều molipđen (4,5 – 5%Mo). Khi lượng axit đủ dư (axit dư 150 – 200 g/l HCl) phần lớn molipđen chuyển vào dung dịch, do độ hoà tan lớn của axit molipđeníc trong HCl.

Từ dung dịch thu được sau khi phân huỷ seelit có thể thu hồi molipden bằng phương pháp chiết ly nhờ các dung môi hữu cơ, thí dụ tributinfosfat (TBF)  $(C_4H_9O)_3PO$ . Trong dung dịch HCl có nồng độ lớn hơn 3N, molipden nằm ở dạng oxiclora  $MoO_2Cl_2$  và bị chiết ly bởi TBF tạo thành  $MoO_2Cl_2 \cdot 2 TBF$ . Từ pha hữu cơ này molipden sẽ giải chiết ly bằng dung dịch amoniac.

#### • Xử lý dung dịch natri vonfram

Khác với phương pháp phân hoá tinh quặng vonframit bằng axit có thể trực tiếp thu được axit vonfram  $H_2WO_4$ , các phương pháp phân hoá bằng chất kiềm đều thu được dung dịch natri vonfram. Dung dịch này cần phải được xử lý để nhận được axit vonfram  $H_2WO_4$ .

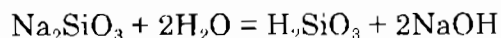
Dung dịch natri vonfram của quá trình phân hoá tinh quặng vonframit nói trên thường chứa các tạp chất: silic, fosfo, asen, molipden, lưu huỳnh ở dạng muối natri của axit tương ứng.

Để thu được axit vonfram sạch cần thiết phải khử các tạp chất khỏi dung dịch  $Na_2WO_4$ . Ngoài việc có nguy cơ lẫn vào, các tạp chất còn gây khó khăn cho việc lắng  $H_2WO_4$ , cũng như gây tổn thất vonfram do tạo thành gêtêpôlivonfram (silic – asen – fosfo vonfram).

– *Khử tạp chất*

+ *Khử silic*

Khi hàm lượng  $SiO_2$  trong dung dịch vượt quá 0.1% so với hàm lượng  $WO_3$ , cần thiết phải làm sạch. Phương pháp phổ biến nhất là thuỷ phân khi trung hoà dung dịch tới độ pH = 9 – 8:



Trong điều kiện để sôi dung dịch,  $H_2SiO_3$  sẽ kết tụ và lắng xuống.

Để trung hoà thường dùng HCl. Quá trình kết tủa tiến hành từ dung dịch chứa 120 – 150 g/l  $WO_3$  (mật độ dung dịch 1,16 – 1,20). Người ta cho HCl vào cho tới khi dung dịch natri vonfram sôi. Khi cho axit vào cần chú ý tạo thành tia nhỏ, chậm và khuấy đều để tránh hiện tượng axit hoá cục bộ (có thể gây ra việc tạo thành silico métavonfram làm giảm khả năng lấy ra vonfram từ dung dịch ở các giai đoạn sau).

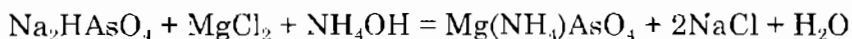
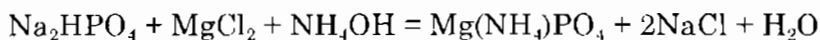


Thay cho HCl để trung hoà dung dịch có thể dùng  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , chất này bị thủy phân trong dung dịch nước tạo thành HCl. Với điều kiện này khắc phục được nguy cơ axit hoá cục bộ. Ngoài ra, việc dùng  $\text{NH}_4\text{Cl}$  kết hợp tốt được với quá trình khử fosfo và asen ở giai đoạn sau.

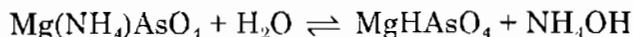
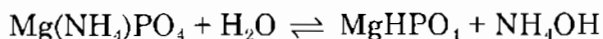
+ *Khử fosfo và asen*

Người ta thường dùng phương pháp làm sạch amon – mage, dựa vào khả năng kết tủa của amon – mage fosfat và asenat, là các chất ít hoà tan:  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Độ hoà tan của các muối này trong nước ở  $20^\circ\text{C}$  tương ứng là 0,053 và 0,038. Khi dư ion  $\text{Mg}^{2+}$  và  $(\text{NH}_4)^+$  độ hoà tan còn thấp hơn.

Phản ứng kết tủa này như sau:



Các muối amon – mage có thể bị thủy phân tạo thành hợp chất fosfat và asenat hoà tan:



Như vậy, từ phản ứng này, để loại trừ hiện tượng thủy phân cần phải dư  $\text{NH}_4$  trong dung dịch. Ngoài ra cần thiết có mặt  $\text{NH}_4\text{Cl}$  để ngăn cản việc tiết ra mage hidroxit, vì làm giảm nồng độ  $\text{OH}^-$  trong dung dịch tới mức chưa đạt tới số tích số hoà tan của  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

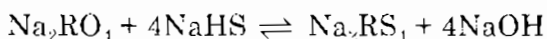
Trong điều kiện cho hợp lý các tác nhân hoá học, dung dịch để lắng khoảng 48h, các muối amon – mage sẽ kết tủa, và dung dịch được làm sạch khỏi các tạp chất fosfo và asen.

+ *Khử fluo*

Khi hàm lượng fluorit cao trong tinh quặng, nồng độ ion  $\text{F}^-$  trong kiềm vonfram đạt tới 5 g/l (khi dùng phương pháp phân hoá kiềm xôđa trong ô tô clô). Việc khử ion  $\text{F}^-$  được thực hiện bằng cách cho kết tủa mage fluorua từ dung dịch trung tính, trong đó có cho thêm  $\text{MgCl}_2$ . Việc làm sạch khỏi fluo có thể kết hợp với việc lấy ra axit silicic bằng thủy phân.

### + *Khử molipđen*

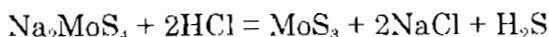
Dung dịch natri vonframát cần thiết phải làm sạch khỏi molipđen trong trường hợp nếu hàm lượng molipđen vượt quá 0,3 g/l (khi hàm lượng molipđen ít, việc thu được sản phẩm đạt tiêu chuẩn được bảo đảm bởi việc tách molipđen ở giai đoạn thu axit vonframíc và làm sạch nó bằng phương pháp amoniác). Khi hàm lượng molipđen 8 – 10 g/l (thí dụ, khi xử lý một loại quặng chứa nhiều molipđen ở Liên Xô cũ) thì việc lấy ra molipđen có ý nghĩa đặc biệt nhằm mục đích thu được tinh quặng hoá học molipđen. Trong thực tiễn công nghiệp hầu như chỉ sử dụng một phương pháp duy nhất để tách molipđen khỏi vonfram, đó là phương pháp kết tủa molipđen trisunfit  $\text{MoS}_3$ . Phương pháp này dựa trên sự khác nhau của điều kiện tạo thành muối sunfo của molipđen và vonfram. Như đã biết, khi cho  $\text{Na}_2\text{S}$  vào dung dịch vonframát hoặc molipđat natri sẽ tạo thành muối sunfo  $\text{Na}_2\text{RS}_1$  hoặc muối oxisunfo  $\text{Na}_2\text{RS}_x\text{O}_{4-x}$  (ở đây R – Mo hoặc W)



Hằng số cân bằng của phản ứng:

$$K = \frac{[\text{Na}_2\text{RS}_1][\text{NaOH}]^4}{[\text{Na}_2\text{RO}_4][\text{NaHS}]^4}$$

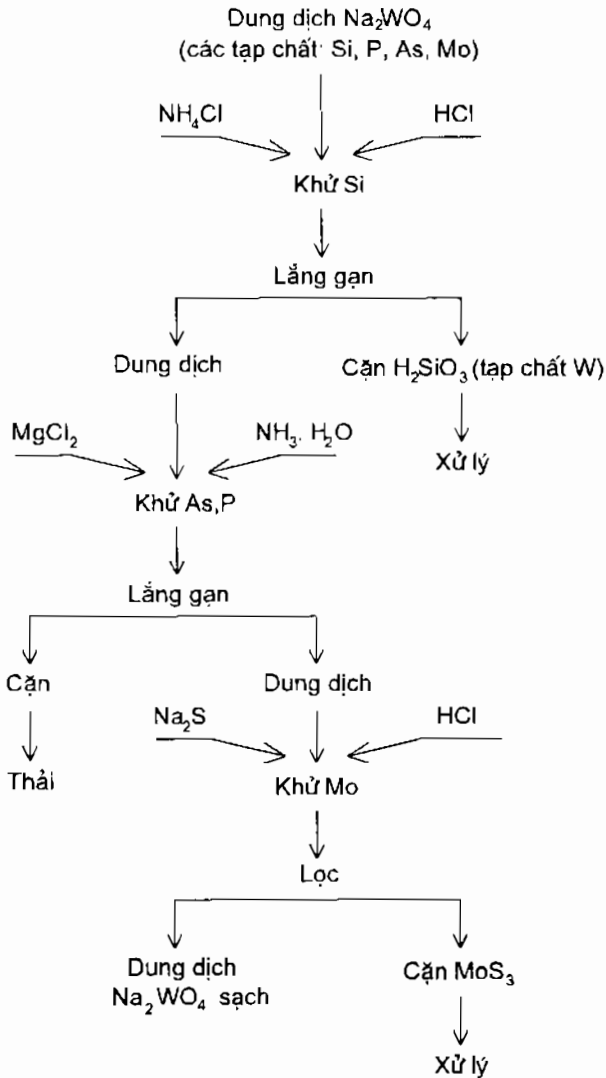
Có nhiều khả năng, hằng số cân bằng đối với phản ứng của  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  lớn hơn nhiều so với của  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $K_{\text{Mo}} \gg K_{\text{W}}$ ). Vì vậy nếu như cho  $\text{Na}_2\text{S}$  vào dung dịch với số lượng chỉ đủ phản ứng với  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  hoặc dư ít thì sẽ ưu tiên tạo thành muối sunfo molipđen  $\text{Na}_2\text{MoS}_4$  (hoặc oxisunfo  $\text{Na}_2\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}$ ). Khi axit hoá dung dịch tới pH = 2,5 – 3 muối sunfo sẽ bị phân huỷ tạo thành molipđen trisunfit ít hoà tan:



Muối oxisunfo bị phân hoá tạo thành oxisunfit (thí dụ  $\text{MoS}_2\text{O}$  v.v.).

Cùng với molipđen sẽ kết tủa một ít vonfram trisunfit, phụ thuộc vào lượng dư của  $\text{Na}_2\text{S}$ . Thí dụ khi cho kết tủa molipđen từ dung dịch chứa 8 – 10 g/l Mo và 100 – 120 g/l  $\text{WO}_3$  thì cặn sunfit chứa 5 – 10%  $\text{WO}_3$ . Bằng cách hoà tan cặn sunfit trong dung dịch kiềm và lặp lại kết

tủa molipđen trisunfit có thể thu được sản phẩm molipđen chứa không lớn hơn 2%  $WO_3$  với tổn thất 0,3 – 0,5% W so với nguyên liệu đầu.



**Hình 3.2.** Lưu trình công nghệ làm sạch dung dịch natri vonframát

Cần chú ý rằng, sau khi trung hoà dung dịch tới pH = 2,5 – 3, dung dịch được nung lên và sẽ kết tủa trisunfit (oxisunfit) dạng bông màu nâu sẫm. Mức độ kết tủa molipđen không bé hơn 98%. Tinh quặng hoá học molipđen thu được chứa 50 – 52% Mo.

Trong dung dịch axit yếu sau khi làm sạch khỏi molipden chứa natri metavanframmat có thể dẫn đến việc làm cho vonfram kết tủa không hoàn toàn từ dung dịch ở các giai đoạn sau. Để phân huỷ muối mêtá, người ta cho NaOH vào dung dịch và đun sôi. Ở trong môi trường kiềm muối mêtá sẽ bị phân huỷ.

Lưu trình công nghệ làm sạch (khử tạp chất) dung dịch natri vonframmat được trình bày ở hình 3.2. Làm sạch dung dịch khỏi silic, fosfo và asen được thực hiện trong bình phản ứng bằng thép có máy khuấy, còn làm sạch khỏi molipden – bình phản ứng lót cao su hoặc lớp chống axit để chống ăn mòn. Bình phản ứng cần phải có bộ phận hút khí H<sub>2</sub>S thoát ra.

– *Thu axit vonframmat từ dung dịch natri vonframmat sạch.*

Trong thực tế sản xuất có thể dùng hai phương pháp sau để thu nhận axit vonframmat:

– Trực tiếp kết tủa axit vonframmat

– Kết tủa canxi vonframmat và sau đó phân hoá.

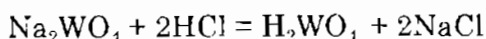
Trực tiếp kết tủa axit vonframmat xem ra đơn giản. Tuy nhiên phương pháp này gắn với nhiều khó khăn do tạo thành dạng kết tủa phân tán, có khuynh hướng tạo keo. Vì vậy đôi khi người ta dùng phương pháp này để thu được axit vonframmat hạt mịn.

Phương pháp thứ hai cho phép thu được kết tủa axit vonframmat hạt lớn và dễ rửa. Ngoài ra khi kết tủa canxi vonframmat khử được phần lớn các ion natri. Khi lượng ion natri trong kết tủa axit vonframmat lớn (trường hợp kết tủa trực tiếp H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) thì các ion natri không được khử hoàn toàn trong các giai đoạn sau của quá trình thu amon paravanframmat, trong khi đó tạp chất ion canxi nằm lại trong cặn dạng CaWO<sub>4</sub> khi hoà tan axit vonframmat trong dung dịch amoniac.

Các ưu điểm nêu trên đã giải thích cho việc vì sao phương pháp thứ hai được dùng rộng rãi trong thực tế sản xuất.

+ *Kết tủa axit vonframmat trực tiếp*

Để kết tủa axit vonframmat từ dung dịch natri vonframmat người ta thường dùng axit HCl



Đặc tính của kết tủa thu được phụ thuộc vào nồng độ dung dịch ban đầu, nhiệt độ, cũng như phương pháp kết tủa. Kết tủa axit vonfram màu trắng, thể keo, nhận được khi dùng dung dịch loãng và nguội. Kết tủa dạng hạt lớn hơn có màu vàng, tương đối dễ rửa, nhận được trong trường hợp rót dung dịch natri vonframat đậm đặc, nóng vào axit HCl sôi. Tốc độ rót dung dịch vào HCl có ảnh hưởng đến độ lớn của hạt kết tủa. Điều này có thể được giải thích rằng khi tốc độ rót khác nhau sẽ tạo thành các trung tâm kết tinh khác nhau, và do đó tạo nên số lượng hạt khác nhau.

Quá trình kết tủa axit vonfram được thực hiện trong bình phản ứng bằng sứ hoặc bằng thép có lớp lót chống axit hoặc lớp lót cao su.

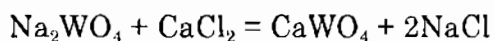
Người ta rót dung dịch natri vonframat chứa 110 – 120 g/l  $\text{WO}_3$  với một tốc độ xác định được nung tới 80 – 90°C vào axit HCl sôi (nồng độ 25 – 30%). Tốc độ rót được xác định bằng thực nghiệm phụ thuộc vào yêu cầu độ hạt của axit vonfram. Độ sạch và kích thước hạt axit này cũng phụ thuộc vào độ axit cuối cùng của dung dịch, thường được giữ ở khoảng 7 – 12%.

Kết tủa axit vonfram cần phải được rửa sạch khỏi NaCl và các tạp chất hoà tan khác. Người ta thường tiến hành rửa nhiều lần, đầu tiên gạn bằng nước sôi, sau đó rửa tiếp 6 – 8 lần trong thiết bị lọc hút lót cao su hoặc lớp lót chống axit. Đến lần rửa thứ ba người ta pha thêm 1% HCl hoặc  $\text{NH}_4\text{Cl}$  để làm tốt việc lắng và lọc axit vonfram. Vải lọc dùng peclovinilon. Axit thu được sau khi lọc được khử nước ở máy ly tâm.

Mức thu hồi  $\text{H}_2\text{WO}_4$  từ dung dịch khi kết tủa đạt tới 98 – 99%, nhưng khi rửa bị mất đi 0,3 – 0,4%.

#### *+ Kết tủa canxi vonframat và phân hoá bằng axit*

Để kết tủa canxi vonframat thường dùng canxi clorua. Người ta rót dung dịch nước canxi clorua vào dung dịch natri vonframat. Khi đó  $\text{CaWO}_4$  được tạo thành sẽ kết tủa lắng xuống.

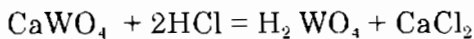


Trong dung dịch sẽ nằm lại các ion natri, bảo đảm thu được sản phẩm chứa ít tạp chất natri.

Khả năng kết tủa hoàn toàn  $\text{CaWO}_4$  phụ thuộc vào độ kiềm và nồng độ dung dịch natri vonframát. Thực tế thường cho kết tủa từ dung dịch được nung tới độ sôi chứa 120 – 130 g/l  $\text{WO}_3$  khi lượng kiềm 0,3 – 0,7%. Khi lượng kiềm bé hơn 0,3% kết tủa sẽ không hoàn toàn, và khi lượng kiềm trên 0,7% kết tủa có thể tích lớn, lắng chậm kéo theo nhiều tạp chất. Lượng vonfram kết tủa từ dung dịch có thể đạt tới 99,0 – 99,5%. Dung dịch cái chứa 0,05 – 0,07 g/l  $\text{WO}_3$ .

Cùng với  $\text{CaWO}_4$  sẽ kết tủa các muối canxi ít hoà tan khác:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ ,  $\text{CaMoO}_4$ . Lượng các chất tạp: Si, P, As và Mo trong kết tủa  $\text{CaWO}_4$  phụ thuộc vào mức độ làm sạch dung dịch natri vonframát. Lượng  $\text{CaSO}_4$  trong kết tủa được xác định bởi nồng độ ban đầu của ion  $\text{SO}_4^{2-}$  trong dung dịch và lượng dư của chất tạo kết tủa  $\text{CaCl}_2$ . Độ hoà tan lớn của  $\text{CaSO}_4$  (2 g/l ở 20°C) cho phép rửa nó bằng nước nóng.

Kết tủa sau khi rửa ở dạng bột nhão hoặc dạng bùn được đưa đi phân hoá bằng HCl khi nung:



Phản ứng phân hoá này hoàn toàn giống như phản ứng phân hoá tinh quặng seelit để trực tiếp thu được  $\text{H}_2\text{WO}_4$ .

Khi phân hóa cần giữ độ axit cuối cùng của bùn cao (90 – 100 g/l HCl) để bảo đảm tách khỏi cặn  $\text{H}_2\text{WO}_4$  các tạp chất: fosfo, asen, và một phần molipđen (axit molipđeníc hoà tan trong HCl).

Canxi vonframát được tiến hành phân hoá trong bình phản ứng bằng thép có lớp lót chống axit và có trang bị cánh khuấy bọc cao su.

Quá trình phân hóa được thực hiện bằng cách cho bột nhão hoặc bùn nước canxi vonframát vào HCl được nung tới 60 – 65°C trong điều kiện khuấy đều. Trong dung dịch axit sau phân hoá chứa khoảng 0,3 – 0,5 g/l  $\text{WO}_3$ . Vonfram sẽ được tái sinh ở dạng  $\text{CaWO}_4$  bằng cách cho kết tủa bởi vôi.

Axit vonframíc thu đợc sẽ tiếp tục đợc rửa giống như đã nêu ở trên của phương pháp kết tủa trực tiếp. Mức thu hồi đạt 98 – 99%. Axit này sau khi lọc và sấy khô chứa 0,2 – 0,3% tạp chất.

### • Xử lý axit vonframíc

Axit vonframíc, chính xác hơn axit vonframíc kỹ thuật, thu đợc từ các phương pháp nêu trên, chứa khoảng 0,2 – 0,3% tạp chất ở dạng muối canxi và natri, axit silic, axit molipdenic, các muối hấp phụ (muối sắt, mangan, nhôm), các hợp chất của fosfo, asen, v.v, và cũng như seclit chưa bị phân hoá (trường hợp axit vonframíc thu đợc sau khi phân hoá tinh quặng seclit bằng axit).

Axit vonframíc cần phải đợc xử lý để từ nó bảo đảm thu đợc sản phẩm chứa vonfram về sau đạt chất lượng.

Người ta thường dùng phương pháp amoniác để xử lý axit vonframíc. Thực chất của phương pháp này là hoà tan axit vonframíc vào dung dịch amoniác để tạo thành dung dịch amon vonframát  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  tách khỏi các tạp chất nằm lại ở dạng cặn. Tiếp đó, từ dung dịch này tiết ra amon paravonframát.

Axit vonframíc đợc thực hiện hoà tan ở dạng huyền phù chuẩn bị trước và đợc nung tới 80 – 85°C. Người ta rót huyền phù vào bình phản ứng chứa dung dịch amoniác 25%. Sau khi cho lắng, dung dịch đợc tách khỏi cặn bằng cách gạn. Mật độ của dung dịch 1,18 – 1,27, tương ứng với nồng độ 150 – 200 g/l  $\text{WO}_3$ .

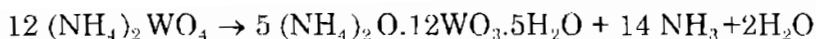
Dung dịch amoniác đã đợc khử phần lớn tạp chất có trong axit vonframíc kỹ thuật. Tuy nhiên nó vẫn còn chứa molipden, muối của natri và magê cũng như tạp chất sắt.

#### – Thu amon paravonframát

Để thu đợc paravonframát từ dung dịch amon vonframát, người ta thường dùng hai phương pháp: bay hơi và trung hoà

#### + Phương pháp bay hơi

Khi cho bay hơi dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$  sẽ loại ra một số phần  $\text{NH}_3$  và tạo thành amon paravonframát. Sau khi làm nguội sẽ tiết ra các tinh thể của chất này ở dạng tấm:



Các tinh thể amon paravonframat được lọc, rửa bằng nước nguội rồi sấy. Quá trình bay hơi được tiến hành trong các thiết bị làm việc gián đoạn hoặc liên tục tới thể tích xác định theo tính toán lấy ra 75 – 80%. Không nên cho quá trình kết tinh quá sâu để tránh cho các tinh thể khỏi bị lẫn tạp chất.

Từ dung dịch bản, vonfram kết tủa ở dạng  $\text{CaWO}_4$  hoặc  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , chúng được cho quay trở lại để xử lý làm sạch.

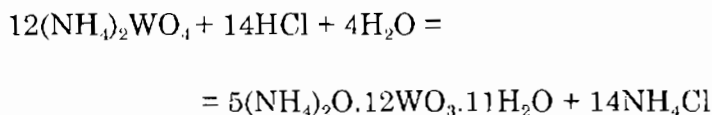
Nếu trong dung dịch amon vonframat ban đầu có chứa molipden thì cùng với amon paravonframat sẽ kết tinh amon paramolipđat. Thế nhưng paravonframat là muối ít hoà tan hơn so với paramolipđat. Vì vậy có thể dùng phương pháp kết tinh phân đoạn để tách molipden khỏi vonfram.

Thí dụ, khi cho bay hơi 60% dung môi, ở trong cặn chứa 55% lượng vonfram có trong dung dịch còn molipden chỉ có 12%. Như vậy phần tinh thể amon paravonframat đầu tiên được kết tinh chỉ có thể chứa vết molipden và được dùng để sản xuất vonfram sạch. Phần muối kết tinh về sau được kết tinh từ dung dịch bản sẽ chứa nhiều molipden.

Phương pháp bay hơi cho phép thu được amon paravonframat sạch chỉ chứa 0,04% tạp chất.

#### + Phương pháp trung hoà

Khi cho trung hoà cẩn thận dung dịch amon vonframat nguội sẽ tiết ra các tinh thể amon paravonframat hình kim (có 11 phân tử nước):

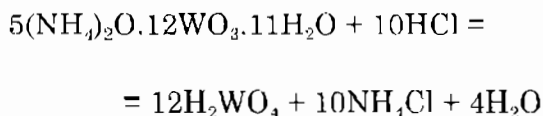


Người ta tiến hành trung hoà dung dịch bằng cách cho HCl vào chậm và cẩn thận có sự khuấy đều để tránh axit hoá cục bộ dẫn đến tạo thành metavonframat. Mức độ kết tủa phụ thuộc mạnh vào trị số pH của dung dịch, trị số hợp lý là pH = 7,3 – 7,4.



Sau khi để lắng lâu dài (tối 24 giờ) từ dung dịch sẽ tiết ra 85 – 90% vonfram ở dạng tinh thể amon paravonfram hình kim. Muối này thường có độ sạch cao.

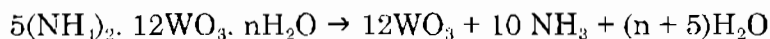
Đôi khi để làm sạch bổ sung, người ta cho phân huỷ amon paravonframmat bằng HCl để thu được axit vonframíc sạch:



Phương pháp trung hoà có nhược điểm so với phương pháp bay hơi ở chỗ tốn nhiều HCl sạch.

#### • Thu vonfram oxit (vonfram anhidrit)

Vonfram oxit thu được bằng cách nung axit vonframíc sạch hoặc amon paravonframmat:

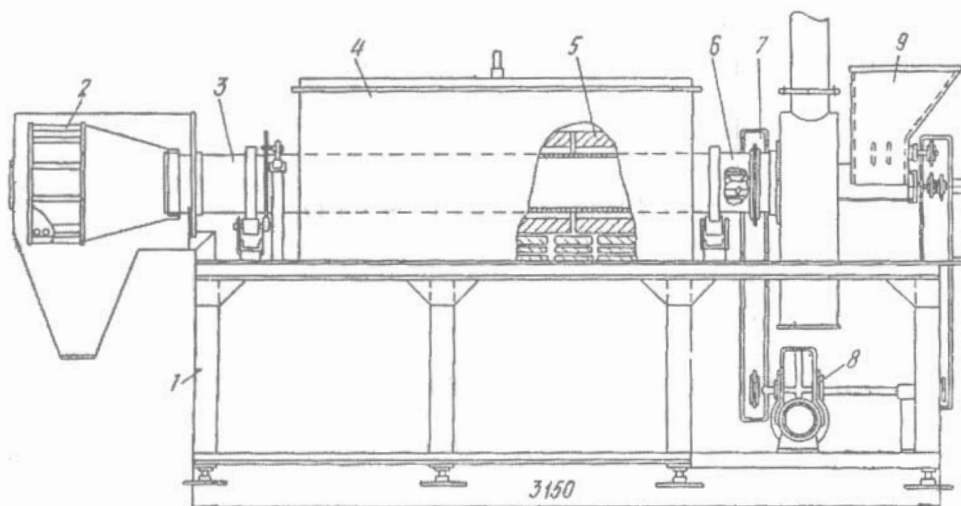


Axit vonframíc hoàn toàn phân huỷ nhiệt ở 500°C, còn amon paravonframmat trên 250°C.

Người ta tiến hành nung axit vonframíc ở 750 – 850°C trong lò trống quay có vỏ nung bằng điện (hình 3.3). Ống lò được chế tạo bằng thép chịu nhiệt. Axit vonframíc chứa trong boongke không ngừng được cấp vào lò qua hệ thống cấp liệu. Ở cuối ống lò có gắn rây với kích thước lỗ 1,2 – 3mm. Hơi thoát khỏi lò được cho qua hệ thống lọc bụi túi vải để thu hồi các hạt WO<sub>3</sub> mịn.

Để sản xuất vonfram kim loại cũng như cacbit vonfram, ngoài độ sạch của vonfram anhidrit, độ hạt có ý nghĩa quan trọng. Độ hạt phụ thuộc vào điều kiện thu axit vonframíc và nhiệt độ nung. Độ hạt của bất kỳ loại bột nào cũng được đánh giá gián tiếp qua trị số khối lượng đong. Hiện nay phương pháp chính xác nhất dùng để xác định độ hạt của

bột là phương pháp hấp phụ hơi mêtanol (bề mặt riêng của bột càng lớn thì mức độ hấp phụ càng cao).



*Hình 3.3. Lò trống quay để nung axit vonfram*

1. Khung lò; 2. Rây; 3. Ống thép không gỉ; 4. Vỏ;  
5. Không gian lò; 6. Cấp liệu; 7. Đầu vào; 8. Bộ giảm tốc; 9. Boongke

Bảng 3.2 dưới đây trình bày trị số khối lượng đong của bột  $WO_3$  phụ thuộc vào nhiệt độ nung.

**Bảng 3.2.** Sự phụ thuộc của các tính chất vật lý của bột vonfram anhidrit vào nhiệt độ nung axit vonfram

Nhiệt độ, °C	Hấp thụ mêtanol, mg/g	Bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g	Khối lượng đong, g/cm <sup>3</sup>	Nhiệt độ, °C	Hấp thụ mêtanol, mg/g	Bề mặt riêng, m <sup>2</sup> /g	Khối lượng đong, g/cm <sup>3</sup>
550	0,99	3,8	0,61	750	0,14	0,54	0,67
600	0,72	2,76	0,62	800	0,06	0,23	0,73
650	0,59	2,26	0,62	850	0,04	0,15	0,79
700	0,47	1,8	0,63	—	—	—	—

Từ bảng 3.2 thấy rằng tăng nhiệt độ nung thì khối lượng đồng tăng lên (lượng metanol hấp phụ giảm), có nghĩa là giảm trị số bề mặt riêng của các hạt  $WO_3$ .

Trong thực tế,  $WO_3$  thu được từ amon paravonframat thường có độ hạt lớn hơn so với khi nhận được từ axit vonframíc.

Bảng 3.3 giới thiệu các điều kiện kỹ thuật đối với  $WO_3$ . Từ bảng này, rõ ràng rằng yêu cầu về độ sạch của vonfram oxit phải đạt 99.8%  $WO_3$  là mức thấp nhất mới bảo đảm để chế tạo hợp kim cứng. Trong trường hợp dùng để sản xuất vonfram kim loại yêu cầu về độ sạch của  $WO_3$  còn phải cao hơn ( $\geq 99.5\%$ ).

**Bảng 3.3. Điều kiện kỹ thuật của Vonfram anhidrit**

Cấu tử	Hàm lượng, %	
	Hợp kim cứng	Vonfram kim loại
Vonfram oxit $WO_3$	$\geq 99,8$	$\geq 99,95$
Molipđen	$\leq 0,1$	$\leq 0,02$
Asen	$\leq 0,015$	$\leq 0,02$
Fosfo	$\leq 0,025$	$\leq 0,01$
Lưu huỳnh	$< 0,015$	$< 0,02$
Cặn quá trình clorua hoá	$\leq 0,10 - 0,15$	$\leq 0,01$
Canxi oxit	—	$\leq 0,01$
Các oxit khác	$< 0,04$	$< 0,01$
Các chất khác	$\leq 0,05$	$\leq 0,05$

Dưới đây là các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của quá trình sản xuất vonfram anhidrit từ tinh quặng seelit bằng phương pháp thiêu kết với kiềm xôđa:

– Nguyên liệu (tinh quặng seelit):	83.0%
– Tác nhân hoá học ( $Na_2CO_3$ , HCl, $CaCl_2$ ):	9,7%
Vật liệu khác (vải lọc, .....):	0.2%
– Năng lượng (điện, nhiệt liệu, hơi nước):	1,7%
– Lương:	2,0%
– Chi phí phân xưởng:	3.4%
	100%

Từ các chỉ tiêu nêu trên, nhận thấy rằng chi phí chủ yếu của quá trình sản xuất WO<sub>3</sub> là nguyên liệu (chiếm tỷ trọng 83,0%). Vì vậy để giảm giá thành sản xuất, trước hết phải giảm lượng tinh quặng seelit tiêu hao cho 1 đơn vị trọng lượng sản phẩm, có nghĩa là phải giảm lượng mất mát nguyên liệu trong các công đoạn sản xuất.

### 3.4. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VONFRAM KIM LOẠI

#### • Các phương pháp thu vonfram

Do ái lực hoá học của vonfram đối với oxi và halogen không lớn nên có thể hoàn nguyên kim loại này từ các chất oxit và các halogenua ở nhiệt độ tương đối thấp và thấp hơn nhiều so với nhiệt độ chảy của nó. Vì vậy vonfram kim loại thu được ở dạng bột. Để chuyển thành vonfram dạng đặc chắc, nói chung cần phải dùng phương pháp luyện kim bột.

Trong trường hợp phổ biến, dùng nguyên liệu đầu là vonfram oxit, chất hoàn nguyên gồm hidro và cacbon. Còn để hoàn nguyên vonfram từ hợp chất halogenua người ta dùng hidro.

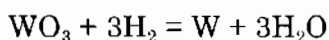
Hoàn nguyên bằng hidro cho phép thu được bột vonfram sạch, trong khi đó hoàn nguyên bằng cacbon sẽ tạo nên một phần cacbit làm bẩn kim loại, do đó gây nên dòn, khó khăn cho việc gia công. Vì vậy hoàn nguyên bằng cacbon thường chỉ dùng trong sản xuất cacbit vonfram, để chế tạo hợp kim cứng.

Ngày nay để nhận được vonfram dạng đặc chắc, ngoài phương pháp phải thông qua luyện kim bột, người ta còn dùng phương pháp nấu chảy trong chân không dùng nhiệt hồ quang và tia điện tử. Phương pháp này cho phép thu được vonfram thỏi có độ siêu sạch và trong trường hợp cần thiết có cấu trúc đơn tinh thể.

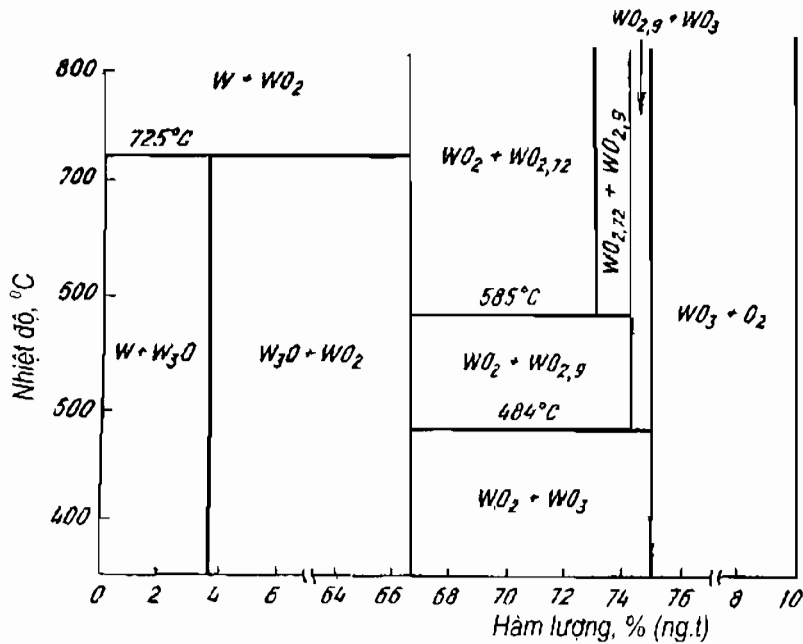
#### • Hoàn nguyên vonfram oxit bằng hidro

– Điều kiện hoàn nguyên

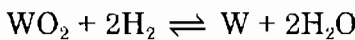
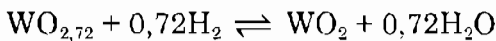
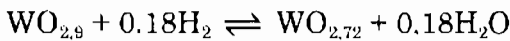
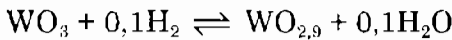
Phản ứng hoàn nguyên tổng



thông qua bốn phản ứng trung gian tương ứng với sự tồn tại của bốn oxit vonfram có hoá trị khác nhau (hình 3.4):



Hình 3.4. Biểu đồ trạng thái của vonfram oxit



Giả thiết rằng các vonfram oxit không tạo thành với nhau các dung dịch rắn, có nghĩa là pha rắn không có vùng đồng thể (thực tế trong những điều kiện xác định có tồn tại vùng đồng thể, thí dụ trên cơ sở oxit  $WO_{2,9}$ , cũng như trên cơ sở  $WO_{2,72}$ ), hằng số cân bằng của các

phản ứng nêu trên có thể viết dưới dạng  $K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$ .

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số cân bằng của các phản ứng được biểu thị bằng các phương trình lần lượt:

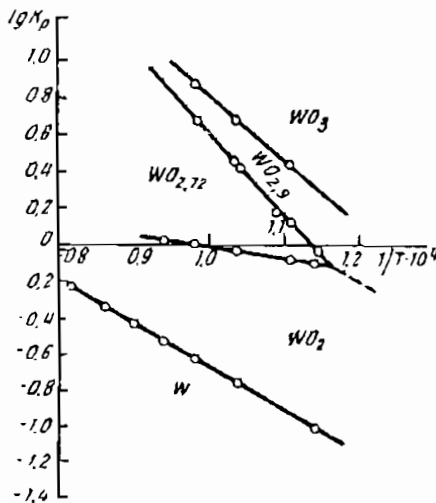
$$\lg K_{p1} = \frac{3266,9}{T} + 4,0668$$

$$\lg K_{p2} = -\frac{4508}{T} + 5,1086$$

$$\lg K_{p3} = -\frac{904}{T} + 0,9054$$

$$\lg K_{p4} = -\frac{2325}{T} + 1,650.$$

Các phương trình này có dạng tuyến tính trong hệ trục tọa độ  $\lg K_p - \frac{1}{T}$  (hình 3.5).



**Hình 3.5.** Sự phụ thuộc vào nhiệt độ của hằng số cân bằng của các phản ứng hoàn nguyên vonfram oxit

Các phản ứng hoàn nguyên vonfram oxit bằng hidro thu nhiệt. Vì vậy, theo nguyên lý Lơsatoliê, khi tăng nhiệt độ phản ứng dịch chuyển sang phải, có nghĩa là hằng số cân bằng tăng theo nhiệt độ. Điều này thể hiện rõ ở bảng 3.4.

Cũng từ bảng 3.4 nhận thấy rằng có vài phản ứng trung gian hoàn nguyên vonfram oxit, trong điều kiện gần cân bằng, xảy ra khi thành phần hơi nước khá cao ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên nói chung phản ứng

tiến hành rất chậm. Vì vậy để cường hoá quá trình, trong sản xuất thường cho hidro dư nhiều so với tính toán lý thuyết.

**Bảng 3.4.** Thành phần khí cân bằng của hệ thống W – O – H

Phản ứng	Nhiệt độ, °C	Thành phần pha khí, % (thể tích)		$K_p = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	
$WO_3 + 0,1H_2 \rightleftharpoons WO_{2,9} + 0,1H_2O$	630	74	26	2,5
	750	89	11	8,1
$WO_{2,9} + 0,18H_2 \rightleftharpoons WO_{2,72} + 0,18H_2O$	630	57	43	1,3
	750	83	17	4,9
$WO_{2,72} + 0,72H_2 \rightleftharpoons WO_2 + 0,72H_2O$	630	45	55	0,8
	750	50	50	1,0
$WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + 2H_2O$	750	17	83	0,21
	880	30	70	0,43

Cần chú ý rằng hidro trước khi cho vào lò cần phải khử hơi ẩm và oxi. Ngoài ra, sự giao động về hàm lượng hơi nước là điều không được phép vì sẽ gây nên sự giao động về kích thước của hạt bột vonfram làm cho nó không đạt tiêu chuẩn kỹ thuật.

Tăng nhiệt độ sẽ tăng cường quá trình hoàn nguyên vonfram. Tuy nhiên cũng phải có giới hạn của nhiệt độ. Thí dụ, ở giai đoạn đầu (từ WO<sub>3</sub> đến WO<sub>2</sub>) chỉ yêu cầu nhiệt độ tới 700°C, còn ở giai đoạn sau (từ WO<sub>2</sub> đến W) – 850 ÷ 900°C. Điều này được giải thích do yêu cầu về độ hạt của bột vonfram. Chỉ trong trường hợp dùng để sản xuất một số loại hợp kim cứng có yêu cầu về độ hạt của bột vonfram lớn thì người ta mới tiến hành hoàn nguyên ở nhiệt độ cao tới 1200°C.

Liên quan với bề mặt riêng lớn của bột vonfram là việc tạo nên màng oxit mỏng khi có sự tiếp xúc với oxi của không khí, nên hàm lượng oxi trong bột vonfram kim loại thường tới 0,2%.

– Điều kiện tạo thành các hạt của vonfram bột có kích thước khác nhau.

Để đảm bảo tính dẻo và tính gia công của vonfram dạng sít chặt, yêu cầu bột vonfram ban đầu phải có kích thước hạt nằm trong một giới hạn xác định (trên dưới một micron). Yêu cầu này cũng được thực hiện với bột vonfram dùng để sản xuất hợp kim cứng cơ sở cacbit vonfram.

Kinh nghiệm trong sản xuất cũng như kết quả nghiên cứu khoa học cho thấy rằng do phụ thuộc vào điều kiện hoàn nguyên mà từ bột  $WO_3$  tinh thể lớn có thể thu được bột vonfram tinh thể bé, và ngược lại từ bột  $WO_3$  tinh thể bé lại có thể thu được bột vonfram tinh thể lớn. Khi đó kích thước hạt của vonfram kim loại được quyết định bởi kích thước hạt của  $WO_2$  được tạo nên trong quá trình hoàn nguyên.

Cơ chế tạo thành hạt  $WO_2$  và W có độ lớn khác nhau được giải thích trên cơ sở hai nhóm hiện tượng: sự chuyển biến hoá tinh thể trong pha rắn và sự chuyển dịch qua pha khí.

Công trình nghiên cứu về chuyển biến hoá tinh thể khi hoàn nguyên  $WO_3$  có kích thước hạt lớn cỡ hàng chục micron ghi nhận rằng, trong quá trình giảm dần các nguyên tử oxi, tinh thể  $WO_3$  dạng trực thoi có sự biến dạng mạng tinh thể với việc tạo thành  $WO_{2,9}$  có cấu trúc gần (mạng đơn tà), và cứ một tinh thể  $WO_3$  tạo nên một tinh thể  $WO_{2,9}$ . Tiếp tục giảm lượng oxi thì trong tinh thể sẽ tăng số lỗ hổng ở trong nhánh mạng anion tạo nên mạng khuyết tật dung dịch rắn không bền vững cơ sở  $WO_{2,9}$ , và dưới  $585^\circ C$ , theo hình 3.4, hoặc theo những điều kiện động học của quá trình thực ở  $650^\circ C$ ,  $WO_{2,9}$  trực tiếp tạo thành  $WO_2$ .

Khi tăng nồng độ hơi nước, việc hoàn nguyên tinh thể lớn  $WO_{2,9}$  sẽ không xảy ra trên tất cả bề mặt của nó mà chỉ ở một số nơi có hoạt tính khuyết tật lớn nhất tạo được mầm  $WO_2$  và từ mầm đó phát triển thành hạt  $WO_2$ . Số lượng mầm tạo thành phụ thuộc vào nhiều nhân tố. Tăng nồng độ hơi ẩm làm giảm số chỗ (trên bề mặt tinh thể khuyết tật  $WO_{2,9}$ ) có dự trữ năng lượng đủ để vượt qua hàng rào nhiệt động để tạo thành mầm  $WO_2$ , vì vậy sẽ làm giảm số mầm và do đó kích thước hạt của  $WO_2$  nhận được sẽ tăng lên.

Nồng độ hơi nước tạo thành ở kẽ hở của bột phụ thuộc vào nhiệt độ và tốc độ tăng của nó ở giai đoạn đầu hoàn nguyên, phụ thuộc vào tốc độ hidro trong lò, chiều dày lớp bột, độ thấm khí của bột (liên quan với bề



mặt riêng và khối lượng đồng), hoạt tính hoá học của  $WO_3$  (phụ thuộc vào điều kiện thu nhận được).

Đồng thời khi tăng nhiệt độ hoặc nâng nhanh nhiệt độ ở giai đoạn tạo thành  $WO_{2,9}$  dẫn đến tăng việc đẩy các nguyên tử oxy khỏi tinh thể, có nghĩa là làm tăng nồng độ khuyết tật trong tinh thể và như vậy tăng mầm kết tinh  $WO_2$ . Vì vậy khi tốc độ hidro đủ lớn và lớp bột không dày, có nghĩa là giới hạn được nồng độ hơi ẩm trong kẽ hở, thì việc tăng nhiệt độ hoặc nâng nhanh nhiệt độ ở giai đoạn đầu hoàn nguyên sẽ dẫn đến làm mịn các hạt  $WO_2$  được tạo thành.

Vận dụng các nhân tố ảnh hưởng trên, người ta đã thiết lập chế độ hoàn nguyên cho phép, thí dụ, từ  $WO_3$  với kích thước tinh thể 10 – 15 $\mu$ m hoặc lớn hơn có thể thu được bột  $WO_2$  kích thước hạt 2 – 3,5 $\mu$ m hoặc bé hơn.

Khi hoàn nguyên  $WO_2$  tới W, thường thực hiện trong lò riêng, từ một tinh thể  $WO_2$  thu được một tinh thể W.  $WO_2$  có vùng đồng thể rất hẹp ( $W_{2,03}$  –  $WO_2$ ). Vì vậy không có điều kiện tạo nên việc tăng nồng độ lỗ hổng gắn với khuyết tật tinh thể nên không thể hình thành một số mầm W từ một tinh thể  $WO_2$ . Thêm vào đó, kích thước của tinh thể  $WO_2$  bé cũng giảm khả năng đồng thời tạo nên một số mầm W.

Liên quan đến sự khác nhau về mật độ của  $WO_2$  và W, các tinh thể của W bé hơn so với  $WO_2$  (trừ trường hợp hoàn nguyên nhiệt độ cao gần 1100 – 1200°C khi có ảnh hưởng của sự chuyển dịch qua pha khí).

Xét trường hợp hoàn nguyên  $WO_3$  hạt bé để thu được  $WO_2$  và W hạt lớn. Đương nhiên là phải có những điều kiện nhất định.

Có thể cho rằng đối với bột mịn, hiện tượng phân rã tinh thể  $WO_{2,9}$  thành một số tinh thể  $WO_2$  là khó khăn về mặt động học, vì trên một tinh thể bé ít có xác suất tạo thành một số tinh thể  $WO_2$ .

Việc tạo thành hạt  $WO_2$  có kích thước lớn hơn so với hạt  $WO_3$  ban đầu là điều lý thú. Hiện tượng này được giải thích do sự chuyển dịch oxit qua pha khí. Các oxit  $WO_3$ ,  $WO_{2,9}$ ,  $WO_{2,72}$ , trong trường hợp đặc biệt có mặt hơi nước, sẽ thăng hoa ở nhiệt độ thấp hơn 600°C tạo thành hợp chất dạng  $WO_x.nH_2O$  có áp suất hơi lớn. Một phần  $WO_3$  không kịp hoàn nguyên ở vùng lò nhiệt độ thấp đi vào vùng nhiệt độ cao và bay hơi ở dạng  $WO_3.nH_2O$  hoặc  $WO_{2,9}.nH_2O$ . Trong điều kiện dư hidro, các hợp

chất này bị hoàn nguyên trên bề mặt của các hạt  $WO_2$  vừa tạo nên, có tác động xúc tác, làm tăng độ lớn của hạt  $WO_2$ . Khi cần thu vonfram kim loại có độ hạt lớn (để sản xuất các mác đặc biệt hợp kim cứng) bằng hoàn nguyên nhiệt độ cao một giai đoạn  $WO_3$  thành W ở  $1000 - 1200^\circ C$  thì hơi  $WO_x \cdot nH_2O$  có thể bị hoàn nguyên trực tiếp trên bề mặt các tinh thể vonfram mới được hoàn nguyên làm cho chúng tăng kích thước.

Cần chú ý rằng, ngay trong giai đoạn đầu của quá trình hoàn nguyên, các tinh thể  $WO_{2,9}$  cũng đã có kích thước lớn hơn so với các tinh thể  $WO_3$  ban đầu vì đã có sự chuyển dịch qua pha khí ở những thời điểm đó.

Xét những điều kiện công nghệ hoàn nguyên  $WO_3$  mịn bằng hidro, thấy rằng hạt  $WO_2$  và W thu được có độ hạt càng lớn khi càng có nhiều vonfram oxit hoá trị cao rơi vào vùng nhiệt độ cao và tạo nên ở đó hơi  $WO_x \cdot nH_2O$ . Điều kiện này được tạo thuận lợi nhờ các nhân tố công nghệ sau: 1. nhiệt độ hoàn nguyên cao và nâng nhanh theo chiều dài của lò; 2. chuyển nhanh  $WO_3$  dọc theo lò tới vùng nhiệt độ cao; 3. lớp  $WO_3$  dày; 4. độ ẩm của hidro cao; 5. tốc độ cung cấp hidro bé. Ba điều kiện cuối nhằm ngăn cản quá trình hoàn nguyên  $WO_3$  ở vùng nhiệt độ thấp, làm tăng lượng  $WO_3$  vào vùng nhiệt độ cao, có nghĩa là làm tăng nồng độ hơi  $WO_3 \cdot nH_2O$  và  $WO_{2,9} \cdot nH_2O$ .

Cũng có khả năng phát triển hạt  $WO_3$  do quá trình chuyển dịch oxi hoá – hoàn nguyên của hơi oxit trong kẽ hở của bột. Trong một vùng nhiệt độ đáng kể dùng trong khi hoàn nguyên  $WO_3$ , tốc độ của quá trình bị giới hạn bởi sự khuếch tán khí ( $H_2$  và  $H_2O$ ) trong kẽ hở của bột. Phản ứng hoá học hoàn nguyên trên bề mặt phát triển của các hạt oxit bé trong lớp bột tiến hành nhanh, tạo nên trong một phần đáng kể của kẽ hở một nồng độ hơi ẩm gần với điều kiện cân bằng của phản ứng  $WO_{2,9}(WO_{2,72}) + xH_2 \rightleftharpoons WO_2 + xH_2O$ .

Trong những điều kiện đó, đối với những hạt bé nhất, các hạt  $WO_2$  được tạo nên đầu tiên, có bề mặt hoạt tính hoá học cao hơn so với các hạt lớn, nồng độ hơi  $H_2O$  trong một số kẽ hở có thể cao hơn nồng độ cân bằng của phản ứng kể trên, vì thế các hạt  $WO_2$  bé sẽ bị oxi hoá tạo nên hơi  $WO_x \cdot nH_2O$ . Trên bề mặt của các hạt lớn  $WO_2$ , mà đối với chúng hằng số cân bằng ( $K = P_{H_2O}/P_{H_2}$ ) có trị số cao hơn so với các hạt  $WO_2$  bé, hơi  $WO_x \cdot nH_2O$  sẽ bị hoàn nguyên làm tăng kích thước của các hạt  $WO_2$ .

Cơ chế oxi hoá – hoàn nguyên làm tăng kích thước hạt cũng xuất hiện cả khi nung bột vonfram kim loại trong hidro. Khi nung bột W trong hidro khô không phát hiện thấy độ hạt tăng lên rõ rệt cho tới nhiệt độ 1200°C. Nhưng khi nung nó trong hidro có chứa hơi ẩm mà nồng độ của H<sub>2</sub>O thấp hơn nồng độ cân bằng ít nhiều của phản ứng  $WO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons W + H_2O$ , thì ở nhiệt độ trên 1000 – 1050°C đã phát hiện thấy hạt W tăng kích thước rõ rệt. Điều này có thể giải thích do ở một số kẽ hở của bột tạo nên nồng độ hơi ẩm đủ để oxi hoá các tinh thể W bé có năng lượng bề mặt lớn so với các tinh thể lớn. WO<sub>2</sub> tạo thành ở nhiệt độ trên 1050°C bị bay hơi (có khả năng ở dạng WO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O) rồi bị hoàn nguyên bởi hidro trên bề mặt các hạt vonfram kích thước lớn và làm tăng độ hạt của chúng lên nữa.

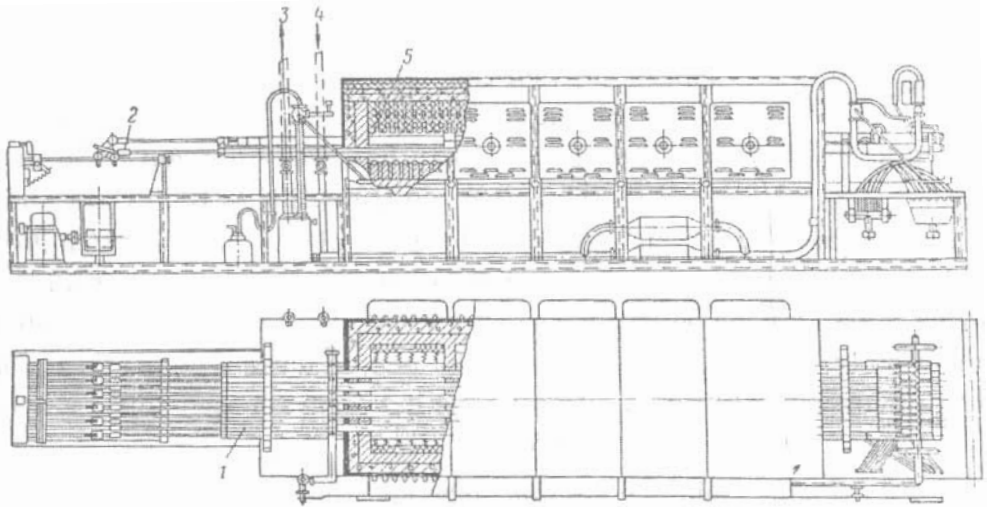
Chuyển dịch qua pha khí làm bé bề mặt riêng của bột WO<sub>2</sub> hoặc W dẫn đến làm giảm tổng dự trữ năng lượng bề mặt tự do của hệ thống, do đó sẽ hướng quá trình về phía làm tăng độ lớn của hạt.

Những luận thuyết trình bày trên đây, về cơ chế khác nhau tạo thành hạt WO<sub>2</sub> và W có độ lớn khác nhau khi hoàn nguyên WO<sub>3</sub> bằng hidro cho thấy rằng việc thu được bột vonfram đạt yêu cầu về độ hạt phụ thuộc vào nhiều nhân tố hoá – lý phức tạp, nào là các điều kiện hoàn nguyên cũng như cấu trúc của bột WO<sub>3</sub> ban đầu. Vì vậy, để đảm bảo tính ổn định về độ hạt của vonfram cần phải tuân thủ một cách nghiêm ngặt các thông số công nghệ từ việc thu nhận axit vonframíc hoặc amon paravon framat, nung chúng thành WO<sub>3</sub>, và cuối cùng là chế độ hoàn nguyên WO<sub>3</sub> theo các giai đoạn để nhận được bột vonfram kim loại.

Ngoài ra, một số tạp chất trong WO<sub>3</sub> ảnh hưởng đến tốc độ hoàn nguyên, và ảnh hưởng đến độ hạt của bột vonfram. Do đó để nhận được bột vonfram tiêu chuẩn cần phải dùng WO<sub>3</sub> có độ sạch cao ổn định, thu được từ công nghệ ổn định.

#### *– Thực tế hoàn nguyên WO<sub>3</sub> bằng hidro.*

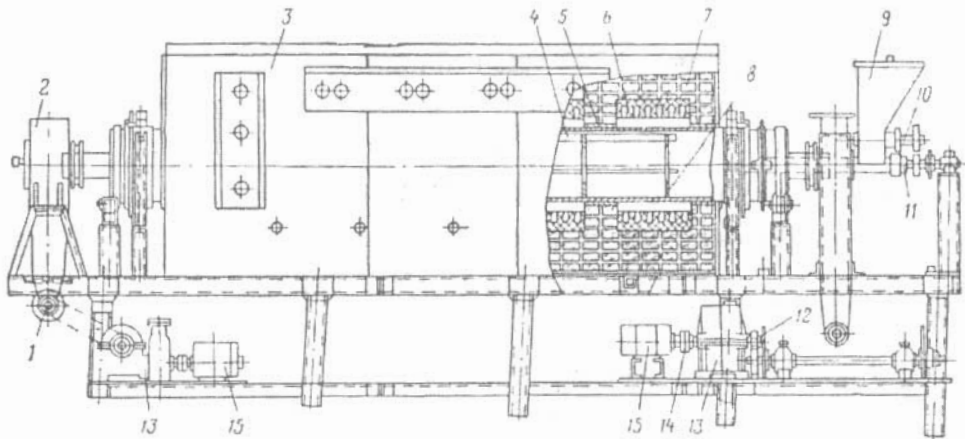
Quá trình hoàn nguyên được thực hiện trong lò nhiều ống với sự di chuyển thuyên chứa liên tục hoặc gián đoạn. Thuyên chứa làm bằng vật liệu niken hoặc thép không gỉ chứa đầy WO<sub>3</sub> di chuyển dọc theo ống nung (làm bằng thép chịu nóng) từ vùng nhiệt độ thấp đến vùng nhiệt độ cao (hình 3.6).



**Hình 3.6.** Lò nhiều ống để hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro

1. Ống lò; 2. Thiết bị đẩy; 3. Ống thoát hidro; 4. Ống cấp hidro; 5. Dây nung.

Đối với quy mô sản xuất lớn người ta dùng lò múp dài và cũng như lò ống quay đối với giai đoạn đầu hoàn nguyên (từ  $WO_3$  đến  $WO_2$ ). Trên hình 3.7 giới thiệu lò ống quay hoàn nguyên  $WO_3$ .



**Hình 3.7.** Lò ống quay để hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro

1. Bộ phận tháo liệu; 2. Bongke ra liệu; 3. Vỏ lò; 4. Gờ lò; 5. Ống thép; 6. Sứ định hình; 7. Gạch xây; 8. Vách ngăn; 9. Bongke chất liệu; 10. Máy làm tươi liệu; 11. Máy ruột xoắn; 12. Xích; 13. Thiết bị giảm tốc; 14. Puli; 15. Động cơ.

Hydro được cho vào theo chiều ngược với chiều chuyển động của liệu, vì thế giai đoạn hoàn nguyên cuối tiến hành ở phần đầu ra của ống (lò múp) nơi hydro khô mới cho vào.

Trong sản xuất vonfram rèn, đặc biệt để chế tạo dây tóc bóng đèn và dây cho các thiết bị điện tử, có những yêu cầu đặc biệt về thành phần độ hạt của bột vonfram, quá trình hoàn nguyên phải thực hiện hai giai đoạn trong các nhóm riêng biệt của lò: giai đoạn đầu từ  $WO_3$  đến  $WO_2$  và giai đoạn sau từ  $WO_2$  thành W. Sự phân chia như thế này dễ dàng cho sự điều chỉnh mềm mại các chế độ hoàn nguyên khác nhau của hai giai đoạn.

Trong sản xuất vonfram ở các nhà máy hợp kim cứng, việc tách hoàn nguyên thành hai quá trình cũng nhằm mục đích tăng năng suất của lò: quá trình đầu nhiệt độ thấp từ  $WO_3$  đến  $WO_2$  (tới  $750^\circ C$ ) tiến hành nhanh trong lò múp hoặc lò ống quay, quá trình sau từ  $WO_2$  đến W (tới  $900^\circ C$ ) thực hiện trong lò nhiều ống nằm ngang.

Khi đó cũng tính đến việc chuyển  $WO_3$  thành  $WO_2$  làm khối lượng đong của bột tăng lên gần như hai lần. Điều này cho phép khi chất  $WO_2$  vào thuyển chứa của đầu giai đoạn hai làm tăng tải trọng trên đơn vị thể tích của thuyển chứa.

Mặt khác, việc tách quá trình hoàn nguyên thành hai giai đoạn làm tăng thêm quá trình chất liệu và tháo liệu nên làm tăng tổn thất cơ học của bột và làm bẩn nó. Thêm vào đó số nhân công cũng phải tăng lên. Vì vậy trong các nhà máy hợp kim cứng phát triển quá trình một giai đoạn từ  $WO_3$  đến W, thực hiện trong lò nằm ngang bốn ống lớn tiết diện chữ nhật (lò múp)  $70 \times 300$  mm. Trong các lò như vậy người ta giữ nhiệt độ khá cao (từ 750 đến  $880 - 900^\circ C$ ) nên có thể bảo đảm năng suất lớn.

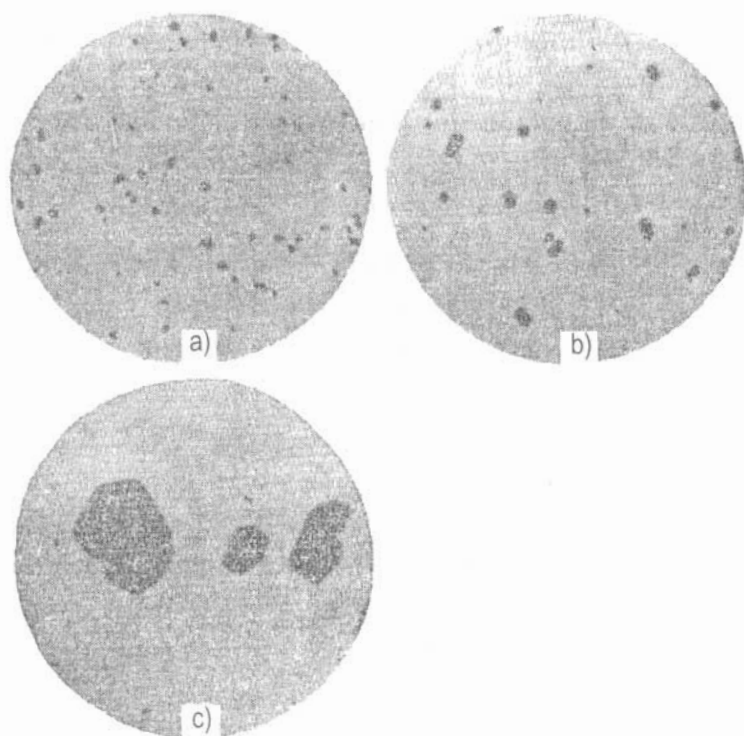
Trong thực tế có nhiều xí nghiệp ở Thụy Điển, Anh,... cũng dùng công nghệ hoàn nguyên  $WO_3$  một giai đoạn.

Trong những thập kỷ gần đây, người ta đã dùng phương pháp hoàn nguyên  $WO_3$  một giai đoạn với việc cung cấp hydro theo chiều chuyển động của thuyển chứa bột  $WO_3$ . Điều này dẫn đến làm giảm nồng độ hơi nước ở giai đoạn hoàn nguyên  $WO_3$  thành  $WO_2$  và làm tăng

sự chuyển dịch của giai đoạn này trong vùng nhiệt độ thấp, nên có khả năng thu được  $WO_2$  hạt mịn và do đó W có hạt mịn.

Trong sản xuất vonfram có độ hạt bột lớn, dùng trong một số loại hợp kim cứng đặc biệt, người ta dùng lò múp xây bằng sứ (corundum) làm việc ở nhiệt độ cao (từ 1100 – 1200°C).

Trên hình 3.8 giới thiệu độ hạt của bột W hoàn nguyên bằng hidro ở các nhiệt độ khác nhau (700, 900, 1110°C). Kích thước trung bình của các hạt tương ứng là 1, 3 và 10  $\mu m$ .



*Hình 3.8.* Độ hạt của bột vonfram hoàn nguyên ở các nhiệt độ, °C:  
a – 700; b – 900; c – 1100.

Phần lớn các hạt có cấu trúc đơn tinh thể, một số hạt lớn nhất gồm nhiều tinh thể gắn kết. Bột vonfram có độ hạt bé thường dùng trong sản xuất dây tóc bóng đèn, được hoàn nguyên bằng hidro qua hai giai đoạn trong lò ống nằm ngang ở nhiệt độ cực đại 820°C có thành phần độ hạt

như sau:  $-0,6 \mu\text{m}$ : 50 – 60%;  $0,6 - 1,2 \mu\text{m}$ : 38 – 40%;  $1,2 - 2 \mu\text{m}$ : 3 – 5%.  
Khối lượng đồng  $2,2 - 2,5 \text{ g/cm}^3$ .

Dưới đây sẽ trình bày kỹ hơn về cấu tạo của các lò hoàn nguyên và quá trình làm việc.

Lò nhiều ống nằm ngang gồm các ống có tiết diện tròn hoặc chữ nhật, làm từ thép chịu nóng crôm – niken. Các thuyền chứa bột được di chuyển nhờ cơ cấu đẩy có thể điều chỉnh được tốc độ. Lò có từ 3 đến 5 vùng. Sau khi nung tới nhiệt độ cần thiết, ở trong mỗi vùng có bộ phận nung riêng biệt điều chỉnh tự động. Đối với lò nhiều ống dùng để hoàn nguyên bột phục vụ cho sản xuất vonfram dẻo để chế tạo dây, lá, thỏi... đường kính ống có kích thước khoảng 70mm và chiều dài phần nung tới 7m. Trong các nhà máy hợp kim cứng thường dùng lò ống múp tiết diện chữ nhật có kích thước lớn  $70 \times 300\text{mm}$ . Trong mỗi lò có bốn ống múp như vậy, và cứ mỗi ống có các thuyền chứa ba tầng chuyển động. Chất bột theo kiểu dùng thuyền chứa như thế này sẽ tạo điều kiện tốt cho việc khuếch tán hidro trong các lớp bột và khử tối hơi nước tạo thành.

Trên hình 3.7 giới thiệu một trong số các lò ống quay làm bằng thép crôm – niken, có chiều dài 4m, đường kính 400mm.

Bên trong ống có các vách ngăn 8 có cửa và có gờ lò 4 được hàn vào ống. Vách ngăn dùng để hãm liệu trong vùng nung, nhờ đó kéo dài thời gian lưu lại của liệu trong vùng hoàn nguyên. Gờ lò có tác dụng cào trộn vật liệu làm tăng sự tiếp xúc của hạt bột với hidro. Việc chất liệu được thực hiện nhờ boongke 9 có bộ phận làm tới 10 và máy cấp liệu ruột xoắn 11. Ở cuối lò có boongke tháo liệu 2 với bộ phận tháo 1. Để khắc phục hiện tượng dính kết của sản phẩm hoàn nguyên bám vào bề mặt ống, có trang bị thanh đặc biệt làm việc theo chu kỳ. Lò chia ra bốn vùng nhiệt độ. Để làm ướt bụi ở cửa lò phía trên có buồng lắng tưới nước.

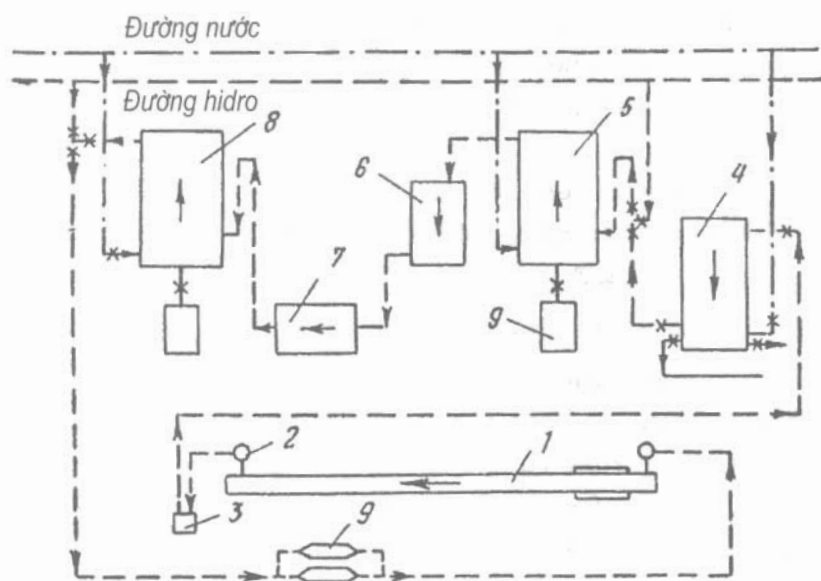
Hidro được cho vào ống lò qua boong ke rồi chạy qua lò gặp bột và đi qua cổ lò đến bộ phận tái sinh.

Để làm sạch hidro khỏi oxi, đầu tiên người ta cho hidro thổi vào qua chất xúc tác (đồng xốp, bột crôm – niken, hỗn hợp Fe – Ni – Cu, paradi v.v..) ở nhiệt độ  $300 - 350^\circ\text{C}$ . Chất xúc tác cần phải có bề mặt riêng lớn. Để đạt được điều này, người ta rải nó trên tấm lót trợ có bề

mặt lớn (vải amiăng, samôt có lỗ xốp v.v.). Để cho hidro tiếp xúc lâu với chất xúc tác, người ta để chất xúc tác trong quả bóng thép nung có đường kính lớn nhằm bảo đảm cho tốc độ khí bé.

Trên bề mặt chất xúc tác có sự kết hợp giữa hidro và oxi làm cho độ ẩm tăng lên. Để sấy hidro thường cho nó qua bóng kích thước lớn trong đó có silicagen hoặc zeolit. Hệ thống sấy làm giảm hàm lượng  $H_2O$  trong  $H_2$  tới 0,02mg/l ứng với điểm sương  $-45^{\circ}C$  đến  $-50^{\circ}C$ .

Với mục đích giảm tiêu phí hidro, người ta tái sinh nó trong hệ thống thiết bị, được biểu thị ở dạng sơ đồ trên hình 3.9.



Hình 3.9. Sơ đồ thiết bị tái sinh hidro

Hidro thoát ra từ lò 1 đi vào bộ phận thu gom 2, từ đó đi qua bể 3 đến bộ phận làm nguội 4. Bể là nơi có một phần hơi nước được ngưng tụ, có ống nối từ bộ phận thu gom nhúng vào. Quá trình ngưng tụ thực hiện hoàn toàn trong bộ phận làm nguội 4 bằng tưới nước. Hidro đi ra khỏi bộ phận làm nguội được hoà với nguồn hidro sạch rồi đi vào tháp sấy 5, nơi hidro được sấy như đã trình bày ở trên. Một phần chất hút ẩm bị cuốn theo dòng khí được lọc bởi túi lọc 6.



Hidro được sấy và làm sạch cho vào bộ phận thu gom 7, ở đó tạo nên một áp suất cần thiết (trước bộ phận thu gom không bé hơn 100 mm cột nước và sau nó không lớn hơn 1000 mm cột nước)

Từ bộ phận thu gom, hidro được cho vào tháp khô 8, từ đó qua bộ phận chống cháy nổ 9 và cuối cùng đi vào lò.

### • Hoàn nguyên vonfram oxit bằng cacbon

Việc hoàn nguyên vonfram oxit bằng cacbon được dùng trong quá trình sản xuất hợp kim cứng cơ sở cacbit vonfram, ứng với trường hợp quy mô sản xuất phát triển đến mức không đủ lượng hidro để đáp ứng yêu cầu.

Chất hoàn nguyên cacbon trong trường hợp này dùng ở dạng bột hóng. Đây là một loại cacbon kỹ thuật có hoạt tính và độ sạch cao nhất.

Việc dùng bột hóng thay cho hidro yêu cầu phải có một công đoạn bổ sung là trộn bột vonfram oxit với bột hóng. Ngoài ra cần phải tạo điều kiện đặc biệt để giảm bay bụi do bột bột hóng rất mịn và nhẹ.

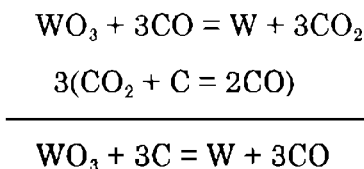
Qua nhiều công trình nghiên cứu nhận thấy các tinh thể cacbit vonfram thu được từ bột vonfram hoàn nguyên bằng cacbon có độ bền kém hơn so với từ bột vonfram hoàn nguyên bằng hidro.

Điều này có thể giải thích do khuyết tật về cấu trúc của bột vonfram khi nó bị bắn do lẫn tạp chất cacbon trong quá trình hoàn nguyên bằng bột hóng.

#### – Điều kiện hoàn nguyên

Hoàn nguyên  $WO_3$  thành W bằng cacbon bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ khá thấp (gần  $800^\circ C$ ). Quá trình hoàn nguyên cũng qua các giai đoạn tạo nên các oxit trung gian giống như khi hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro.

Ở các nhiệt độ thấp (khoảng tới  $1200^\circ C$ ) do quá trình khí hoá bột hóng nên vai trò của khí CO rất quan trọng trong phản ứng hoàn nguyên, vì vậy phản ứng hoàn nguyên tổng hợp có thể viết:



Cần chú ý rằng khi hoàn nguyên  $WO_3$  bằng bồ hóng ở nhiệt độ trên  $1000^\circ C$  vẫn không thu được các hạt vonfram có kích thước lớn như là khi hoàn nguyên  $WO_3$  bằng hidro. Vì vậy để cường hoá quá trình người ta thường cho hoàn nguyên ở nhiệt độ  $1400 - 1500^\circ C$ , và để thu được bột vonfram có độ hạt lớn – trên  $1500^\circ C$ .

Ở vùng nhiệt độ cao vừa kể trên cơ chế của phản ứng hoàn nguyên còn chưa được xác định có phải thông qua khí CO hay không.

Ở các nhiệt độ này áp suất hơi và tốc độ bay hơi của  $WO_3$  và các vonfram oxit hoá trị thấp khác đã có giá trị lớn. Thí dụ áp suất hơi của  $WO_3$  khi ở nhiệt độ  $1000^\circ C$  chỉ  $\sim 10$  mmHg, nhưng ở nhiệt độ  $1200^\circ C$  đã lên tới 150mmHg và ở  $1400^\circ C \sim 350$  mmHg. Ở vùng nhiệt độ  $1400 - 1500^\circ C$  áp suất hơi của  $WO_2$  cũng đạt tới trị số lớn.

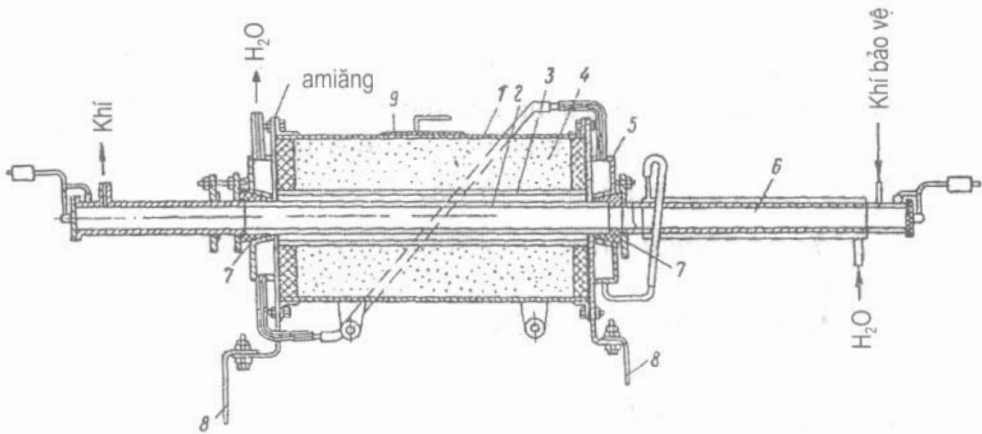
Liên quan với hiện tượng này có thể cho rằng cơ chế hoàn nguyên ở vùng nhiệt độ cao dựa trên sự bay hơi của vonfram oxit, cụ thể là sự hấp phụ của hơi vonfram oxit trên bề mặt của các hạt bồ hóng, và các tinh thể vonfram được tạo thành là do tương tác giữa các hạt bồ hóng với hơi vonfram oxit hấp phụ.

Mặc dầu ở trong các kẽ hở của liệu có mặt các phân tử hơi vonfram oxit cùng với các phân tử khí CO, nhưng năng lượng hoạt hoá của phản ứng hoàn nguyên của hơi vonfram oxit trên bề mặt các hạt bồ hóng bé hơn nhiều so với trường hợp hoàn nguyên ở kẽ hở của liệu. Vì vậy quá trình hoàn nguyên ưu tiên phát triển trên bề mặt của hạt bồ hóng và tạo nên một màng kim loại mỏng, qua đó cacbon khuếch tán một cách dễ dàng để tiếp xúc với hơi vonfram oxit và tiếp diễn phản ứng hoàn nguyên.

Bằng phương pháp hoàn nguyên này lượng tạp chất cacbon trong kim loại vonfram thu được thường không vượt quá 0.5% nếu phối liệu tuân theo tỷ lệ hợp thức và không giữ lâu ở trong lò.

#### *– Thực tế hoàn nguyên $WO_3$ bằng cacbon*

Quá trình hoàn nguyên được thực hiện trong lò ống grafit nằm ngang (hình 3.10). Lò được nung bằng dòng điện trực tiếp qua ống grafit. Quanh ống có chất cách nhiệt bồ hóng.



**Hình 3.10.** Lò ống grafit

1. Vỏ lò; 2. Ống nung grafit; 3. Ống chắn grafit; 4. Lớp nhồi bồ hóng
5. Đầu dẫn điện; 6. Bộ phận làm nguội; 7. Côn tiếp điểm grafit;
8. Thanh dẫn; 9. Cửa chất bồ hóng.

Vì ống grafit có điện trở bé nên để nung đồ cần cường độ dòng điện lớn và điện thế thấp, do đó phải dùng biến áp hạ thế.

Lò gồm có ống nung grafit chiều dài 1500mm, đường kính trong 100 – 110mm, đường kính ngoài 120 – 130mm. Để nung ống đạt nhiệt độ 1500°C yêu cầu công suất 45 kW (cường độ dòng điện 3000A, điện áp 15V). Nhiệt độ được đo bằng nhiệt kế quang học.

Liệu được đóng bánh hoặc nhồi chặt chứa trong các ống chùng bằng grafit. Các ống chùng được dịch chuyển dọc theo lò nhờ cơ cấu đẩy. Thời gian lưu trong lò của mỗi ống chùng khoảng 40 – 60 phút.

Khí CO không ngừng được tạo thành trong không gian phản ứng, bảo đảm cho sản phẩm không bị oxi hoá khi cho làm nguội ở phần cuối của lò.

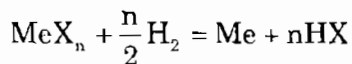
Sản phẩm kim loại thu được ở dạng cục dính kết được đưa đi nghiền thành bột ở máy nghiền bi.

#### • Hoàn nguyên halogenua vonfram bằng hidro

Để thu được phiê vonfram chắc và dẻo cần có bột độ hạt lớn, có bề mặt riêng bé và phẳng, dẫn đến chứa ít tạp chất kiểu màng oxit và khí hấp phụ. Bột vonfram như thế này chỉ thu được khi hoàn nguyên

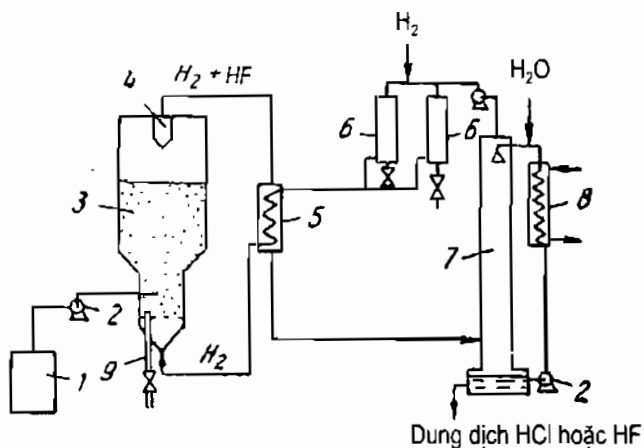
vonfram clorua hoặc vonfram fluorua bằng hidro trong lớp sôi của bột vonfram. Hidro dùng trong trường hợp này cũng đòi hỏi phải có độ sạch cao. Điều này có thể bảo đảm được vì ngày nay người ta đã có thể khử tạp chất oxi và hơi ẩm trong hidro tới vết.

Phản ứng hoàn nguyên có thể viết tổng quát như sau:



Ở đây, X – Cl hoặc F

Sơ đồ nguyên tắc của thiết bị hoàn nguyên được trình bày trên hình 3.11. Bình phản ứng hoàn nguyên lớp sôi làm bằng thép không gỉ, ở phía trong lót một lớp kim loại chịu nóng. Bình được nung bên ngoài tới nhiệt độ làm việc. Ở phần đáy bình đặt một tấm lưới dày bằng kim loại không gây phản ứng với các tác nhân hoá học, hoặc một lớp có lỗ từ các vụn vonfram (1 – 5mm), hoặc tạo nên đáy có lỗ được thiêu kết từ các hạt lớn bột vonfram.



Hình 3.11. Sơ đồ thiết bị hoàn nguyên lớp sôi

1. Thiết bị bay hơi halogenua vonfram; 2. Bơm; 3. Bình phản ứng
4. Lọc; 5. Trao đổi nhiệt; 6. Cột sấy; 7. Bộ phận làm sạch khí;
8. Thiết bị làm nguội; 9. Ống tháo bột vonfram.

Người ta cho các hạt bột mịn vonfram vào phần đáy bình phản ứng. Các hạt bột này chính là những mầm kết tinh. Để chế tạo mầm cần

phải dùng bột vonfram có độ hạt lớn rồi cho nghiền trong máy nghiền xoay lốc lốt vonfram để tránh làm bắn bột. Hidro hoặc hỗn hợp hidro và khí trơ argon được cho vào từ đáy bình với tốc độ dòng khí đủ để làm cho bột chuyển động ở trạng thái lớp sôi (thí dụ, 5 – 10cm/s hoặc lớn hơn phụ thuộc vào tỷ số  $Ar : H_2$  trong khí, mật độ của vonfram hoàn nguyên và độ hạt giới hạn đã cho của nó). Sau đó nung bình phản ứng tới nhiệt độ cần thiết. Hơi halogenua vonfram được cho vào phần dưới của bình phản ứng từ thiết bị bay hơi. Bột vonfram có độ hạt lớn được tạo thành liên tục cho tháo ra theo ống tháo bột ở dưới đáy bình.

Xét trường hợp cụ thể hoàn nguyên vonfram từ hexaclorua vonfram  $WCl_6$ . Chất này bay hơi ở nhiệt độ 300 – 350°C trong dòng khí argon qua thiết bị bay hơi (nhiệt độ sôi  $WCl_6$  337°C). Nhiệt độ hoàn nguyên tối ưu 800 – 850°C; độ hạt mầm 40 – 80µm; tỷ lệ hỗn hợp khí  $H_2 : WCl_6 = 30 - 40$  và  $H_2 : Ar \approx 1,75$ . Với các chế độ đó, mức độ hoàn nguyên vonfram đạt tới 98 – 99%, mức độ tạo bột 96 – 97% (một ít bột mịn bị cuốn theo khí thải).

Ngoài phương pháp hoàn nguyên lớp sôi nêu trên còn có thể hoàn nguyên halogenua vonfram trong ngọn lửa.

#### • Thu vonfram đặc chắc.

Ở quy mô sản xuất rất khó thu được vonfram đúc ở trạng thái dẻo. Nguyên nhân khi đúc tạo nên lớp oxit đậm trên bề mặt tinh giới, cũng như hình thành cấu trúc hạt lớn không đồng đều. Vì vậy để chế tạo các chi tiết bằng vonfram có tính dẻo cần phải dùng phương pháp luyện kim bột.

Sơ đồ công nghệ luyện kim bột đối với vonfram, cũng như đối với các kim loại khó chảy, bao gồm:

- Chế tạo bột
- Tạo hình phôi
- Thiêu kết phôi
- Gia công phôi thiêu kết để thu được sản phẩm

Cũng có thể phối hợp hai khâu tạo hình và thiêu kết đồng thời bằng phương pháp tiên tiến ép đẳng tĩnh với áp lực cao ở nhiệt độ cao.

Dưới đây lần lượt giới thiệu các công đoạn sau khi đã chế tạo được bột vonfram.

– *Tạo hình phôi*

Quá trình tạo hình phôi được thực hiện bằng cách ép bột vonfram trong khuôn thép. Nhiệm vụ của ép là tạo phôi có hình dạng nhất định bảo toàn được khi có ngoại lực, và bảo đảm cho nó đạt mật độ đã cho trước. Rõ ràng khi ép sẽ làm cho các hạt bột gắn lại với nhau, làm tăng phần tiếp xúc và tăng lực móc nối cơ học, dẫn đến làm tăng độ bền.

Trong quá trình ép, các hạt bột bị biến dạng. Mức độ biến dạng phụ thuộc vào tính chất của vật liệu bột. Các hạt bột của các kim loại dẻo với độ cứng không lớn như đồng, niken, sắt v.v chịu biến dạng lớn khi ép, chảy điền vào lỗ xốp, do đó khi ép với áp suất đủ lớn có thể làm giảm độ xốp của mẫu ép tới 5 – 15%.

Các hạt bột vonfram cứng và bền nên hầu như không bị biến dạng ngoài khi ép. Nếu có chỉ bị biến dạng ít ở các chỗ góc cạnh và ở bề mặt xù xì. Do đặc tính biến dạng như vậy nên không có khả năng thu được mẫu ép có mật độ cao ngay khi lực ép rất lớn. Độ xốp còn lại thường là 30 – 40%. Khi đó các hạt bột chỉ chêm vào nhau đến mức sự trộn lẫn bị ngừng lại. Tiếp tục tăng lực ép sẽ tạo nên ứng suất đàn hồi lớn ở trong mẫu ép, và khi nhấc tải trọng, ứng suất đàn hồi sẽ gây ra tác động hậu đàn hồi rồi tạo nên rãnh phân lớp và hiện tượng trượt trong mẫu ép. Lực ép tới hạn trước khi xảy ra phân lớp đối với bột vonfram khoảng 4 – 6 t/cm<sup>2</sup>, phụ thuộc vào độ hạt và thành phần hạt của bột.

Bột càng mịn thì bề mặt riêng của hạt càng lớn, độ kết dính càng lớn (tập trung ở phần tiếp xúc của bề mặt hạt) và mật độ tới hạn của mẫu ép càng bé.

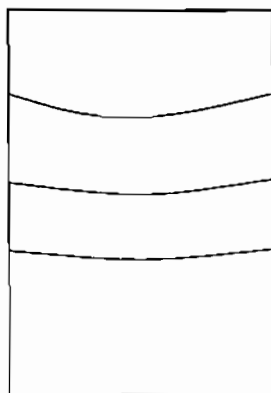
Để biểu thị khả năng sít chặt của bột (tính ép) người ta dùng thông số “khối lượng đong”, có nghĩa là khối lượng của đơn vị thể tích bột đong tự do (hoặc “khối lượng lắ”, có nghĩa là khối lượng của đơn vị thể tích bột đã được lắ chặt). Thí dụ, khối lượng đong của bột vonfram hạt mịn, thu được khi hoàn nguyên bằng hidro hai giai đoạn, là 2,2 – 2,5g/cm<sup>3</sup>. Khối lượng đong và tính ép của bột phụ thuộc không chỉ vào kích thước trung bình của các hạt bột mà còn vào thành phần độ hạt của bột. Bột có

nhiều độ hạt cho khối lượng đồng lớn và cho mẫu ép có độ chặt lớn do các hạt bé được lên vào chỗ hở giữa các hạt lớn.

Hình dạng hạt phức tạp cũng làm giảm khối lượng đồng và tính ép của bột (thí dụ hạt bột dạng nhánh cây thu được khi điện phân). Tuy nhiên độ bền của mẫu ép từ bột hạt mịn hoặc bột có dạng hạt phức tạp lớn hơn so với bột có hạt lớn (ngay cả khi mật độ của mẫu ép từ bột hạt lớn có trị số lớn hơn). Điều này được giải thích do hạt mịn và hạt dạng phức tạp có bề mặt dính kết lớn.

Khi ép bột, do có khe hở ở thành khuôn ép và ở trên bề mặt của đầu chày nên việc chuyển dịch các hạt ở sát thành khuôn và chày bị kim hãm, gây nên hiện tượng không đồng đều về độ sít chặt của mẫu ép.

Trên hình 3.12 trình bày mặt cắt dọc của mẫu ép hình trụ được ép theo một chiều. Nhận thấy rằng mẫu ép có các phần được tách biệt bởi một lớp bột mỏng có màu khác (thí dụ, phôi nhôm). Lớp bột đó bị uốn cong do dưới tác động từ trên xuống của chày sự chuyển dịch của các hạt sát thành khuôn bị kim hãm. Thêm vào đó, dọc theo mẫu, lớp trên sít chặt hơn lớp dưới và độ cong giảm dần.

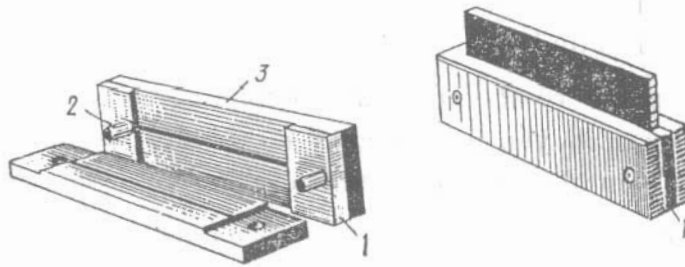


*Hình 3.12. Phân bố các lớp bột trong mẫu ép.*

Đôi khi do sự kim hãm việc chuyển dịch các hạt dọc theo bề mặt của chày lại nhận thấy lớp ở một khoảng cách so với chày có mật độ cao hơn so với lớp nằm sát dưới chày (mẫu có chiều cao bé hơn đường kính là thí dụ của trường hợp này).

Để làm giảm hiệu ứng khe ở thành khuôn khi ép mẫu dài (thỏi) dùng để kéo dây hay cán băng cần phải thiết kế khuôn ép sao cho chày chuyển động theo chiều giảm kích thước của phôi (thỏi).

Trên hình 3.13 giới thiệu khuôn lắp ghép thường dùng dùng để chế tạo thỏi dài có tiết diện chữ nhật.



Hình 3.13. Khuôn ép thông thường

Khi ép tạo nên lực ép biên của bột lên thành khuôn, trị số của nó (tính trên  $1 \text{ cm}^2$ ) bằng một phần áp suất của chày lên bột. Hệ số lực ép biên (so với áp suất của chày) càng lớn khi bột kim loại càng mềm dẻo. Đối với vonfram, hệ số này gần 0,3. Để tạo tác động chống lại lực ép biên giữ cho khuôn khỏi bị doãng ra ở tám biên 3, người ta gá nó vào bàn máy ép thủy lực. Đầu mút của bạc lót 1, nơi đầu mút của thỏi ép dựa vào, được lắp chặt vào khuôn nhờ chốt 2 có thể kéo ra được.

Để giảm ma sát ngoài và ma sát giữa các hạt đối với bột, trước khi ép người ta cho thêm dịch bôi trơn, thí dụ trong dung dịch glyxerin trong rượu mà các thành phần cấu thành của nó dễ bay hơi trong quá trình thiêu kết về sau.

Khi ma sát ngoài nhỏ nhất thì sự phụ thuộc của mật độ  $\gamma$  của mẫu ép vào lực  $P$  (bé hơn lực ép tới hạn) được biểu thị bằng phương trình đơn giản:

$$\lg P = m \lg \gamma + \text{const}$$

Trong vùng lực ép cao gần với lực ép tới hạn sự phụ thuộc tuyến tính bắt đầu bị lệch: sự tăng logarit mật độ phụ thuộc vào logarit lực ép bị chậm lại.



Để ép thành phôi từ bột vonfram người ta dùng máy ép thủy lực 200 – 2000 tấn gồm hai xilanh: xilanh đứng để đặt tải chày khuôn ép và xilanh ngang để ép má khuôn trong quá trình ép.

Dây và thỏi vonfram được sản xuất từ phôi có tiết diện vuông, thí dụ 15 x 15 x 500mm, còn tấm và băng vonfram – phôi tiết diện chữ nhật 20 x 40 x 650mm. Phụ thuộc vào tính ép của bột lực ép giao động từ 2,5 tới 6 t/cm<sup>2</sup>.

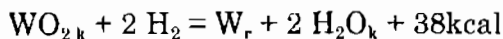
#### – Thiêu kết

Nhiệm vụ của thiêu kết là tạo sự dính kết kim loại của các hạt bột, làm giảm độ xốp của phôi và cho nó cấu trúc cần thiết thuận lợi cho quá trình gia công áp lực tiếp theo.

Phôi vonfram được thiêu kết trong khí quyển hidro qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu thiêu kết sơ bộ ở 1150 – 1200°C với mục đích tăng bền một phần cho phôi và khử màng oxit nằm lại trên bề mặt của các hạt của phôi mà lỗ xốp của nó phần lớn thoát ra thông với lỗ xốp hở trên bề mặt phôi. Phôi bị co ngót khoảng 2 – 3% so với kích thước ban đầu. Giai đoạn sau – thiêu kết ở nhiệt độ gần 3000°C bằng cách cho dòng điện chạy qua phôi. Giai đoạn này tạo cấu trúc cuối cùng của phôi.

Khi thiêu kết xảy ra quá trình hoá lý quan trọng, chuyển phôi từ dạng bột ép thành khối kim loại có cấu trúc và tính chất đã cho. Ở giai đoạn thiêu kết sơ bộ phôi được tăng độ bền do sự dính kết các hạt bột và tăng phần tiếp xúc, từ đó tạo nên khả năng khuếch tán nguyên tử bề mặt. Việc khử hết màng oxit tiến hành ngay cả ở giai đoạn hai, khi lỗ xốp bề mặt đang còn.

Thiêu kết giai đoạn hai cần thiết phải làm sạch oxi và làm khô hidro vì tác động oxi hoá của tạp hơi nước với vonfram tăng mạnh ở vùng nhiệt độ cao (trên 1500°C) khi tăng nhiệt độ, trong khi đó ở vùng nhiệt độ hoàn nguyên vonfram (bé hơn 1000°C) thì ngược lại bị yếu đi. Nguyên nhân của sự khác biệt này là ở nhiệt độ cao hơn 1500°C, đối với phản ứng



cần phải tính đến việc xuất hiện pha khí thứ ba chính là  $\text{WO}_2$ .

Do nhiệt tiêu tốn để bay hơi  $WO_2$ , phản ứng ở nhiệt độ trên  $1500^{\circ}C$  trở nên phát nhiệt về phía hoàn nguyên ( $\Delta H^{\circ} \approx -38$  kcal), trong khi ở nhiệt độ dưới  $1000^{\circ}C$ , phản ứng này lại thu nhiệt ( $\Delta H^{\circ} \approx +15,8$  cal). Ứng với nhiệt độ trên  $1500^{\circ}C$  hằng số cân bằng được biểu thị khác đi:

$$K = \frac{P_{H_2O}^2}{P_{H_2} \cdot P_{WO_2}}$$

và khi tăng nhiệt độ nó sẽ giảm nhanh (ngược với việc

$$\text{tăng } K = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} \text{ trong điều kiện hoàn nguyên } WO_2 \text{ bằng hidro ở nhiệt độ}$$

thấp hơn  $1000^{\circ}C$ ):

Nhiệt độ, $^{\circ}C$ .....	1500	2000	2500	3000
$K \cdot 10^{-1}$ .....	45	7,7	2,38	1,05

Do đó, tác động oxi hoá của hơi nước với vonfram tăng rất mạnh khi tăng nhiệt độ và với nồng độ  $H_2O$  trong  $H_2$  rất bé cũng đủ để bắt đầu oxi hoá  $W$  thành  $WO_2$  ở các phần nóng nhất (thí dụ ở độ sâu của lỗ xốp hở và ở các tinh thể bé nhất). Hơi  $WO_2$  tạo thành lập tức được hoàn nguyên trên bề mặt của các tinh thể lớn và trước tiên ở vùng ít nóng hơn (trên bề mặt và cạnh của phôi), dẫn đến hạt kim loại không đồng đều và lớn, trước hết ở các lớp ngoài của phôi. Cấu trúc hạt lớn và không đồng đều của phôi sẽ làm giảm tính gia công bằng áp lực.

Ngoài việc khử màng oxi, trong quá trình thiêu kết ở nhiệt độ cao  $3000^{\circ}C$  còn xảy ra việc tinh luyện vonfram khỏi các tạp chất kim loại bay hơi và phi kim loại (Fe, Mn, Ca, Mg, Si, v.v.).

Ngoài các tạp chất ngẫu nhiên có trong vonfram do nguyên liệu  $WO_3$ , trong một số mác vonfram dùng để chế tạo dây tóc bóng đèn và dây trong một số thiết bị điện tử được cho vào các chất pha đặc biệt (thường pha chúng vào nước huyền phù từ  $H_2WO_4$  hoặc  $WO_3$ ). Thí dụ, trong sản xuất dây lò xo không bị võng dùng cho đèn điện với mục đích điều chỉnh quá trình kết tinh lại, tiến hành khi nung đỏ đầu tiên dây trong bóng đèn để tạo nên cấu trúc bền vững cần thiết, người ta cho thêm chất pha chứa  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$  (tổng lượng gần 1,5%).

Phần lớn  $SiO_2$  và oxit kiềm bay hơi trong quá trình thiêu kết phôi vonfram kéo theo các tạp chất khác ( $CaO$ ,  $MgO$ , v.v.) tạo khả năng làm

sạch bổ sung vonfram, chủ yếu trên bề mặt các tinh thể (do chất pha và tạp chất được phân bố chủ yếu ở tinh giới). Một số ít chất pha và hầu như tất cả  $Al_2O_3$  cho vào nằm lại trong phối thiêu kết (và ngay ở trong dây) sẽ gây nên sự phát triển mạnh độ hạt khi kết tinh lại dây tóc trong bóng đèn. Khi đó các tinh thể lớn vonfram bọc lên tất cả tiết diện của dây và bao lấy tới hàng chục vòng dây. Các tinh thể lớn gắn vào các biên giới dích đặc tạo thành cấu trúc “triển” (mũi tên) của dây tóc làm tăng độ bền nóng lâu dài, nghĩa là có tính không bị oằn võng.

Sau khi thiêu kết, phối chứa tạp chất tối đa, %: 0,02 (Fe + Mn); 0,005 Ni; 0,015 Ca; 0,01  $SiO_2$ ; 0,04Mo.

Khi thiêu kết ở nhiệt độ lớn nhất (gần  $3000^\circ C$  ứng với  $\approx 90\%$  nhiệt độ chảy của vonfram, tính theo  $T^0_k$ ) sự biến đổi cấu trúc của phối được hoàn thành: độ co ngót lớn, độ xốp giảm tới 10–15%, số lỗ xốp giảm do chúng chuyển thành dạng lỗ xốp giả cầu cô lập, hạt phát triển, các tinh giới mới được tạo thành, trên đó hình thành việc dính kết kim loại giống như hiện tượng tiếp xúc giữa các hạt và dính kết với nhau của kim loại dạng khối đặc.

Hiện tượng co ngót khi thiêu kết nhiệt độ cao xảy ra do có sự biến dạng của các tinh thể vonfram trong phối dưới ảnh hưởng của sức căng bề mặt, sức căng này có xu hướng làm giảm bề mặt của lỗ xốp và cũng chính là làm giảm thể tích chung.

Ở vùng nhiệt độ gần với nhiệt độ chảy của kim loại (80 – 90%  $T$  chảy); hiện tượng tự khuếch tán nguyên tử phát triển và chảy kim loại. Dưới ảnh hưởng của sức căng bề mặt, việc tự khuếch tán dẫn tới làm biến dạng thể tích tinh thể kiểu trượt hoặc kiểu chảy khuếch tán, và kim loại chảy vào lỗ xốp làm giảm thể tích.

Khi tăng nhiệt độ, sức căng mặt ngoài giảm ít nhưng độ sệt (độ chống lại tính trượt) giảm ở mức độ lớn hơn đáng kể, vì vậy tăng nhiệt độ thiêu kết thì hiện tượng co ngót xảy ra càng mạnh và càng nhanh.

Mức độ và tốc độ làm sít chặt kim loại khi thiêu kết phụ thuộc nhiều vào trạng thái của bột kim loại ban đầu. Các tinh thể bột kim loại luôn luôn được đặc trưng bởi nồng độ khuyết tật ở mức độ lớn hơn so với các tinh thể kim loại đúc và ủ. Ở nhiệt độ cao, khuyết tật có khả năng chảy, vì vậy nồng độ khuyết tật trong tinh thể càng cao khi bắt đầu giữ

ở nhiệt độ thiêu kết cực đại thì sự co ngót càng xảy ra mãnh liệt. Trong thời gian giữ đẳng nhiệt ở nhiệt độ cực đại, nồng độ khuyết tật giảm, do đó tốc độ co ngót nhanh chóng giảm hoàn toàn, sau khoảng 60 – 180 phút đối với phôi không lớn. Sự giao động lớn về thời lượng này phụ thuộc vào các loại bột, các kim loại khác nhau và điều kiện thiêu kết.

Bột hạt bé, được hoàn nguyên ở nhiệt độ thấp gồm các tinh thể có nồng độ khuyết tật lớn. Ngoài ra các tinh thể của nó có bề mặt riêng lớn với nồng độ khuyết tật lớn.

Mẫu ép từ bột mịn có tổng bề mặt lỗ xốp lớn, trên đó tập trung sức căng mặt ngoài, có tác động làm co ngót khi thiêu kết. Tổng hợp tất cả các nguyên nhân vừa kể trên thì mẫu từ bột hạt mịn có khả năng sít chặt nhanh tới độ xốp cuối cùng khi thiêu kết so với mẫu từ bột có độ hạt lớn.

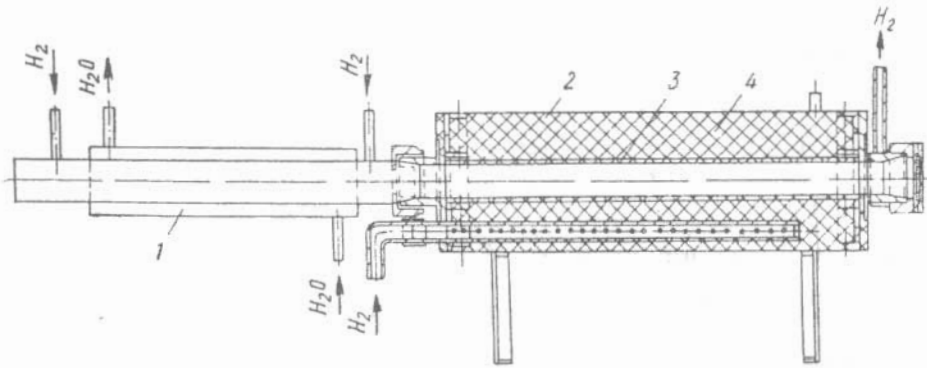
Thực tế sản xuất cho thấy phôi vonfram sau khi thiêu kết có khả năng gia công tốt nhất khi có cấu trúc đồng đều và có số hạt từ 2.000 đến 10.000/1mm<sup>2</sup> (phụ thuộc vào mức vonfram), có nghĩa là độ hạt gần 20 – 10μm).

Về thiết bị thiêu kết, đối với trường hợp thiêu kết ở nhiệt độ thấp người ta dùng lò múp (hình 3.14) còn ở giai đoạn hai, thiêu kết ở nhiệt độ cao trong thiết bị đặc biệt, thường gọi là lò hàn (hình 3.15).

Lò múp làm bằng corundum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), không bị mềm cho đến nhiệt độ 1600°C, và nung bằng dây nung molipđen. Để bảo vệ cho dây nung khỏi bị oxi hoá, vỏ lò được xây bằng gạch samôt bảo đảm kín và không ngừng cho hidro đi vào qua ống phía trên. Corundum là vật liệu có lỗ xốp, vì vậy hidro từ vỏ lò đi vào không gian làm việc nhập với dòng hidro được cho vào lò ở phía tháo sản phẩm qua bộ phận làm nguội của lò.

Phôi ép được đặt trong thuyền bằng niken hoặc bằng thép, ở đáy của nó có một lớp mỏng bột vonfram. Trong thuyền đồng thời có thể đặt tới 50 phôi. Thời gian giữ phôi trong lò khoảng 30 phút đến 2 giờ phụ thuộc vào kích thước của phôi.

Lò thiêu kết nhiệt độ cao (lò hàn) là một thiết bị đặc biệt. Phôi được kẹp thẳng đứng giữa hai tiếp điểm ép làm bằng đồng (đầu đồng) và được nêo vào đó kẹp làm bằng hai thỏi vonfram ở hai bên. Ở đầu đồng có khe nước làm nguội chảy tuần hoàn.

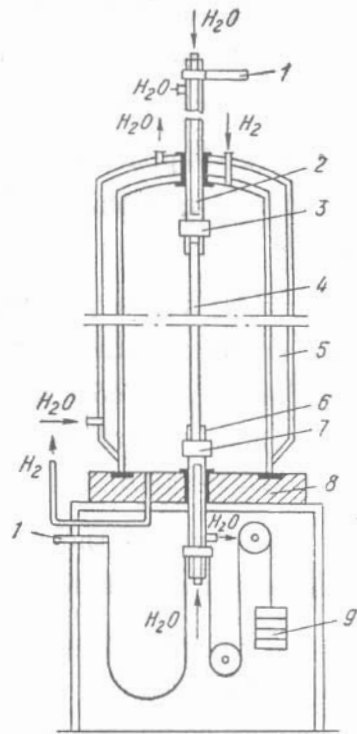


**Hình 3.14.** Lò mủp thiêu kết

1. Bộ phận làm nguội; 2. Vỏ lò; 3. Ống corundum cùng dây nung; 4. Gạch xây.

Dòng điện xoay chiều cho vào đầu đồng có chụp đồng làm nguội bằng nước lắp trên bộ máy có rãnh vòng theo đường kính của chụp. Ở khe rãnh có vòng đệm cao su được làm nguội bằng nước. Chụp đồng có hai thành làm nguội. Hidro khô không ngưng cho vào chụp với tốc độ 0,8 – 1,0 m<sup>3</sup>/h. Tiếp điểm dưới cần phải di động vì trong quá trình thiêu kết phôi bị co nhiều (chiều dài bị giảm 15%). Sự dịch chuyển tiếp điểm dưới được thực hiện nhờ cơ cấu ròng rọc có đối trọng giữ cân bằng.

Công suất điện tiêu hao để thiêu kết phôi chủ yếu là dạng bức xạ nhiệt trên bề mặt phôi nung đỏ và nhiệt đối lưu qua môi trường khí hidro. Nhiệt dùng để nung đỏ phôi chỉ chiếm một phần không đáng kể. Vì vậy công suất yêu cầu khi thiêu kết phụ thuộc vào bề mặt của phôi và ở mức độ bé hơn phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường quanh phôi.



**Hình 3.15.** Thiết bị thiêu kết nhiệt độ cao

1. Thanh dẫn; 2. Điện cực; 3. Tiếp điểm cố định; 4. Phôi; 5. Ống làm nguội; 6. Kẹp vonfram; 7. Tiếp điểm di động; 8. Tấm kim loại (bàn máy); 9. Đối trọng.

Cường độ bức xạ của đơn vị bề mặt của kim loại nung đỏ tỷ lệ bậc bốn với nhiệt độ tuyệt đối trên bề mặt

$$E = k \left( \frac{T}{100} \right)^4$$

Ở đây: E – cường độ bức xạ, W/cm<sup>2</sup>

k – hằng số Stefan – Bonsman

Đối với nhiệt độ thiêu kết 3030°C (T = 3303°K) cường độ bức xạ 245 W/cm<sup>2</sup>. Sử dụng số liệu này có thể tính được năng lượng bức xạ từ bề mặt của phôi thiêu kết (có nghĩa là công suất yêu cầu)

Thí dụ, đối với phôi có kích thước 40 x 40 x 650mm thì công suất Q = 4 x 4 x 65 x 245 = 254.800W hoặc bằng 254,8 kW.

Trị số năng lượng bức xạ chiếm khoảng 75% tổng năng lượng dùng để thiêu kết phôi, vì theo cách tính toán trên chưa kể đến nhiệt bức xạ ở hai đầu bề mặt phôi và thổi kẹp bằng vonfram, cũng như nhiệt tiêu hao do đối lưu qua môi trường khí hidro.

Điện trở của phôi vonfram không lớn (khi tiết diện lớn và chiều dài bé), vì vậy để nung nó tới 3000°C yêu cầu cường độ dòng điện lớn khi điện áp bé. Như đối với phôi tiết diện 10 x 10mm yêu cầu cường độ dòng điện 2500A, còn đối với phôi tiết diện 40 x 40mm cường độ dòng điện tới 10.000 – 12.000A. Điện áp ở hai đầu phôi khoảng 10 – 20V.

Như vậy hệ thống cung cấp điện để thiêu kết phải qua biến áp hạ thế và công suất được điều chỉnh bằng hệ thống điều khiển.

Trong thời gian gần đây, để giảm tiêu hao năng lượng điện và tăng năng suất, người ta dùng thiết bị thiêu kết nhiều phôi (hình 3.16). Các phôi được bố trí trên một dây. Khi đó tiêu hao năng lượng bức xạ bé hơn so với cùng số lượng phôi đó trên các thiết bị thiêu kết riêng biệt, bởi vì các bề mặt đối nhau của các phôi che chắn lẫn nhau. Dòng điện nối tiếp đi qua các phôi làm tăng điện trở của chúng lên nhiều lần, ứng với số phôi, vì vậy cho phép sử dụng điện áp cao hơn nhiều.

Nhiệt độ của phôi được xác định bởi mật độ dòng điện dùng khi thiêu kết. Vì vậy khi điện trở của phôi không đổi (kích thước, mật độ và cấu trúc của bột ban đầu giữ nguyên) thì chế độ thiêu kết được thiết lập và điều chỉnh bằng cường độ dòng điện.

Khi thiêu kết người ta tăng cường độ dòng điện lên tới trị số cần thiết khoảng trong 8 – 10 phút (cường độ dòng điện bằng khoảng 88 – 95% cường độ dòng điện có thể nung chảy phôi, phụ thuộc vào mác vonfram). Giữ nguyên cường độ đó khoảng 10 – 15 phút rồi ngắt điện. Cuối cùng người ta nhắc chụp và lấy phôi ra.

Sau thiêu kết phôi bị giảm kích thước và mật độ của nó tăng lên từ 12 đến 17,5 – 18,5 g/cm<sup>3</sup>. Độ xốp còn lại khoảng 10 – 15%.

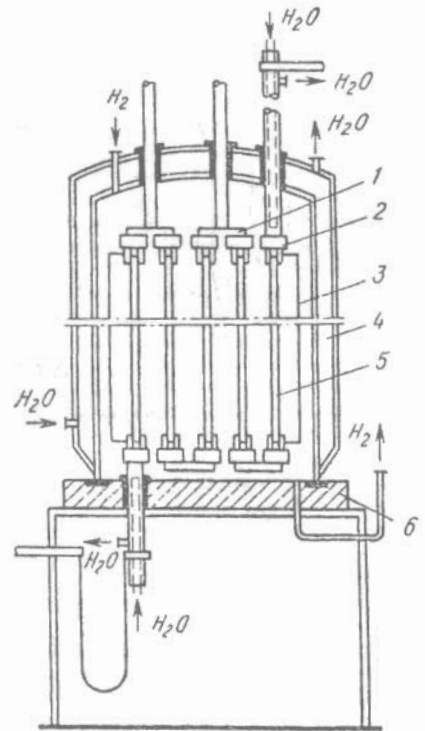
Để điều khiển tự động quá trình thiêu kết người ta dùng thiết bị điều chỉnh dòng điện theo chương trình. Điều khiển tự động tạo khả năng thu được phôi đồng đều cấu trúc và tăng năng suất lao động.

#### – Gia công phôi thiêu kết.

Sau khi thiêu kết, phôi vonfram dòn và thực tế không thể kéo dây được ở nhiệt độ thường. Chúng có tính chống đứt rất thấp và độ đàn hồi thực tế xem như bằng không.

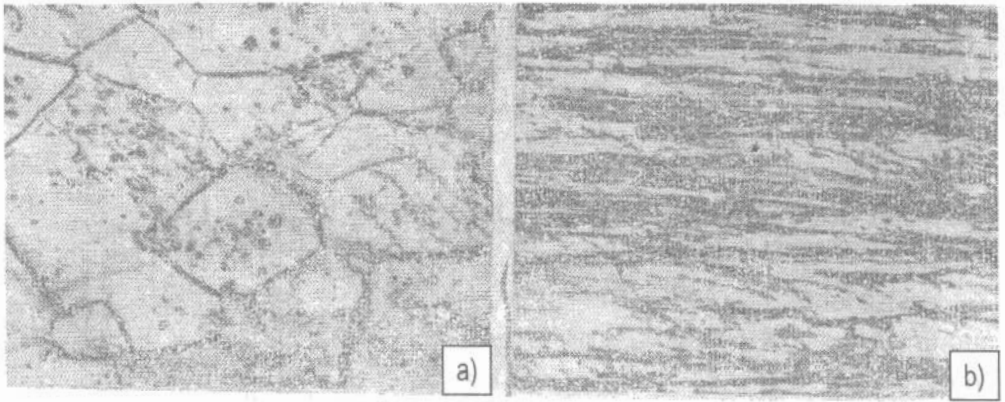
Ở trạng thái nung nóng phôi có thể rèn được và sau đó có thể kéo dây hoặc cán. Với việc tăng mức độ biến dạng, tính dẻo của vonfram tăng lên và nhiệt độ nung trước khi rèn có thể giảm xuống. Theo tính toán có thể kéo được dây đạt đường kính 0,01 – 0,015mm.

Sự biến đổi cấu trúc của vonfram trong quá trình rèn được chỉ rõ ở hình 3.17: cấu trúc đa diện chuyển thành dạng sợi.



**Hình 3.16.** Thiết bị thiêu kết nhiệt độ cao nhiều phôi.

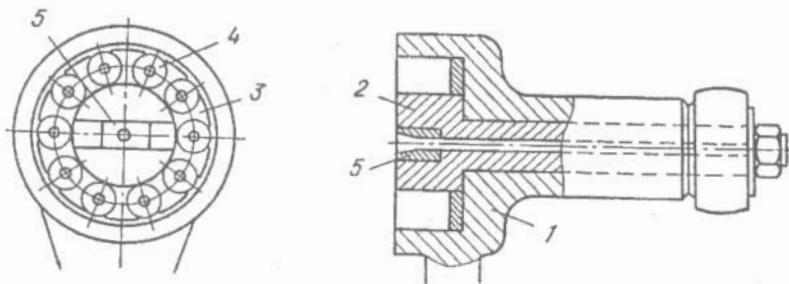
1. Thanh nối; 2. Đầu tiếp điểm;
3. Tấm chắn; 4. Chụp; 5. Phôi;
6. Bàn máy.



**Hình 3.17.** Cấu trúc vonfram

a. Phôi thiêu kết; b. Thỏi rèn (đường kính 2,75mm).

Quá trình rèn thực hiện trên máy rèn quay (hình 3.18). Nguyên tắc làm việc của nó là phôi được nung trước trong lò có khí quyển hidro, chịu va đập nhiều lần (10.000 – 12.000 lần trong một phút) bởi hai cái chấu rèn, quay với tốc độ lớn quanh trục trục vonfram và chuyển động tịnh tiến qua lại trong rãnh theo đường kính trục quay. Máy rèn gồm thân máy cố định 1, bên trong có vỏ áo 3 lắp các con lăn 4 vòng quanh. Trong khoảng không gian giữa các con lăn là trục quay 2 có rãnh trung tâm qua đó xuyên phôi vào, và có rãnh để lắp tự do hai cái chấu rèn 5 làm bằng thép bền nóng. Khi quay trục, các chấu rèn va vào các con lăn và đập vào phôi. Số va đập trong một phút phụ thuộc vào số lượng con lăn và tốc độ quay của trục. Thí dụ, với tốc độ quay 1000 vòng/phút và có 10 con lăn thì số va đập 10.000 trong một phút.

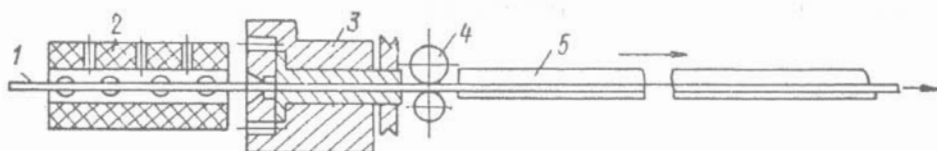


**Hình 3.18.** Máy rèn quay

1. Thân máy; 2. Trục quay; 3. Vỏ áo; 4. Con lăn; 5. Chấu rèn.



Sau khi rèn hành loạt phôi nhờ chấu rèn có kích thước đã cho thì phải thay chấu rèn có đường kính bé hơn (đường kính của rãnh chấu rèn ứng với bề mặt làm việc của nó và đúng bằng đường kính của phôi) và cứ thế tiếp tục. Trong quá trình giảm đường kính của thỏi phôi người ta chuyển chúng sang các máy rèn tiếp sau có kích thước bé hơn, đồng thời giảm nhiệt độ rèn từ  $1350^{\circ}\text{C}$  xuống  $1200^{\circ}\text{C}$ . Thỏi có đường kính trên 5mm được gia công trên máy rèn thủ công. Từ đường kính bé 5 – 2mm thỏi được tiếp tục rèn trên máy đưa thỏi cơ giới (hình 3.19). Trước tiên người ta cho thỏi đi qua lò ga. Để đề phòng thỏi bị oxi hoá, trước khi đưa vào lò, thỏi được bôi chất chống gỉ “acvada” (hỗn hợp keo của grafit với nước amon pha thêm đường).



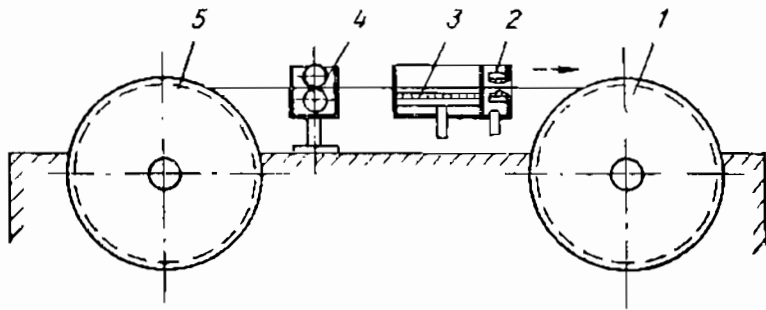
*Hình 3.19. Sơ đồ bố trí thiết bị rèn và kéo dây*

1. Thỏi vonfram; 2. Lò; 3. Máy rèn; 4. Vận chuyển con lăn; 5. Rãnh hướng.

Sau khi rèn, thỏi ở trạng thái nóng, người ta chuyển sang kéo dây trên máy kéo con lăn dùng khuôn kéo làm bằng hợp kim cứng (từ đường kính 2 đến 0,5mm), sau đó trên các máy kéo dây nhiều lần (từ 0,5 đến 0,01mm). Để kéo dây nhỏ hơn 0,3mm, người ta dùng khuôn kéo kim cương.

Sơ đồ kéo dây vonfram trình bày ở trên hình 3.20. Dây liên tiếp đi qua hộp chứa chất bôi chống gỉ, sau đó qua lò ga và tiếp tục bị kéo dây qua khuôn kéo nung nóng rồi được quấn vào trống quay. Nhiệt độ của quá trình kéo dây thay đổi theo độ giảm đường kính dây từ 800 đến  $500^{\circ}\text{C}$ .

Việc cho phép giảm dần nhiệt độ nung trong quá trình kéo dây được giải thích do cấu trúc dòn ban đầu của thỏi dần dần chuyển sang cấu trúc sợi gồm các tinh thể bé phân bố theo hướng dọc của trục gia công tạo thuận lợi cho việc gia công kéo. Cũng theo hướng đó các oxit lẫn vào ở lớp giữa các tinh giới trước đây bị vỡ vụn ra làm giảm độ dòn.



**Hình 3.20.** Sơ đồ máy kéo dây

1. Trống quay quán; 2. Khuôn kéo dây; 3. Lò; 4. Hộp đựng chất bôi; 5. Trống quay nhả.

Các quá trình rèn phẳng, các tấm và băng dôi với vonfram cũng đều dựa trên các nguyên tắc tương tự như rèn thổi và kéo dây.

## Chương 4

### LUYỆN GALI

#### 4.1. NGUYÊN LIỆU

Lượng gali trong vỏ trái đất chiếm  $1,5 \cdot 10^{-3}\%$ , nhiều hơn antimon, bạc, bitmut, molipden, vonfram. Tuy nhiên gali là kim loại phân tán điển hình, không tồn tại ở dạng quặng riêng (có một khoáng vật gali duy nhất gọi là galit  $\text{CuGaS}_2$  nhưng rất hiếm) mà ở dạng tạp chất đồng hình với các khoáng vật nhôm, kẽm, sắt trong các quặng tương ứng.

Sự liên quan nhiều giữa gali và nhôm được giải thích bằng sự gần gũi về tính chất hoá học và bán kính ion của chúng  $\text{Al}^{3+}(0,57\text{A}^0)$  và  $\text{Ga}^{3+}(0,63\text{A}^0)$ . Do vậy các ion gali dễ dàng thay thế các ion nhôm trong mạng tinh thể của khoáng vật nhôm. Hàm lượng gali trong khoáng vật nhôm khoảng 0,001 – 0,04%.

Đối với kẽm cũng có sự gần gũi của nó với gali:  $\text{ZnS}$  và  $\text{GaS}$  là khoáng vật đồng hình kết tinh cùng một dạng tinh thể với thông số mạng  $a \approx 5,5\text{A}^0$ . Hàm lượng gali trong khoáng vật sunfua kẽm  $\text{ZnS}$  ít khi vượt quá 0,002%. Ngoài gali, trong quặng kẽm còn chứa các kim loại phân tán khác như indi, tali và gecmani.

Sự có mặt gali trong một số quặng sắt cũng được giải thích bởi bán kính ion của sắt  $\text{Fe}^{3+}(0,67\text{A}^0)$  khá gần với gali.

Gali còn chứa trong than đá cùng với gecmani. Trong tro than thường có khoảng 0,01 – 0,1% Ga. Trong các quá trình khí hoá than, gali và gecmani tập trung vào bụi. Hàm lượng gali trong bụi khói than đôi khi tới 0,3 – 0,5%. Việc gali tích tụ lại trong bụi khói than là do tạo thành  $\text{Ga}_2\text{O}$  dễ bay hơi (nhiệt độ thăng hoa  $650 - 700^\circ\text{C}$ ).

Ngày nay, nguồn nguyên liệu chủ yếu để thu được gali là các sản phẩm của quá trình sản xuất nhôm. Có một số xí nghiệp thu gali từ phế thải của nhà máy sản xuất kẽm và nhà máy khí hoá than (cùng với gecmani). Cho đến nay chưa có nơi nào thu hồi gali từ quặng sắt.

Quá trình sản xuất nhôm từ quặng gồm hai giai đoạn chủ yếu: sản xuất nhôm (nhôm oxit  $Al_2O_3$ ) và điện phân để thu được nhôm kim loại.

Sản xuất nhôm dựa trên sự phân hoá quặng nhôm (boxit hoặc nefelin) bằng tác nhân kiềm, bao gồm hai phương pháp: hoà tách quặng trong dung dịch NaOH (phương pháp Baye) và thiêu kết quặng với  $Na_2CO_3$  và vôi. Cả hai phương pháp này đều thu được dung dịch natri aluminat. Phần lớn gali có trong quặng nhôm (70 – 80%) chuyển vào dung dịch này cùng với nhôm.

Như vậy dung dịch natri aluminat – sản phẩm trung gian của quá trình sản xuất nhôm được xem là nguồn nguyên liệu trực tiếp để thu hồi gali.

Thêm vào đó, khi xử lý dung dịch natri aluminat, một phần gali kết tủa lẫn vào nhôm (dạng hidroxit) và đi vào nhôm thô. Sau quá trình tinh luyện nhôm, gali tập trung vào hợp kim anôt. Sản phẩm trung gian này cũng được dùng làm nguyên liệu để tận thu gali.

Ở nước ta trữ lượng quặng nhôm (boxit) ước tính hàng tỷ tấn, trong đó có thể chứa tới hàng chục nghìn tấn gali.

## 4.2. HỢP CHẤT GALI

Gali thuộc nhóm III của hệ thống tuần hoàn Mendêlêep. Các hợp chất hoá trị 3 của gali bền vững nhất và có tính chất rất gần gũi với tính chất của hợp chất nhôm. Ngoài ra gali còn ở dạng hợp chất hoá trị 1 và hoá trị 2.

### • Oxit

Có hai loại gali oxit  $Ga_2O_3$  và  $Ga_2O$ . Khi khử nước của gali hidroxit thu được oxit hoá trị cao  $Ga_2O_3$ . Oxit này màu trắng; không hoà tan trong nước; mật độ 6,44; nhiệt độ chảy  $1740^{\circ}C$ ; nhiệt tạo thành 256 kcal/mol.

$\text{Ga}_2\text{O}$  thu được khi hoàn nguyên oxit hoá trị cao  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  bằng hidro ở nhiệt độ  $700 - 800^\circ\text{C}$  hoặc khi nung  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  với gali trong môi trường khí trơ.  $\text{Ga}_2\text{O}$  màu nâu sẫm; mật độ 4,77; nhiệt độ thăng hoa  $650 - 750^\circ\text{C}$ . Trong chân không ở trên  $750^\circ\text{C}$   $\text{Ga}_2\text{O}$  phân hoá tạo thành  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  và Ga.

#### • Hidroxit

$\text{Ga}(\text{OH})_3$  thu được khi kết tủa từ dung dịch muối gali ở dạng đông tụ màu trắng. Nó có đặc trưng lưỡng tính rõ rệt giống như  $\text{Al}(\text{OH})_3$  là có thể hoà tan trong axit và kiềm. Khi hoà tan trong kiềm tạo thành natri galat  $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$ , khi hoà tan trong axit tạo thành các muối gali tương ứng: sunfat  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , clorua  $\text{GaCl}_3$  v.v.

Tính chất axit của gali hidroxit thể hiện mạnh hơn ít nhiều so với nhôm hidroxit. Ứng với điều đó, vùng kết tủa  $\text{Al}(\text{OH})_3$  từ dung dịch nằm trong giới hạn  $\text{pH} = 10,6 - 4,1$ , còn  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  – trong khoảng  $\text{pH} = 9,7 - 3,4$ .

Khác với  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , gali hidroxit không những chỉ hoà tan trong kiềm mạnh mà còn hoà tan trong dung dịch amoniac. Khi đun sôi dung dịch amoniac đó, gali hidroxit lại kết tủa.

#### • Clorua

Gali clorua  $3 \text{GaCl}_3$  không màu, là chất hút ẩm, bốc khói trong không khí. Điều này được giải thích do hiện tượng thủy phân clorua khi tiếp xúc với hơi ẩm trong không khí.

$\text{GaCl}_3$  chảy ở  $78^\circ\text{C}$  và sôi ở  $200^\circ\text{C}$ . Nhiệt tạo thành của nó 125 kcal/mol.

Từ dung dịch axit clohidric,  $\text{GaCl}_3$  dễ dàng bị chiết ly bởi ête. Người ta dựa vào tính chất này để tách gali khỏi các nguyên tố tạp chất khác.

Cho  $\text{GaCl}_3$  tác động với gali tạo thành  $\text{GaCl}_2$  – các tinh thể không màu, chảy ở  $170,5^\circ\text{C}$ ; nhiệt độ sôi của  $\text{GaCl}_2$   $535^\circ\text{C}$ .

#### • Sunfat

Khi hoà tan  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  trong axit sunfuric, thu được dung dịch gali sunfat. Sunfat này kết tinh ở nhiệt độ thường dạng ngậm nước

$\text{Ga}(\text{SO}_4)_3 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ . Trong vùng nhiệt độ 40 – 360°C muối này bị khử nước, và bị phân hoá ở nhiệt độ 520°C. Cùng với sunfat kim loại kiềm, gali sunfat tạo thành muối kép, thí dụ  $\text{KGa}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

#### • Feroxianua gali

Feroxianua gali  $\text{Ga}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  là chất khó hoà tan dạng tinh thể màu trắng. Chất này thu được khi cho feroxianua kali vào dung dịch chứa muối gali. Việc cho kết tủa gali ở dạng feroxianua đôi khi được dùng trong công nghiệp để tách gali khỏi nhiều nguyên tố khác: Al, Cr, Mn, Cd, Pb, Bi, Tl.

### 4.3. THU GALI TỪ DUNG DỊCH NATRI ALUMINAT

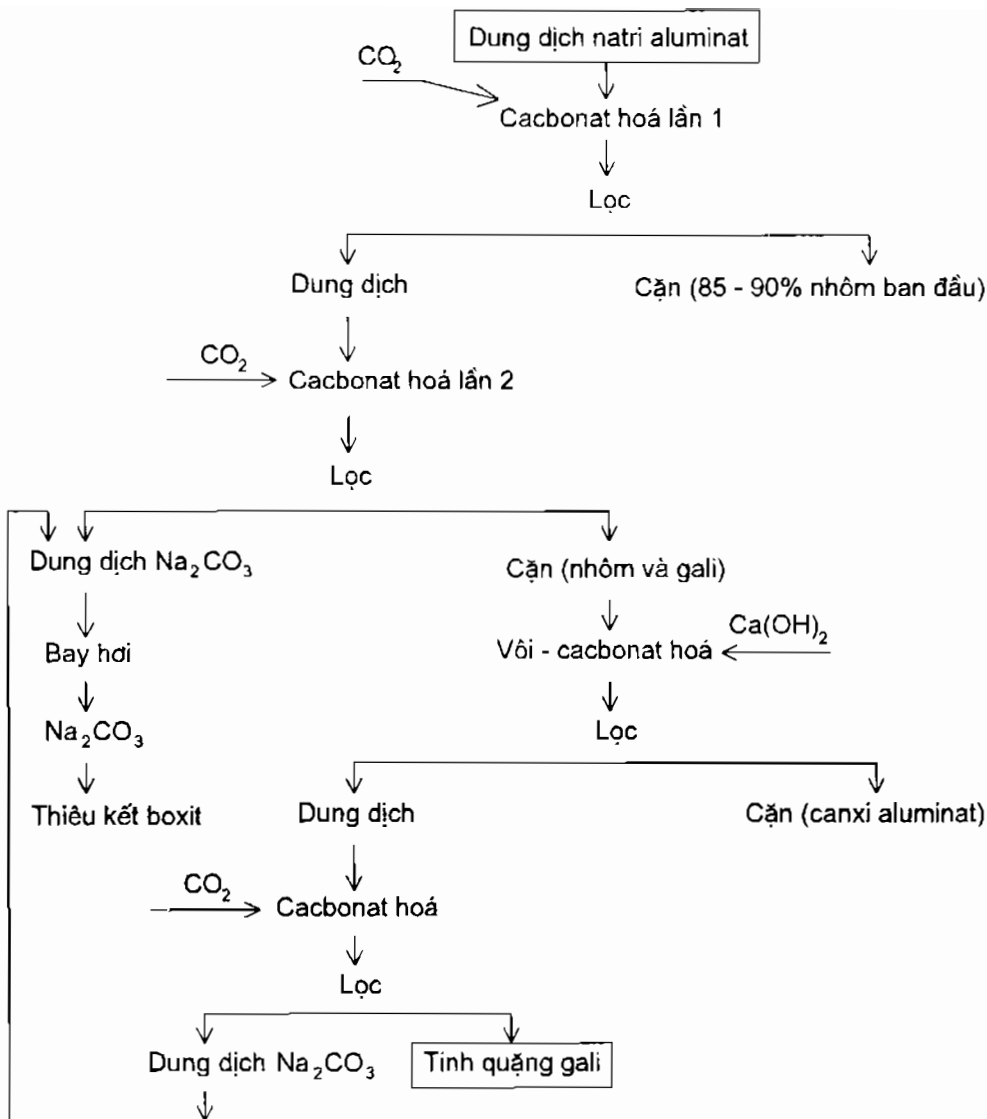
Mặc dù phương pháp Baye và phương pháp kiềm thiêu kết sản xuất alumin đều thu được dung dịch natri aluminat sau quá trình hoà tách, nhưng việc xử lý tiếp dung dịch này của hai phương pháp đó lại khác nhau. Bởi vậy việc thu hồi gali từ dung dịch natri aluminat cũng phải tuân theo sự khác biệt đó để khỏi ảnh hưởng đến quy trình công nghệ sản xuất nhôm.

#### • Thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp kiềm thiêu kết

– Thu gali ở dạng tinh quặng

Dung dịch natri aluminat của phương pháp kiềm thiêu kết chứa khoảng 100 – 120 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và 0,05 – 0,07 g/l  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Dung dịch này được xử lý bằng phương pháp cacbonat hoá để thu được nhôm ở dạng kết tủa hidroxit (hình 4.1).

Việc tách gali của quá trình này dựa vào hiện tượng gali hidroxit kết tủa chậm hơn so với nhôm hidroxit do sự khác nhau về trị số pH bắt đầu kết tủa của  $\text{Al}(\text{OH})_3$  và  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  từ dung dịch kiềm. Như vậy sau quá trình cacbonat hoá dung dịch cái sẽ tập trung gali và tách khỏi phần lớn nhôm. Thực tế cho thấy rằng ở giai đoạn cacbonat hoá lần thứ nhất kết tủa tới 85 – 90% nhôm và không quá 20% gali so với lượng ban đầu trong dung dịch.

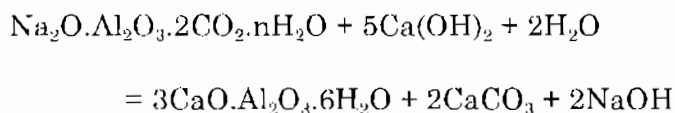


**Hình 4.1.** Lưu trình công nghệ xử lý dung dịch natri aluminat của phương pháp kiểm thiêu kết cùng với việc thu hồi gali

Theo sơ đồ công nghệ ở hình 4.1, sau khi cacbonat hoá lần thứ nhất và qua lọc, thu được dung dịch giàu gali. Dung dịch này lại được cho cacbonat hoá lần hai. Cặn của quá trình cacbonat hoá lần hai chứa nhôm hidroxit và natri alumocacbonat  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , trong đó

gali tồn tại ở dạng tạp chất đồng hình. Cặn này được xem như là một loại tinh quặng gali chứa tới 0,2 – 0,8% Ga. Tương quan về số lượng các hợp chất chứa trong cặn phụ thuộc vào dung dịch ban đầu và điều kiện cacbonat hoá. Tăng nồng độ  $Al_2O_3$  và nhiệt độ cacbonat hoá làm tăng hàm lượng nhôm hidroxit trong cặn.

Phương pháp đơn giản nhất để tiếp tục làm giàu gali là phương pháp vôi – cacbonat hoá. Cặn cacbonat hóa lần hai được xử lý làm giàu bằng sữa vôi ở nhiệt độ  $90^{\circ}C$  hoặc  $140^{\circ}C$  (trong ôtocla). Một phần vôi tiêu hao để costic hoá  $Na_2CO_3$  chứa trong cặn tạo nên độ kiềm cần thiết để hoà tan  $Ga_2O_3$  và  $Al_2O_3$ . Canxi oxit dư với nhôm oxit tạo thành canxi aluminat kết tủa. Phần lớn gali nằm lại trong dung dịch. Phản ứng phân hoá có thể viết theo phương trình sau:



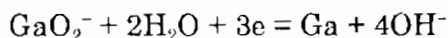
Khi cho lượng vôi tương ứng và tỷ số R : L = 1 : 3 bảo đảm kết tủa được phần lớn nhôm (70 – 90%) và thu được vào dung dịch 80 – 90% gali. Kết quả tốt nhất đạt được là khi cho vôi theo từng giai đoạn. Đầu tiên cho vôi ở nhiệt độ 90 –  $95^{\circ}C$  chỉ để nhằm costic hoá  $Na_2CO_3$ . Sau đó cho vôi dần dần ở nhiệt độ  $75^{\circ}C$  với lượng 3 – 3,2 phân tử gam cho 1 phân tử gam  $Al_2O_3$  để kết tủa canxi aluminat. Sau khi lọc tách cặn, cho kết tủa gali từ dung dịch bằng cách cacbonat hoá sâu, thu được tinh quặng gali chứa 4 – 8% Ga, phụ thuộc vào thành phần dung dịch.

– *Thu gali kim loại.*

Từ tinh quặng gali người ta thu gali kim loại bằng cách hoà tách tinh quặng đó trong dung dịch kiềm rồi sau đó điện phân.

Dung dịch kiềm natri galat thu được sau hoà tách tinh quặng gali chứa từ 5 đến 100 g/l Ga.

Phản ứng điện hoá tổng hoàn nguyên gali có thể viết:



Thế điện cực tiêu chuẩn của gali trong môi trường kiềm bằng  $-1,22$  V. Khi chuyển từ trạng thái lỏng (trên  $30^{\circ}C$ ) thế điện cực của gali



chuyển dịch về phía dương, làm tăng khả năng hoàn nguyên gali ở cực âm. Thường thường điện phân gali ở nhiệt độ 50 – 70°C nên gali thu được trên cực âm ở trạng thái lỏng.

Khi điện phân, cùng với việc hoàn nguyên gali, trên cực âm còn thoát hidro vì thế điện cực của chúng gần nhau. Vì vậy để tăng hiệu suất dòng điện cần phải giảm nồng độ kiềm để hạn chế sự chuyển dịch thế điện cực cân bằng của gali về phía âm, và tăng nồng độ gali để tăng sự chuyển dịch thế điện cực cân bằng của nó về phía dương.

Khi tăng mật độ dòng điện, tốc độ thoát hidro tăng ở mức độ lớn hơn so với gali phóng điện trên cực âm. Vì vậy hiệu suất dòng điện của gali giảm khi tăng mật độ dòng điện. Do đó, để bảo đảm tốc độ cần thiết thu được gali, cần thiết chọn lựa mật độ dòng điện tối ưu.

Dung dịch natri galat, phụ thuộc vào nguyên liệu đầu, chứa, g/l: 5 – 100  $Ga_2O_3$ ; 70 – 150  $Al_2O_3$  (do tinh quặng hoà tan); 100 – 200 NaOH; các tạp chất: Si, Zn, V, Mo, Fe v...v.

Quá trình điện phân tiến hành trong bể điện phân tiết diện hình chữ nhật, lót bằng chất dẻo. Cực âm làm bằng tấm thép không gỉ; cực dương là tấm thép hoặc niken. Khoảng cách điện cực 2 – 4cm. Gali lỏng thu được chảy từ cực âm xuống đáy bể có độ nghiêng và tiếp tục chảy vào bộ phận thu.

Mật độ dòng điện cực âm 0,3 – 1,5 A/cm<sup>2</sup>, phụ thuộc vào nồng độ gali và nồng độ kiềm. Mật độ dòng điện cực dương bé hơn khoảng 3 – 10 lần so với mật độ dòng điện cực âm (diện tích bề mặt cực dương lớn hơn cực âm). Khi nồng độ gali 50 – 100 g/l, hiệu suất dòng điện khoảng 30 – 60% (phụ thuộc vào mật độ dòng điện).

Các tạp chất Cu, Zn, Pb, Sn, Fe phóng điện cùng với gali. Si và Al chỉ chuyển vào kim loại cực âm ở mức độ ít. Các tạp chất ion  $WO_3^-$ ,  $MoO_4^{2-}$  bị hoàn nguyên tới oxit hoá trị thấp tạo thành màng trên cực âm làm kìm hãm việc hoàn nguyên gali.

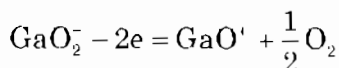
#### • Thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye.

Phương pháp phổ biến thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye là điện phân dùng cực âm thuỷ ngân. Ngoài ra, còn có phương pháp ximăng hoá bằng galam nhôm.

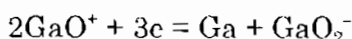
– Điện phân dung cực âm thủy ngân

Trong dung dịch natri aluminat gali ở dạng anion  $\text{GaO}_2^-$ . Quá trình điện phân như sau:

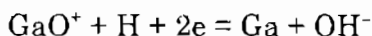
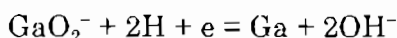
+ Ở cực dương, anion  $\text{GaO}_2^-$  phóng điện tạo thành cation  $\text{GaO}^+$ :



Cation  $\text{GaO}^+$  chuyển dịch tới cực âm và ở đó nó phóng điện tạo ra gali và anion  $\text{GaO}_2^-$ :



+ Ở cực âm thoát hidro và nó hoàn nguyên anion  $\text{GaO}_2^-$  và cation  $\text{GaO}^+$ .



Ga tạo thành trên bề mặt thủy ngân, sau đó khuyếch tán vào sâu tạo thành amangam (độ hoà tan của gali vào thủy ngân ở 30°C bằng 1,36%). Tốc độ lấy gali được xác định bởi tốc độ các ion chứa gali đi tới cực âm và tốc độ khuyếch tán gali vào thủy ngân.

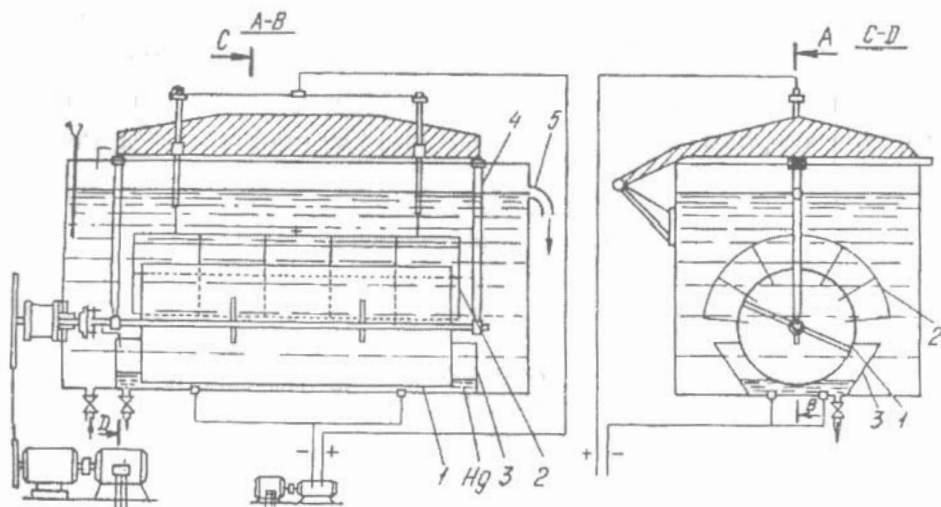
Quá trình được tăng cường khi khuấy dung dịch và thủy ngân. Điều này có thể thực hiện có hiệu quả trong bể điện phân có cực âm thủy ngân quay. Trên hình 4.2 giới thiệu sơ đồ bể điện phân kiểu này.

Cực âm có dạng trống quay làm bằng sắt, có một phần nhúng vào thủy ngân. Do vậy có một màng mỏng thủy ngân bọc lên bề mặt trống quay. Cực dương làm bằng lưới niken dạng bán trụ. Diện tích bề mặt cực dương chỉ bằng 1/20 diện tích bề mặt cực âm.

Quá trình điện phân cần tuân thủ nghiêm ngặt các chế độ: tốc độ khuấy dung dịch và thủy ngân (tốc độ chuyển động của cực âm trống quay); mật độ dòng điện; nhiệt độ; nồng độ gali trong thủy ngân.

Đối với dung dịch chứa 0,2 – 0,3 g/l Ga, chế độ điện phân hợp lý là: nhiệt độ 40 – 50°C; mật độ dòng điện cực âm 0,45 A/dm<sup>2</sup>. Hiệu suất dòng

điện trong trường hợp này là 2,7 – 2,8%. Tiêu hao điện năng khoảng 155 kwh/kg gali.



**Hình 4.2.** Sơ đồ bể điện phân thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye

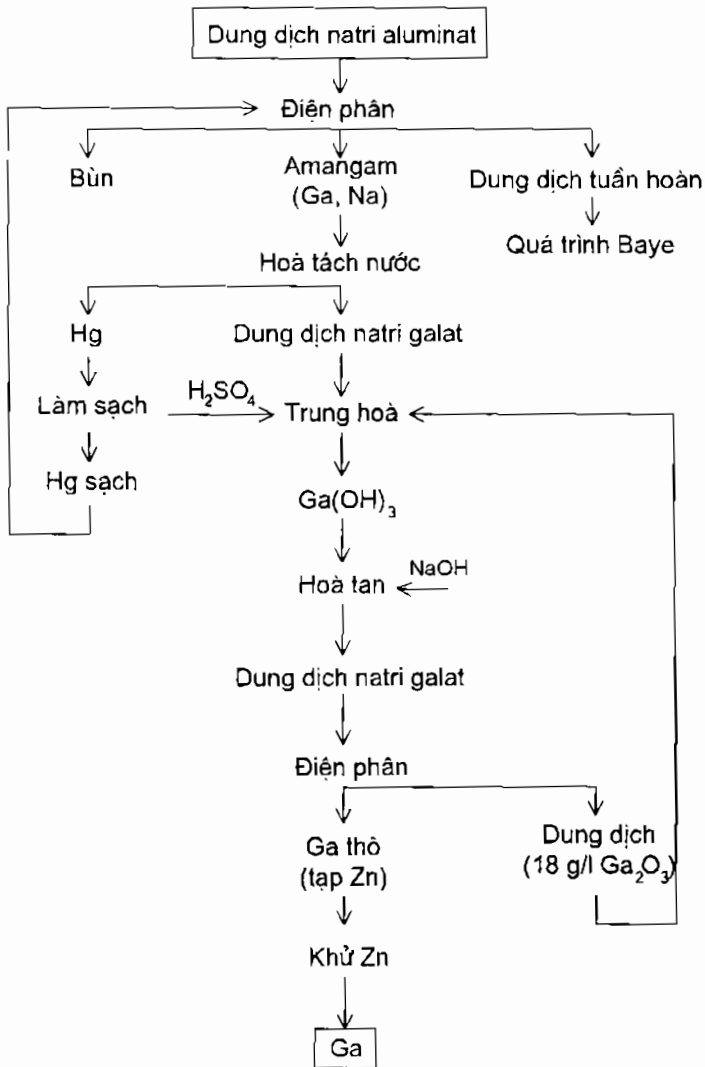
1. Cực âm trống quay; 2. Cực dương; 3. Bể chứa Hg;
4. Cơ cấu treo trục cực âm; 5. Ống tháo dung dịch tuần hoàn.

Điện phân tiến hành tới nồng độ gali trong thủy ngân đạt 0,3 – 0,4%. Trên cực âm thủy ngân còn thu được natri với nồng độ của nó trong thủy ngân 0,1 – 0,2%.

Trong dung dịch có thể chứa nhiều tạp chất (Mo, Zn, Pb, V, Ni, Fe, Mg, Ca...). Molipden và vanadi ở dạng natri molipdat và vanadat. Chúng bị hoàn nguyên bởi hidro thoát ra khi điện phân, tạo thành oxit hoá trị thấp ( $VO_2 \cdot nH_2O$ ,  $M_0O_2$ ), không tan hoà trong dung dịch kiềm và rơi vào bùn. Một phần kẽm đi vào thủy ngân cùng với gali. Sắt trong dung dịch ở dạng keo hidrat hoá trị 2 hoàn toàn đi vào thủy ngân.

Amangam 0,3 – 0,4% Ga được hoà tách bằng nước trong bình phản ứng làm bằng thép không gỉ khi nung tới  $100^{\circ}C$ . Natri là kim loại có tính điện âm lớn chuyển vào dung dịch trước tiên, tạo độ kiềm đủ để lấy ra gali vào dung dịch. Trong dung dịch kiềm sôi sắt tiết ra ở dạng hidrat và loại ra khi lọc. Dung dịch gali thu được chưa đạt nồng độ cần thiết, vì vậy

phải cho kết tủa ở dạng gali hidroxit bằng trung hoà bởi  $H_2SO_4$  tới  $pH = 6$ . Kết tủa hidroxit lại được hoà tan trong  $NaOH$  để thu được dung dịch natri galat chứa 60 – 80 g/l Ga. Từ dung dịch này thu được gali bằng điện phân. Gali thu được chứa nhiều kẽm. Tạp chất này được khử bằng cách cho bay hơi trong chân không ở  $800^{\circ}C$ . Với mục đích thu được gali sạch, đôi khi người ta xử lý dung dịch natri galat bằng cho tác dụng của  $H_2S$  trước khi điện phân để khử các tạp chất kim loại màu nặng (Cu, Pb, Ni).



**Hình 4.3.** Lưu trình công nghệ thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye.

Lưu trình công nghệ thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye được trình bày trên hình 4.3, chứng tỏ rằng quá trình điện phân thu gali trên cực âm thủy ngân không làm biến đổi thành phần dung dịch natri aluminat, và như vậy không làm ảnh hưởng đến việc sản xuất alumin theo phương pháp Baye.

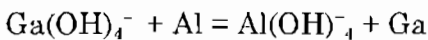
Phương pháp điện phân dùng cực âm thủy ngân dương nhiên có nhược điểm: thủy ngân độc hại và có khả năng làm bẩn dung dịch natri aluminat của chu trình Baye; độ hoà tan của gali trong thủy ngân bé nên việc xử lý amangan để thu gali đạt tới một lượng thủy ngân lớn. Các nhược điểm này làm cho người ta nghĩ đến việc thay thế phương pháp điện phân dùng cực âm thủy ngân bằng phương pháp ximăng hoá không có liên quan với thủy ngân.

– *Ximăng hoá bằng galam nhôm.*

Cũng tương tự như amangam, galam là dung dịch gali lỏng chứa kim loại. Trong trường hợp nhôm hoà tan trong gali lỏng, thu được galam tương ứng gọi là galam nhôm. Độ hoà tan của nhôm trong gali lỏng ở 30, 45 và 65°C lần lượt bằng 0,62, 0,9 và 1,28%. Người ta thu galam nhôm bằng cách khuấy nhôm hạt vào gali lỏng dưới lớp natri aluminat.

Ximăng hoá gali bằng galam nhôm dựa trên sự khác nhau về thế điện cực của nhôm và gali trong dung dịch kiềm ( $\varphi_{Al/H_2AlO_4}^0 = -2,35$  V;  $\varphi_{Ga/H_2GaO_4}^0 = -1,22$  V).

Phản ứng xi măng hoá gali bằng nhôm có thể viết như sau:



Tuy thực chất là như vậy, nhưng nếu dùng nhôm ở dạng galam thay cho nhôm rắn thì sẽ tăng diện tích bề mặt catôt khi dùng lượng nhôm bé, nói một cách khác tăng năng suất quá trình ximăng hoá trong điều kiện giảm tiêu phí nhôm. Ngoài ra thay catôt nhôm bằng galam nhôm, điện thế thoát hidro chuyển về trị số âm, tạo điều kiện thuận lợi theo chiều hướng ưu tiên cho việc hoàn nguyên gali trên catôt của quá trình xi măng hoá.

Mức độ và tốc độ thu được gali cao nhất khi dùng galam chứa 0,5 – 1% Al.

Phản ứng xi măng hoá gali bằng galam nhôm có quan hệ bậc nhất giữa nồng độ gali trong dung dịch với thời gian, được thể hiện như sau:

$$\ln \frac{C}{C_0} = K\tau$$

Ở đây:  $C_0$  – nồng độ gali ban đầu

$C$  – nồng độ gali ở thời gian  $\tau$

$\tau$  – thời gian

$K$  – hằng số tốc độ

Phản ứng bậc nhất cùng với trị số năng lượng hoạt hoá bé ( $E = 2680$  kcal/mol), chứng tỏ quá trình xi măng hoá nằm trong vùng khuếch tán (việc chuyển ion galat tới bề mặt galam bị hạn chế). Bởi vậy tốc độ khuấy dung dịch có tác động đến tốc độ của quá trình xi măng hoá.

Điều kiện tối ưu của quá trình xi măng hoá gali: nồng độ nhôm trong galam 0,5 – 1% Al, nhiệt độ 40 – 45°C, tốc độ khuấy 760 vòng/phút. Trong những điều kiện đó từ dung dịch chứa, g/l: 0,11Ga, 50Al, 150 NaOH, trong thời gian 40 phút lấy ra được 99,2%Ga.

Ưu việt của phương pháp xi măng hoá gali bằng galam nhôm so với phương pháp điện phân dùng cực âm thuỷ ngân khá rõ. Tuy nhiên các chỉ số của quá trình xi măng hoá phụ thuộc nhiều vào hàm lượng của hàng loạt tạp chất. Như trường hợp tăng hàm lượng silic trong dung dịch natri aluminat từ 0,05 đến 1,5g/l làm giảm mức độ xi măng hoá 8% do hoàn nguyên một phần ion  $\text{SiO}_3^{2-}$  bởi galam thành Si.

Các ion vanadat  $\text{VO}_3^-$  cũng bị hoàn nguyên bởi galam nhôm tới oxit ngậm nước ít hoà tan  $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Quá trình này tiến hành với tốc độ vượt quá tốc độ hoàn nguyên  $\text{GaO}_2^-$  tới Ga. Cặn không tan  $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  sẽ bao phủ lên bề mặt galam làm gali bị phân tán và một phần nó chuyển vào bùn vanadi.

Cùng tương tự như vanadi, các hợp chất của crôm ảnh hưởng đến các chỉ số của quá trình xi măng hoá. Các tạp chất hữu cơ gây tạo bọt dung dịch, làm chậm khuếch tán của ion galat nên cũng làm giảm mức độ xi măng hoá.

Các chỉ số công nghệ của quá trình ximăng hoá gali bởi galam nhôm từ dung dịch natri aluminat của quá trình Baye chỉ đạt được trị số cao khi có điều kiện làm sạch các tạp chất silic và vanadi của dung dịch. Việc khử các tạp chất này hoàn toàn khỏi dung dịch có khả năng thực hiện được bằng phương pháp cho thêm vôi ( $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 \approx 1$ ) và khuấy mạnh dung dịch ở nhiệt độ  $85 - 90^\circ\text{C}$ . Cặn thu được gồm vanadat, silicat, fosfat và canxi asenat, cũng như một phần nhôm (20 – 25%) và 10% Ga. Từ dung dịch sạch (tới 20 g/l  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , < 0,1 g/l  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) được ximăng hóa bởi galam nhôm có thể thu được 65 – 70% gali hoặc lớn hơn, phụ thuộc vào các tạp chất khác nói chung và chất hữu cơ nói riêng.

Cặn vôi chứa các tạp chất vanadi, silic nói trên được đưa tới bộ phận xử lý bùn để thu hồi vanadi và dung dịch aluminat luân lưu.

#### **4.4. THU GALI TỪ HỢP KIM ANÔT CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN TINH LUYỆN NHÔM**

Tinh luyện nhôm được thực hiện bằng phương pháp điện phân ba lớp. Dung dịch điện phân là hỗn hợp 60%  $\text{BaCl}_2$ , 23%  $\text{AlF}_3$ , 17%  $\text{NaF}$  (mật độ 2,7), cực âm là nhôm lỏng sạch (mật độ 2,3). Do dung dịch điện phân có mật độ lớn hơn nhôm lỏng sạch nên trong bể điện phân, dung dịch nằm thành lớp ở dưới lớp nhôm lỏng cực âm. Chính vì vậy cực dương không thể chỉ là nhôm thô mà phải pha thêm 25% Cu để có mật độ khoảng 3,5, nặng hơn dung dịch điện phân, và đương nhiên cực dương là hợp kim lỏng, tạo thành lớp thứ ba nằm ở đáy bể điện phân. Việc pha thêm đồng làm giảm mạnh độ sạch của nhôm thô, nhưng không làm ảnh hưởng đến độ sạch của nhôm cực âm, vì đồng là kim loại có thế điện cực lớn hơn rất nhiều so với nhôm nên không bị hoà tan vào dung dịch trong quá trình điện phân và giữ lại 100% ở cực dương.

Trong quá trình điện phân, nhôm từ hợp kim anôt chuyển vào dung dịch và sau đó thu được ở cực âm. Các kim loại tạp, nói chung có thế điện cực lớn hơn nhiều so với nhôm như Cu, Ni, Si, Ga nằm lại ở cực dương.

Hợp kim anôt, sau khi tích tụ dần các tạp chất được lấy ra khỏi bể điện phân, chứa 50 – 60% Al, 30 – 35% Cu, 4 – 8% Fe, 1 – 3% Si và 0,1 – 0,3% Ga, được xem là nguồn nguyên liệu để thu gali.

Vì lượng nhôm đưa đi tinh luyện chiếm một phần không lớn trong tổng lượng nhôm sản xuất nên hợp kim anôt chỉ là nguồn nguyên liệu thứ yếu (so với dung dịch natri aluminat) để chế xuất gali.

Thu gali từ hợp kim anôt được thực hiện bằng một trong hai phương pháp: kiềm và axit.

#### • Phương pháp kiềm

Thực chất của phương pháp kiềm là cho hoà tách hợp kim anôt bằng dung dịch kiềm nóng. Khi đó nhôm và gali chuyển vào dung dịch, còn đồng, sắt nằm lại trong cặn. Dung dịch natri aluminat thu được sau hoà tách chứa gali được đưa đi thu hồi gali bằng các phương pháp như đã nêu ở phần trước (thu gali từ dung dịch natri aluminat của phương pháp Baye).

Nhược điểm của phương pháp kiềm là tốc độ phân hoá và mức độ chuyển gali vào dung dịch thấp (50 – 60%). Tuy nhiên có thể khắc phục được nhược điểm đó nếu như cho tiến hành oxi hoá hợp kim anôt trước khi hoà tách (thiếu ở nhiệt độ 650 – 700°C khoảng 5 – 10h). Với điều kiện này, mức độ chuyển gali vào dung dịch có thể đạt tới 95 – 97%.

#### • Phương pháp axit

Đối với phương pháp này, hợp kim anôt được hoà tách trong dung dịch axit  $H_2SO_4$  hoặc HCl. Gali, nhôm và sắt chuyển vào trong dung dịch, còn đồng và phần lớn silic nằm lại ở cặn. Tốt nhất là hoà tách điện hoá hợp kim anôt trong dung dịch axit sunfuric. Để thực hiện phương pháp này, hợp kim anôt được đúc thành cực dương, còn cực âm làm bằng lá đồng. Điện phân tiến hành với mật độ dòng điện cực dương 0,1 – 0,07A/cm<sup>2</sup>, điện áp bề 2,2V, nhiệt độ 70°C. Trên cực âm kết tủa đồng, còn nhôm, gali và sắt nằm lại trong dung dịch.

Từ dung dịch thu được có thể lấy ra gali bằng chiết ly.

Phương pháp này dựa trên cơ sở gali dễ dàng được chiết ly (khi có độ axit hợp lý) bởi ête, xêton và rượu ở dạng phức  $HGaCl_4$  từ dung dịch clorua hoặc dung dịch sunfat có chứa ion clo.



Sự khác biệt rất lớn về hệ số phân bố của gali và nhôm giữa dung môi chiết ly và dung dịch cho phép chọn lọc lấy ra gali từ dung dịch chứa nhôm (bảng 4.1).

**Bảng 4.1. Hệ số phân bố D của gali và nhôm**

(Dung dịch: 81,6mg/lGa, 9,85g/lAl; V hữu cơ: V nước = 1 : 1)

Chất chiết ly	$D_{Ga}$			$D_{Al}$			
	Nồng độ HCl, N						
	4,7	5,7	6,6	5,0	5,94	6,84	8,68
Butin axêtat	64	300	>300	$1.10^{-4}$	$2.6.10^{-4}$	$1,1.10^{-4}$	$2,9.10^{-4}$
Amin axêtat	20	110	140	$2,7.10^{-4}$	$1,4.10^{-4}$	$0,9.10^{-4}$	$3,4.10^{-4}$
Êtin benzôat	0,95	17	110	$\leq 1,6.10^{-3}$	$\leq 1,6.10^{-3}$	$1,6.10^{-3}$	–
Rượu izôamin	18	160	230	–	–	–	–

Trong quá trình chiết ly gali từ dung dịch clorua, hệ số phân bố đạt tới giá trị cực đại ở nồng độ HCl 6 – 7.2N, và khi đó tất cả gali ở dạng phức  $HGaCl_4$ . Khi nồng độ axit thấp, hệ số phân bố có trị số bé, vì vậy cho phép giải chiết ly gali khỏi pha hữu cơ bằng nước hoặc dung dịch axit yếu. Với điều kiện chiết ly gali tối ưu các chất Al, Cr, Mn, Cu(II), V, Fe (II) không bị chiết ly. Riêng ion Fe(III) bị chiết ly tương tự như gali. Vì vậy người ta phải hoàn nguyên Fe(III) về Fe(II) bằng phôi sắt. Các hợp chất clorua của thiếc và molipden cũng bị chiết ly. Có thể lấy ra molipden từ dung dịch chiết ly axit yếu bằng  $H_2S$  ở dạng trisunfit, còn thiếc – cũng bằng tác nhân hoá học đó từ dung dịch chiết ly axit mạnh.

Đối với quá trình chiết ly gali từ dung dịch sunfat, người ta phải cho thêm vào dung dịch một lượng NaCl đủ để tạo thành phức  $HGaCl_4$ . Để lấy ra gali từ dung dịch sunfat, thu được khi hoà tan hợp kim anôt trong  $H_2SO_4$  7.N, cần thực hiện chiết ly với việc dùng chất chiết ly butin axetat  $CH_3 - COOC_4H_9$ . Với dung dịch 6,6g/l Al; 0,47g/l Ga và nồng độ  $H_2SO_4$  6–7N, mức độ chiết ly cao bởi butin axêtat đạt được khi nồng độ ion  $Cl^-$  100g/l (cho thêm NaCl vào dung dịch). Quá trình giải chiết ly được tiến hành bởi nước và thu được dung dịch chứa 10 g/lGa. Từ dung dịch này gali được lấy ra bằng phương pháp điện phân.

## 4.5. TINH LUYỆN GALI

Gali kỹ thuật thu được bằng các nguồn nguyên liệu nêu trên chứa 0,1 – 3% tạp chất, phụ thuộc vào hàm lượng của chúng trong dung dịch điện phân ban đầu. độ ăn mòn của vật liệu làm bể điện phân và điện cực. Ngoài các tạp chất kim loại hoà tan vào gali, một phần trong chúng chứa trong gali ở dạng phân tán không hoà tan, đặc biệt là sắt. Ngoài ra trên bề mặt gali thường có màng oxit của một số kim loại.

Gali thu được sau điện phân cần phải được xử lý bằng nước nóng để loại bỏ dung dịch lẫn vào và lọc qua lớp lọc thuỷ tinh có lỗ hoặc grafit để tách các tạp chất lẫn cơ học.

Sau khi rửa và lọc thu được gali kỹ thuật 98 – 99,9% Ga. Để thu được gali độ sạch cao dùng trong việc tổng hợp chất bán dẫn GaP, GaAs cần phải sử dụng kết hợp nhiều phương pháp tinh luyện gali kỹ thuật: xử lý axit – kiềm, luyện chân không, điện phân tinh luyện, và cuối cùng để thu được gali siêu sạch thường dùng phương pháp luyện vùng.

### • Xử lý axit – kiềm

Phương pháp này dựa trên việc hoà tan chọn lọc các tạp chất trong dung dịch axit và kiềm, mà với chúng gali tác động chậm. Thí dụ, trong axit clohidric HCl, các tạp chất nhôm, mangan, kẽm hoà tan; trong axit nitric HNO<sub>3</sub> hoà tan các tạp chất sắt, đồng, niken; trong dung dịch kiềm hoà tan các tạp chất chì, kẽm.

Trong thực tế, cùng với các tạp chất khó tránh khỏi việc gali chuyển vào dung dịch, thường khoảng 8%.

### • Luyện chân không

Giữ gali trong chân không (khoảng  $10^{-1} - 10^{-5}$  mm Hg) ở nhiệt độ 650 – 800°C trong tigen thạch anh hoặc grafit độ sạch cao có thể khử được hàng loạt tạp chất: Hg, Cd, Zn, kim loại kiềm, Mg, Ca, Cu, Pb, Ag, Fe.

### • Điện phân tinh luyện

Điện phân tinh luyện gali được thực hiện trong dung dịch kiềm và cả dung dịch axit.

Hãy xét trị số thế điện cực tiêu chuẩn của các kim loại trong dung dịch kiềm,  $\phi^0$ , V:

Au/Au <sup>3+</sup> .....	+ 0,500	Tl/Tl <sup>+</sup> .....	- 0,336
2Ag/2Ag <sup>+</sup> .....	+ 0,334	Tl/Tl <sup>3+</sup> .....	- 0,877
Hg/Hg <sup>2+</sup> .....	+ 0,098	As/As <sup>3+</sup> .....	- 0,680
2Hg/2Hg <sup>+</sup> .....	+ 0,123	In/In <sup>3+</sup> .....	- 1,000
Cu/Cu <sup>2+</sup> .....	+ 0,224	Zn/Zn <sup>2+</sup> .....	- 1,216
Pb/Pb <sup>2+</sup> .....	- 0,540	Ga/Ga <sup>2+</sup> .....	- 1,22
Sn/Sn <sup>2+</sup> .....	- 0,79		

Từ đó nhận thấy rằng, trong dung dịch kiềm có nhiều kim loại (Cu, Pb, Hg, Sn, Tl, As...) có thế điện cực lớn hơn gali. Khi hoà tan cực dương gali, các tạp chất vừa nêu nằm lại ở cực dương.

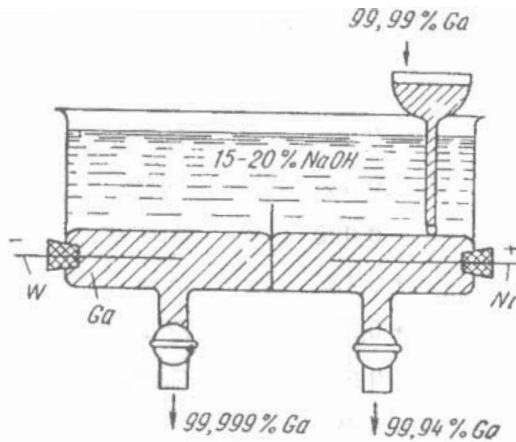
Các tạp chất có thế điện cực bé hơn gali (Be, B, Al, Mn, Na, Ca, Mg...) chuyển vào dung dịch và nằm lại ở đó, trong khi gali phóng điện lấy ra được ở cực âm.

Làm sạch bổ sung gali được thực hiện bằng cực dương hoà tan trong dung dịch axit. Trong dung dịch này thế điện cực tiêu chuẩn của gali bằng  $-0,52V$ . Khi điện phân, các tạp chất có thế điện cực bé hơn gali đều chuyển vào dung dịch (Zn, Al, Mn, Ca, Mg...).

Mức độ làm sạch gali khi điện phân tinh luyện phụ thuộc nhiều vào độ sạch của tác nhân hoá học – kiềm, axit. Người ta đề nghị dùng kiềm (NaOH, KOH) cực sạch (loại “sạch hoá học” không được dùng).

Trên hình 4.4 trình bày sơ đồ bể điện phân tinh luyện gali. Bể có tiết diện hình tròn hoặc chữ nhật làm từ thuỷ tinh hữu cơ. Ở phần đáy của bể có màng ngăn để phân chia không gian anốt và catốt. Gali cần tinh luyện được cho vào vùng anốt với tốc độ bằng tốc độ gali thu được ở cực âm.

Tinh luyện điện phân trong dung dịch kiềm thực hiện ở nồng độ kiềm 15 – 20% ở nhiệt độ 50 – 55°C. Mật độ dòng điện cực âm và cực dương 0,3A/cm<sup>2</sup>. Điện cực tiếp điện với catốt có thể dùng thỏi vonfram, nối với anốt – thanh niken.



Hình 4.4. Sơ đồ bể điện phân tinh luyện gali

Khi tinh luyện điện phân cực dương hoà tan trong dung dịch axit, dùng platin làm điện cực tiếp điện. Dung dịch điện phân HCl 3 – 4N. Mật độ dòng điện 20 mA/cm<sup>2</sup>. Quá trình tinh luyện cực dương hoà tan kết thúc khi thấy xuất hiện gali trong dung dịch điện phân.

Nếu bảo đảm được các tác nhân hoá học có độ sạch cao và không gây bẩn gali bởi vật liệu làm bể điện phân và điện cực thì bằng phương pháp điện phân tinh luyện trong dung dịch kiềm có thể thu được gali siêu sạch 99,999% Ga từ gali sạch 99,99% Ga.

Để thu được gali có độ sạch cao hơn 99,999% Ga, thuận lợi cho việc tổng hợp chất bán dẫn, cần phải tiếp tục làm sạch bằng phương pháp vật lý tinh thể và các phương pháp tinh luyện đặc biệt khác.

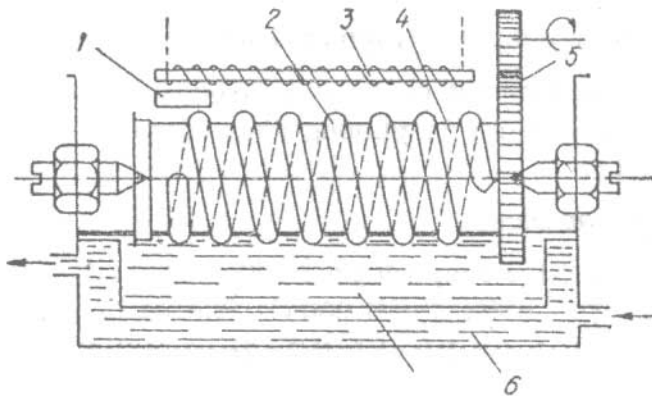
#### • Luyện vùng và kéo đơn tinh.

Luyện vùng làm sạch kim loại nói chung cũng như gali nói riêng dựa vào sự phân bố khác nhau của các tạp chất và kim loại cơ bản trong pha rắn và pha lỏng.

Luyện vùng gali thực hiện ở độ chân không cao hoặc trong ống kín điện dây gali. Vật liệu làm ống bằng policlovinyn. Gali lỏng rất khó kết tinh vì có xu hướng cần phải quá nguội. Vì vậy cần phải làm nguội cưỡng bức.

Khi luyện vùng trong chân không mà gali chứa trong thuyền đặt nằm ngang, người ta làm nguội phần giữa hai vùng cạnh nhau bằng bộ phận làm nguội hình xoắn.

Trường hợp luyện vùng theo phương án cho điện dây gali trong ống policlovinyn, người ta dùng thiết bị trống quay có bọc bởi ống xoắn policlovinyn điển dây gali (hình 4.5). Một phần trống nhúng vào trong nước. Số vòng quay của trống có thể điều chỉnh từ 1/8 đến 1 vòng /h, tương ứng với tốc độ chuyển dịch vùng 1,3 – 10 cm/h. Vùng nóng chảy được tạo nên nhờ bộ phận nung đặt phía trên trống quay. Bộ phận làm nguội là áo nước chảy liên tục, ở phía dưới. Ở phần cuối ngược với chiều chuyển dịch của vùng có lá chắn bằng nhôm có khả năng làm đông đặc nhanh gali.



Hình 4.5. Thiết bị luyện vùng gali

1. Tấm chắn; 2. Ống xoắn policlovinyn; 3. Bộ phận nung;
4. Trống quay; 5. Bánh răng; 6. Áo nước làm nguội.

Với đường kính ống 5mm, chiều dài 100cm và tốc độ chuyển dịch vùng 2 – 4cm/h có thể thu được gali siêu sạch 99,9999% Ga từ gali ban đầu 99,999% Ga, với hiệu suất kim loại tinh luyện 50%.

Trên cơ sở trị số trung bình của hệ số phân bố có hiệu quả của các tạp chất trong gali: Ag 0,009; Sn 0,01; In 0,016; Cu 0,1; Zn 0,17; Fe 0,3 bảo đảm có khả năng làm sạch cao bằng phương pháp luyện vùng để thu được gali siêu sạch 99,9999% Ga như vừa nêu ở trên.

Hệ số phân bố các tạp chất Tl, Ti, Mg, Al trong gali gần với 1 nên không thể làm sạch các tạp chất đó bằng luyện vùng. Tuy nhiên chúng đã được khử hoàn toàn trong quá trình điện phân tinh luyện trước đó.

Đơn tinh thể gali thu được bằng phương pháp kéo đơn tinh. Điều đặc biệt ở đây là cần thiết phải làm nguội đơn tinh thể vì nhiệt độ chảy của gali rất thấp. Người ta thường làm nguội cái kẹp giữ mầm. Trong cái kẹp có bộ phận vi làm nguội, nhiệt độ của nó được điều khiển trong quá trình kéo đơn tinh sao cho giữ được gradien nhiệt độ giữa mầm và gali lỏng không đổi.

Kéo đơn tinh gali tiến hành trong chân không ở trong bình ổn nhiệt với gali lỏng có nhiệt độ 32 – 38°C. Khi nhiệt độ mầm 7 – 10°C tốc độ kéo 10 – 25mm/h.

Trong quá trình kéo đơn tinh có thể làm sạch bổ sung gali khỏi các tạp chất.

#### • Các phương pháp tinh luyện siêu sạch khác

Trong số các phương pháp tinh luyện siêu sạch khác có hai phương pháp đáng chú ý là phương pháp clorua và phương pháp clorua hoá trị thấp.

##### – Phương pháp clorua

Gali lỏng được tác động với clo ở 160 – 190°C để thu được  $\text{GaCl}_3$  (nhiệt độ chảy 78°C; nhiệt độ sôi 200°C). Sau đó tiến hành làm sạch bằng chưng cất và tinh cất. Tốt nhất là luyện vùng  $\text{GaCl}_3$ .

Hệ số phân bố có hiệu quả của các tạp chất trong  $\text{GaCl}_3$  (Zn, Fe, Mn, Na, Cu, Ni, Mg) khi hàm lượng của chúng trong  $\text{GaCl}_3$  từ  $4 \cdot 10^{-3}$  đến  $10^{-6}$  có trị số 0,02 – 0,5, vì vậy thuận lợi cho việc tinh luyện siêu sạch bằng luyện vùng.

Quá trình luyện vùng  $\text{GaCl}_3$  thực hiện trong điều kiện môi trường thiết bị tuyệt đối không có oxi, hơi nước và chất hữu cơ vì  $\text{GaCl}_3$  phản ứng mạnh với chúng. Như vậy luyện vùng  $\text{GaCl}_3$  phức tạp hơn so với luyện vùng gali kim loại. Tuy nhiên hệ số phân bố của nhiều tạp chất đối với  $\text{GaCl}_3$  bé hơn so với gali kim loại nên có khả năng đạt độ siêu sạch cao. Cũng giống như luyện vùng Ga, luyện vùng  $\text{GaCl}_3$  không có khả năng làm sạch nhôm.

Từ  $\text{GaCl}_3$  siêu sạch có thể thu được gali kim loại bằng điện phân. Người ta hoà tan  $\text{GaCl}_3$  này trong nước siêu sạch để thu được dung dịch. Trong quá trình điện phân, gali thu được trên cực âm gali lỏng, được tiếp điện bởi điện cực platin. Cực dương làm từ grafit sạch hoặc platin. Gali kim loại thu được có độ sạch 99,9999% Ga, đáp ứng yêu cầu kỹ thuật bán dẫn.

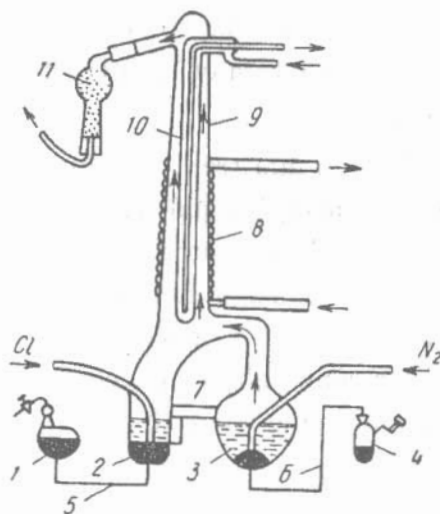
– Phương pháp clorua hoá trị thấp

Phương pháp này dựa trên phản ứng thuận nghịch giữa gali clorua hoá trị 3 và hoá trị 1, 2:



Ở nhiệt độ  $200^\circ\text{C}$  phản ứng chuyển dịch sang phải, nhưng ở  $300 - 350^\circ\text{C}$  lại theo chiều ngược, phân hoá gali clorua hoá trị thấp và cho trở lại  $\text{GaCl}_3$ .

Quá trình tinh luyện thực hiện trong thiết bị làm việc liên tục, chế tạo từ vật liệu thạch anh (hình 4.6). Gali ban đầu từ bình 1 được đưa sang bình 2, trong đó cho clo sục qua gali ở nhiệt độ  $200^\circ\text{C}$ .  $\text{GaCl}_3$  tạo thành được hoàn nguyên bởi Ga tới clorua hoá trị thấp. Chất này theo ống 7 chuyển sang bình 3, ở đó giữ nhiệt độ  $300 - 350^\circ\text{C}$  có khí trơ, thí dụ nitơ, thổi vào. Trong bình 3 clorua hoá trị thấp bị phân hoá.



Hình 4.6. Sơ đồ thiết bị tinh luyện gali bằng phương pháp clorua hoá trị thấp.

Gali siêu sạch tạo thành tập trung ở đáy của bình 3 và chảy vào bình gom 4. Hơi GaCl<sub>3</sub> bị cuốn theo dòng khí nitơ vào bộ phận làm nguội 9, rồi ngưng tụ chảy xuống bình 2, còn khí nitơ thoát ra qua bộ phận sấy 11.

Phương pháp này có khả năng dùng để thu được gali siêu sạch phục vụ cho kỹ thuật tổng hợp chất bán dẫn.

**• Sơ đồ thu gali siêu sạch**

Gali siêu sạch dùng để tổng hợp chất bán dẫn cần phải thoả mãn yêu cầu về hàm lượng tạp chất, %:

Al, Mg, Pb, Se			
S, Te, Zn.....	≤ 5.10 <sup>-5</sup>	Bi, Cd, Mn.....	1.10 <sup>-6</sup>
Ni, P.....	≤ 2.10 <sup>-5</sup>	Fe.....	1.10 <sup>-4</sup>
Cr.....	3.10 <sup>-6</sup>	Sn.....	2.10 <sup>-4</sup>
Cu.....	4.10 <sup>-6</sup>	Si.....	5.10 <sup>-4</sup>

Kim loại gali có chất lượng như thế này có thể thu được bằng cách kết hợp các phương pháp tinh luyện đã nêu trên.

Sơ đồ tinh luyện được dùng phổ biến là sau khi làm sạch sơ bộ (lọc, xử lý axit – kiềm, luyện chân không) được điện phân tinh luyện, rồi tiếp đó làm sạch bằng phương pháp kết tinh phân đoạn (luyện vùng, kéo đơn tinh). Với sơ đồ này, quá trình làm sạch trực tiếp tác động lên gali kim loại.

Sơ đồ ít phổ biến hơn dựa trên việc thu gali siêu sạch thông qua gali clorua siêu sạch. Nó bao gồm quá trình clorua hoá gali kim loại kỹ thuật, làm sạch gali clorua bằng chưng cất và tinh cất, và cuối cùng thu kim loại gali từ clorua của nó bằng điện phân. Làm sạch thông qua gali clorua cho phép thu được gali siêu sạch có độ tinh khiết cao hơn so với sơ đồ thứ nhất. Tuy nhiên công nghệ làm sạch thông qua gali clorua phức tạp, vì vậy khả năng ứng dụng trong thực tế bị hạn chế trừ trường hợp quá cần thiết.



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. И. Н. Масленикий, Л. В. Гучаев. Металлургия благородных металлов. Москва, “Металлургия”, 1972.
2. М. А. Меретуков, А. М. Орлов. Металлургия благородных металлов. Москва, “Металлургия”, 1991.
3. M. Fargeon. Technologie des métaux précieux. Masson – Paris – Milan – Barcelone – Bonn, 1992.
4. A. E. Torma and I. H. Gundiler. Precious and rare metal technologies. Elsevier – Amsterdam – Oxford – New-York – Tokyo, 1989.
5. А. Н. Зеликман. Г. А. Меерсон. Металлургия редких металлов. Москва, “Металлургия”, 1973.
6. А. Н. Зеликман. Металлургия редких металлов. Москва “Металлургия”, 1980.
7. А. И. Лайнер. Производство глинозёма. Москва, “Металлургия”, 1961.
8. И. А. Строицкий. В. А. Железнов. Металлургия алюминия Москва, “Металлургия”, 1977.
9. Б. Г. Коршунов. Тугоплавкие и редкоземельные металлы. Москва, “Металлургия”, 1981.
10. Đinh Phạm Thái, Nguyễn Văn Khánh Hà. Luyện và tái chế vàng. NXB Khoa học và Kỹ thuật, 2003.

# LUYỆN KIM LOẠI QUÝ HIẾM

-----

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI

Số 1 – Đại Cồ Việt – Hà Nội

ĐT: 04. 8684569; Fax: 04. 8684570

*Chịu trách nhiệm xuất bản:*

*Giám đốc:* LÊ CỘNG HOÀ

*Tổng biên tập:* TÔNG ĐÌNH QUỲ

*Biên tập:* NGUYỄN THỊ LIỄU

VŨ THU THUY

*Chế bản và trình bày bìa:* TRẦN THỊ PHƯƠNG

---

In 800 cuốn khổ 16 x 24 cm, tại Trung tâm in tranh tuyên truyền cổ động.  
Giấy phép xuất bản số: 402 – 2006/ CXB/ 01-36/ BKHN cấp ngày 22 tháng 5 năm 2006.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2006.

T1 19 luyện kim loại quý



1 007071 100515

34.000 VNĐ

5.008M6

Giá: 34.000 đ