

MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG HÓA LÝ CỦA PHẾ THẢI BÙN ĐỎ Ở NHÀ MÁY SẢN XUẤT ALUMINA TÂN RAI, TỈNH LÂM ĐỒNG, VIỆT NAM

Trần Ngọc Tuyền*, Nguyễn Đức Vũ Quyên, Đặng Xuân Tín, Bùi Thị Hoàng Diễm

Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế, 77 Nguyễn Huệ, Thành phố Huế

Tóm tắt: Bài báo trình bày một số đặc trưng hóa lý gồm thành phần hóa học, thành phần pha tinh thể, phân bố cấp hạt, hình thái và kích thước hạt, các quá trình hóa lý xảy ra khi nung, các nhóm chức đặc trưng của phế thải bùn đỏ ở nhà máy sản xuất alumina Tân Rai, tinh Lâm Đồng, Việt Nam. Các đặc trưng của bùn đỏ được xác định bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD), huỳnh quang tia X (XRF), tán xạ laser, phân tích nhiệt (TG–DSC), hiển vi điện tử quét (SEM), hiển vi điện tử truyền qua (TEM), phổ hồng ngoại (FT–IR). Kết quả cho thấy thành phần pha tinh thể của bùn đỏ chủ yếu là hematite (Fe2O₃), goethite (FeO(OH)), và gibbsite (Al(OH)₃). Hàm lượng các oxit Fe2O₃ (46,7 %), Al₂O₃ (19,1 %), Na₂O (4,4 %), TiO₂ (5,9 %) khá cao. Bùn đỏ có môi trường kiềm mạnh (pH > 11), cấp hạt nhỏ, có khả năng gây ô nhiễm môi trường nước và không khí.

Từ khóa: phế thải bùn đỏ ở nhà máy alumin Tân Rai, đặc trưng hóa lý của bùn đỏ, nhôm oxit

1 Mở đầu

Bùn đỏ là phế thải của ngành công nghiệp sản xuất nhôm oxit từ quặng bauxite theo quy trình Bayer. Hiện nay, trên thế giới lượng bùn đỏ thải ra lên tới 50 đến 80 triệu tấn mỗi năm, tuỳ thuộc vào chất lượng quặng và quy trình công nghệ sản xuất [13, 15]. Hầu hết lượng bùn đỏ thải ra chủ yếu được lưu giữ trong các hồ chứa tự nhiên hoặc nhân tạo. Thành phần của bùn đỏ chủ yếu là các hợp chất của sắt, nhôm, silic, titan, kiềm, kiềm thổ, đất hiếm... và lượng vết các nguyên tố phóng xạ [7]. Đặc biệt, bùn đỏ thường có pH rất cao, dao động trong khoảng 10,5–13, nên việc lưu giữ phế thải này ở các hồ chứa trong thời gian dài luôn tiềm ẩn nhiều nguy cơ gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt là nguồn nước và đe dọa môi trường sinh thái xung quanh. Do vậy, việc nghiên cứu sử dụng phế thải bùn đỏ để tạo ra các sản phẩm phục vụ đời sống dân sinh, đồng thời giảm thiểu tác hại của nó đến môi trường là vấn đề được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm.

Việt Nam là nước có trữ lượng quặng bauxite thuộc vào loại lớn trên thế giới, ước tính khoảng 5,5 tỷ tấn, chủ yếu tập trung ở khu vực Tây Nguyên. Đặc biệt, ở tinh Đăk Nông, trữ lượng quặng bauxite lên tới 3,4 tỷ tấn [1]. Hiện nay, dự án khai thác và chế biến quặng bauxite Tân Rai (Lâm Đồng) và Nhân Cơ (Đăk Nông) đang được triển khai. Báo cáo đánh giá tác động

^{*} Liên hệ: trntuyen@gmail.com

Nhận bài: 18–3–2017; Hoàn thành phản biện: 21–7–2017; Ngày nhận đăng: 7–9–2017

môi trường cho thấy dự án Nhân Cơ có công suất 600 nghìn tấn alumina/năm sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô khoảng gần 570 nghìn tấn/năm, cộng với dung dịch bám theo bùn đỏ là khoảng 610 nghìn tấn/năm; dự án Tân Rai theo tính toán sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô khoảng 637 nghìn tấn/năm và dung dịch bám theo bùn đỏ ước tính là gần 688 nghìn tấn/năm. Hằng năm, hai nhà máy sản xuất alumina ở Tây Nguyên thải ra lượng bùn đỏ khô khoảng 1,2 triệu tấn. Như vậy, cần phải có những hồ chứa bùn đỏ có dung tích rất lớn ở khu vực Tây Nguyên, nếu đập hồ chứa bị vỡ, lượng bùn đỏ sẽ chảy ra khắp nơi gây ô nhiễm môi trường nước và đe dọa môi trường sinh thái xung quanh. Do vậy, sự an toàn của các hồ chứa phế thải bùn đỏ này cũng như ảnh hưởng lâu dài của nó đến môi trường, nguồn nước, hệ sinh thái của khu vực xung quanh đang nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học và người dân.

Trong bài báo này, một số đặc trưng hóa lý của phế thải bùn đỏ ở nhà máy sản xuất alumina Tân Rai, Lâm Đồng gồm thành phần hóa học, thành phần pha tinh thể, hình thái và cấp hạt, các quá trình biến đổi hóa lý xảy ra khi nung đã được nghiên cứu nhằm đánh giá mức độ độc hại, khả năng gây ô nhiễm môi trường, đồng thời cung cấp cơ sở khoa học cho các nghiên cứu ứng dụng bùn đỏ trong các lĩnh vực khác nhau.

2 Phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu bùn đỏ được lấy từ hồ chứa chất thải của nhà máy sản xuất alumina Tân Rai thuộc Công ty trách nhiệm hữu hạn một thành viên nhôm Lâm Đồng. Mẫu bùn đỏ được phơi khô tự nhiên, sấy khô đến khối lượng không đổi ở 100 °C và nghiền mịn bằng máy nghiền bi trục ngang với bi nghiền bằng thép, tỷ lệ bi/bùn đỏ = 1/5 (theo khối lượng), thời gian nghiền khoảng 30 phút.

Thành phần hóa học của bùn đỏ được xác định bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF), mẫu được đo trên thiết bị Advant'dX AA 2173 (Hãng Thermo Scientific). Sự phân bố thành phần cấp hạt của bùn đỏ được xác định bằng phương pháp tán xạ laser trên thiết bị LA– 950V2 (hãng Horiba). Các quá trình hóa lý xảy ra khi nung bùn đỏ được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt TG–DSC trên thiết bị Labsys TG/DSC Setaram (Pháp) từ nhiệt độ phòng đến 800 °C. Thành phần pha tinh thể của mẫu bùn đỏ được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD). Mẫu được phân tích trên thiết bị Brucker D8 Advance (Đức), ống phát tia X với anod bằng Cu có bước sóng λ (Cu–K α) = 1,5406 Å. Hình thái và kích thước hạt của bùn đỏ được quan sát bằng các phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị Jeol JSM 5410LV (Japan) và hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị Jeol JEM–1010 (Japan). Phổ hồng ngoại FT–IR của bùn đỏ được phân tích trên thiết bị IR Prestige–21 (Shimadzu, Japan).

3 Kết quả và thảo luận

Thành phần hóa học của bùn đỏ được trình bày ở Bảng 1. Từ kết quả thu được, có thể nhận thấy hàm lượng Fe₂O₃ trong bùn đỏ khá lớn (đạt 46,7 %); với hàm lượng này, có thể sử dụng bùn đỏ Tân Rai làm nguyên liệu để sản xuất sắt xốp [10, 13]. Hàm lượng Al₂O₃ trong bùn đỏ tương đối cao (đạt 19,1 %), chứng tỏ khi sản xuất alumina, quá trình hòa tan quặng bauxite trong môi trường kiềm theo quy trình Bayer xảy ra chưa hoàn toàn. Khi sử dụng phế thải bùn đỏ để sản xuất gạch không nung, lượng Al₂O₃ này sẽ tham gia vào phản ứng geopolymer với SiO₂ trong tro bay, tro trấu [4–6, 9, 10]. Trong sản xuất gạch nung, các cấu tử Al₂O₃ và SiO₂ trong bùn đỏ và đất sét sẽ tham gia phản ứng tạo pha mullite (3Al₂O₃.2SiO₂) khi nung thiêu kết [8]. Hàm lượng Na₂O trong bùn đỏ cũng khá lớn (4,4 %) do trong bùn đỏ vẫn còn lẫn một lượng kiềm dư chưa phản ứng hết khi hòa tan quặng bauxite theo quy trình Bayer. Ngoài ra, trong thành phần bùn đỏ có một lượng đáng kể TiO₂, SiO₂, CaO và một số chất bay hơi như F₂, SO₃, v.v...

STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
1	Fe ₂ O ₃	$46,71 \pm 0,25$
2	Al ₂ O ₃	19,10 ± 0,20
3	TiO ₂	$5,93 \pm 0,12$
4	Na2O	$4,41 \pm 0,10$
5	SiO ₂	$4,27 \pm 0,10$
6	CaO	1,75 ± 0,07
7	F	$0,604 \pm 0,052$
8	P2O5	0,251 ± 0,013
9	SO ₃	0,211 ± 0,11
10	Cr ₂ O ₃	$0,166 \pm 0,008$
11	ZnO	$0,125 \pm 0,006$
12	12 V ₂ O ₅ 0,1	
13	ZrO ₂	$0,0752 \pm 0,0038$
14	MnO	$0,0679 \pm 0,0034$
15	BaO	$0,0083 \pm 0,0024$
16	MKN	16,01 ± 0,15

Bảng 1. Thành phần hóa học của bùn đỏ

Bảng 2 trình bày giá trị pH của bùn đỏ trong nước cất (pH_{H₂O) và trong dung dịch KCl (pH_{KCl}). Kết quả cho thấy bùn đỏ có giá trị pH rất cao (pH > 11), vượt xa so với TCVN 7377–2004 đối với đất trồng, do đó nó có thể tàn phá hệ sinh thái, gây ô nhiễm môi trường, đặc biệt đối với nước ngầm. Kết quả này tương đồng với công bố của Hai và cộng sự [7].}

STT	Thông số	Giá trị	TCVN7377–2004 (đối với đất trồng trọt)
1	рН ₁₂ 0	11,35	4,4–6,87
2	рНксі	11,18	3,73–5,82

Bảng 2. Giá trị pH của bùn đỏ

Giản đồ phân bố thành phần cấp hạt của bùn đỏ được trình bày ở Hình 1. Kết quả cho thấy kích thước hạt bùn đỏ dao động trong một khoảng khá rộng từ 0,1 μ m đến 3,9 μ m, trong đó 50 % khối lượng bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ hơn 0,78 μ m. Điều này chứng tỏ bùn đỏ có kích thước hạt khá nhỏ, diện tích bề mặt riêng sẽ lớn. Vì thế, bùn đỏ rất khó sa lắng, khả năng hút nước cao, và việc loại bỏ lượng kiềm dư gặp nhiều khó khăn. Mặt khác, sau khi khô, bùn đỏ dễ phát tán bụi vào không khí, gây ô nhiễm môi trường.



Hình 1. Giản đồ phân bố thành phần cấp hạt của bùn đỏ

Thành phần pha tinh thể của bùn đỏ chủ yếu là hematite (Fe₂O₃), goethite (FeO(OH)), và gibbsite (Al(OH)₃) (Hình 2). Điều này phù hợp với kết quả phân tích thành phần hóa học của bùn đỏ. Các pic nhiễu xạ đặc trưng của các khoáng này có cường độ không cao, chứng tỏ mức

độ tinh thể hóa của chúng thấp, trong thành phần của bùn đỏ có pha vô định hình hoặc vi tinh thể.



Hình 2. Giản đồ XRD của bùn đỏ

Hạt bùn đỏ có dạng hình cầu, khá đồng đều, kích thước hạt khá nhỏ, dao động từ 50 nm đến 100 nm (Hình 3A). Các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau thành từng mảng lớn có kích thước 0,5–1,0 μ m (Hình 3B). Kết quả này khá phù hợp với việc phân tích phân bố thành phần cấp hạt theo phương pháp tán xạ laser.



Hình 3. Ảnh SEM (A) và ảnh TEM (B) của bùn đỏ

Giản đồ phân tích nhiệt TG–DSC của bùn đỏ (Hình 4) cho thấy khi nhiệt độ nung đạt 92 °C, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất ứng với lượng mất khi nung tương ứng khoảng 3,3 %. Đây là quá trình mất nước vật lý hấp phụ trong bùn đỏ. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung tới 246 °C, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ hai ứng với quá trình phân hủy khoáng gibbsite tạo thành boehmite (γ –AlO(OH)) [2, 3] theo phản ứng (3.1)

$$Al(OH)_3 \rightarrow \gamma - AlO(OH) + H_2O$$
 (3.1)

Khi nhiệt độ nung đạt 327°C, trên đường DSC xuất hiện các hiệu ứng thu nhiệt thứ ba ứng với quá trình phân hủy khoáng goethite tạo thành hematite (α -FeO(OH)) [2] theo phản ứng (3.2):

$$2\alpha$$
-FeO(OH) \rightarrow Fe₂O₃ + H₂O (3.2)

Độ giảm khối lượng trên đường TG trong giai đoạn từ 246–327 °C lên tới 14 %, chứng tỏ gibbsite, hematite, geothite là các khoáng chính trong bùn đỏ. Khi nhiệt độ nung đạt 529 °C, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ tư với độ giảm khối lượng tương ứng khoảng 2,8 %; đây là hiệu ứng thu nhiệt của quá trình phân hủy boehmite [14] theo phản ứng (3.3)

$$2\gamma - AlO(OH) \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$$
 (3.3)

Như vậy, nhiệt độ nung để hoạt hóa bùn đỏ là khoảng 530 °C.



Hình 4. Giản đồ TGA-DSC của bùn đỏ



Hình 5. Phổ FT-IR của bùn đỏ

Giản đồ phổ hồng ngoại FT–IR của bùn đỏ (Hình 5) cho thấy các pic dao động co giãn trong vùng 3510–3400 cm⁻¹ và dao động uốn cong ở vùng 1640–1600 cm⁻¹ của nhóm –OH trong phân tử nước hấp phụ trong bùn đỏ. Các pic trong vùng 1018–1000 cm⁻¹ là dao động của nhóm chức Si–O trong các tứ diện SiO₄. Các pic trong vùng 810–790cm⁻¹ là dao động co giãn không đối xứng của nhóm chức Si–O–Si. Các pic tại 708 cm⁻¹ và 351 cm⁻¹ tương ứng là dao động co giãn của liên kết Al–O và Fe–O [11, 12]. Kết quả này phù hợp với việc phân tích thành phần pha của bùn đỏ.

4 Kết luận

Đã xác định thành phần hóa học của phế thải bùn đỏ ở nhà máy sản xuất alumina Tân Rai, Lâm Đồng. Hàm lượng Fe₂O₃ khá cao (46,7 %). Hàm lượng Al₂O₃ lên tới 19,1 %, chứng tỏ quá trình tách Al₂O₃ đạt hiệu suất chưa cao. Hàm lượng Na₂O trong bùn đỏ cao (4,4 %), môi trường kiềm mạnh (pH > 11). Do vậy, bùn đỏ có thể gây ô nhiễm nguồn nước, phá hủy hệ sinh thái. Mặt khác, bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ (khoảng 50 % khối lượng bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ hơn 0,78 µm), rất khó sa lắng, khả năng hút nước cao, có khả năng gây ô nhiễm không khí do sự phát tán bụi vào môi trường.

Thành phần pha tinh thể của phế thải bùn đỏ ở nhà máy sản xuất alunian Tân Rai, chủ yếu là hematite (Fe₂O₃), goethite (FeO(OH)) và gibbsite (Al(OH)₃); các khoáng này có mức độ tinh thể hóa thấp. Các khoáng gibssite, goethite phân hủy hoàn toàn tạo thành Al₂O₃ và Fe₂O₃ ở 529 °C. Do vậy, nhiệt độ nung hoạt hóa bùn đỏ khoảng 530 °C.

Lời cám ơn

Bài báo này được tài trợ kinh phí từ đề tài khoa học công nghệ cấp Bộ: "Nghiên cứu sản xuất gạch xây dựng từ phế thải bùn đỏ", mã số: B2016-DHH-09.

Tài liệu tham khảo

- Bộ Tài nguyên và Môi trường (2005), Nghiên cứu cơ sở khoa học và thực tiễn để xây dựng quy phạm phân cấp trữ lượng tài nguyên các mỏ bauxit Việt Nam, Văn phòng Hội đồng đánh giá trữ lượng khoáng sản, Hà Nội.
- 2. Atasoy A. (2005), An investigation on characterization and thermal analysis of the Aughinish red mud, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, pp. 357–361.
- Balek V., Subrt J., Rouquerol J., Llewellyn P., Zelenak V., Bountsewa I. M., Beckman I. N. and Gyoryova K. (2003), Emanation thermal analysis study of synthetic gibbsite, *Journal of Thermal Analysis* and Calorimetry, 71, pp. 773 – 782.
- Barbosa V. F. F., MacKenzie K. J. D., Thaumaturgo C. (2000), Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal of Inorganic Materials*, 2, pp. 309–317.
- Choo H., Lim S., Lee W., Lee C. (2016), Compressive strength of one-part alkali activated fly ash using red mud as alkali supplier, *Construction and Building Materials*, 125, pp. 21–28.
- Dimas D. D., Giannopoulou I. P., Panias D. (2009), Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Mineral Processing and Extractive Metallugy Review*, 30, pp. 211–239.
- Hai L. D., Khai N. M., Quy T. V., Huan N. X. (2014), Material composition and properties of red mud coming from alumina processing plant Tanrai, Lamdong, Vietnam, *International Journal of Research in Earth and Environmental Sciences*, 1 (6), pp. 1–7.
- 8. He H., Yue Q. (2013), Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud, *Journal of Hazardous materials*, 203–204, pp. 53–61.
- 9. He J., Jie Y., Zhang J., Yu Y., Zhang G. (2013), Synthesis and characterization of red mud and rice husk ash based geopolymer composites, *Cement and Concrete Composites*, 37, pp. 108–118.
- Jayasankar K., Ray P. K., Chaubey A. K., Padhi A., Satapathy B. K., Mukherjee P. S. (2012), Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 19(8), pp. 679–684.

- 11. Kumar A., Kumar S. (2013), Development of paving blocks from synergistic use of red mud and fly ash using geopolymerization, *Construction and Building Materials*, 38, pp. 865–871.
- **12.** Lemougna P. N., Wang K., Tang Q., Cui X. (2017), Synthesis and characterization of low temperature (< 800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor, *Construction and Building Materials*, 131, pp. 564–573.
- **13.** Li X., Xiao W., Liu W., Liu G., Peng Z., Zhou Q., Qi T. (2009), Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(5), pp. 1342–1347.
- 14. Meher S. N. (2014), Thermal Analysis of Nalco Red Mud, *International Journal of Chemical Studies*, 1(5), pp. 1–9.
- **15.** Yang J., Xiao B. (2008), Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process, *Construction and Building Materials*, 22, pp. 2299–2307.

PHYSICOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF RED MUD DERIVED FROM ALUMINA PROCESSING PLANT IN TAN RAI, LAM DONG PROVINCE, VIETNAM

Tran Ngoc Tuyen*, Nguyen Duc Vu Quyen, Dang Xuan Tin, Bui Thi Hoang Diem

Department of Chemistry, Hue University of Sciences, 77 Nguyen Hue Str, Hue city

Abstract: In the present paper, physicochemical characteristics, namely chemical composition, crystal phase composition, particle size distribution, particle morphology, physicochemical processes during sintering, and functional groups of Tan Rai red mud in Lamdong, Vietnam were investigated. Tan Rai red mud was characterized by use of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), laser diffraction, thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG–DSC), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT–IR). The results showed that the main crystal phases of red mud comprise hematite (Fe₂O₃), goethite (FeO(OH)), and gibbsite (Al(OH)₃). The amounts of Fe₂O₃ (46,7 %), Al₂O₃ (19,1 %), Na₂O (4,4 %), TiO₂ (5,9 %) in red mud were relatively high, and as a result, the red mud is suitable for manufacturing iron and steel, unsintered bricks, sintered bricks, and recovering TiO₂. The red mud with high pH greater than 11 and small-sized particles is potential for water and air pollution.

Keywords: physicochemical characteristics, red mud Tan Rai, alumina