



NGHIÊN CỨU CƠ CHẾ CỦA QUÁ TRÌNH XỬ LÝ Bùn ĐỎ BẰNG AXIT VÀ KHẢ NĂNG SỬ DỤNG Bùn ĐỎ LÀM CHẤT HẤP PHỤ PHOTPHAT

Vũ Ngọc Quý

Chi nhánh Luyện đồng Lào Cai-VIMICO,
Tổng Công ty Khoáng sản - TKV

James Vaughan, Hong Peng

Trường Đại học Công nghệ Hóa học,
Đại học Tổng hợp Queensland, Australia

Email: studyq.au@gmail.com

TÓM TẮT

Một công nghệ với chi phí thấp để sử dụng bùn đỏ chưa có do thành phần phức tạp của nó. Trong công trình này đã nghiên cứu cơ chế axit biến đổi bùn đỏ và tác động của nó đến các sự hấp phụ photphat (PO_4^{3-}). Dữ liệu thử nghiệm chỉ ra rằng, axit clohydric có thể làm thay đổi đáng kể thành phần khoáng chất bùn đỏ. Nồng độ axit thấp sẽ làm giảm đáng kể độ kiềm của bùn đỏ thông qua quá trình trao đổi ion giữa proton và pha Sodalit. Nồng độ 0,25M và cao hơn có thể hòa tan hoàn toàn pha Sodalit, để lại một bề mặt có khả năng hấp thụ cao. Bùn đỏ được xử lý bằng axit thể hiện khả năng hấp phụ photphat tốt hơn so với bùn đỏ ban đầu trong điều kiện pH không được kiểm soát, trong khi bùn đỏ gốc được quan sát thấy ở pH 5,0 và 6,0 do kết tủa photphat canxi, không bao gồm 100% photphat từ dung dịch chứa 100mg / L PO_4^{3-} . Người ta cũng phát hiện ra rằng pha Hematit có vai trò lớn trong việc cố định photphat của bùn đỏ được xử lý bằng axit, trong khi nhiệt độ có ảnh hưởng hạn chế đến quá trình hấp phụ. Bùn đỏ có thể được sử dụng như một chất hấp phụ chi phí thấp cho ngành công nghiệp xử lý nước thải.

Từ khóa: bùn đỏ, xử lý axit, hấp phụ photphat, phương pháp tiếp cận chi phí thấp

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Bùn đỏ (Red Mud) là một dạng bã còn lại của quá trình hòa tách quặng Boxit (Bauxite) của ngành công nghiệp luyện alumin. Thành phần và tính chất hóa lý của bùn đỏ rất phức tạp đồng thời phụ thuộc rất lớn vào tính chất của nguồn quặng Boxit và công nghệ xử lý. Theo số liệu thống kê gần đây, trung bình hàng năm ngành công nghiệp luyện alumin thế giới tạo ra khoảng 150 triệu tấn bùn đỏ, và tổng số lượng lũy kế đến nay là khoảng 4 tỷ tấn, được lưu trữ trên khắp thế giới [1]. Do còn chứa nhiều dư lượng Natri (Na), bùn đỏ có tính kiềm cao và có khả năng gây nguy hại cho cả con người và môi trường. Sự cố hồ chứa bùn đỏ Hungary năm 2010 [2] là ví dụ điển hình cho những vấn đề môi trường mà loại chất thải này có thể gây ra. Do đó, việc phát triển các phương pháp xử lý bùn đỏ đã dành được sự chú ý của các nhà nghiên cứu trong suốt hơn 50

năm qua. Các nghiên cứu điển hình về việc xử lý và sử dụng bùn đỏ có thể kể đến bao gồm ứng dụng vào việc trồng cây xanh [3], thu hồi kim loại [4], thu hồi nguyên tố đất hiếm [5] và ứng dụng làm vật liệu xây dựng [6]. Đa số nghiên cứu đều thống nhất chỉ ra rằng, về mặt kỹ thuật thì có thể thu hồi được phần lớn các kim loại có giá trị chứa trong bùn đỏ; tuy nhiên hiệu quả về mặt kinh tế và môi trường vẫn chưa đạt được do tính chất phức tạp của nó. Chính vì vậy, hiện nay vẫn chưa có phương pháp xử lý bùn đỏ nào được áp dụng với quy mô công nghiệp. Gần đây, các nghiên cứu đã tập trung vào việc sử dụng bùn đỏ như một chất hấp phụ để xử lý nước thải bằng cách áp dụng các biện pháp tiền xử lý, bao gồm gia nhiệt, trộn với chất đông tụ thương mại hoặc xử lý bằng axit [1]. Trong số đó, phương pháp xử lý bằng axit cho thấy nhiều tiềm năng ứng dụng, vì nó có thể làm thay đổi tính chất của bùn



đồ cho phù hợp với mục đích sử dụng với chi phí chấp nhận được. Do thành phần khoáng học có thể ảnh hưởng rất lớn đến hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ [7], việc nắm rõ bản chất tác động của axit tới tính chất của bùn đỏ (đặc biệt là khả năng hấp phụ) là rất quan trọng. Tuy nhiên, ảnh hưởng của việc xử lý axit đối với thành phần khoáng học và hóa học của bùn đỏ, cùng với đó là năng lực hấp phụ của nó vẫn còn là chủ đề gây tranh luận trong giới nghiên cứu. Bên cạnh đó, hầu như chưa có nghiên cứu nào chỉ ra rõ vai trò chủ đạo của thành phần hoặc pha khoáng vật nào trong bùn đỏ quyết định khả năng hấp phụ của dạng vật chất này. Gần đây, trong công trình nghiên cứu bùn đỏ tạo ra từ công nghệ Bayer được xử lý bằng axit clohydric (HCl) [8], Peng và cộng sự đã chỉ ra rằng cơ chế của quá trình trung hòa bùn đỏ bằng axit gồm hai giai đoạn chính: (1) trao đổi ion và (2) hòa tan các pha silicat. Phát hiện này là bước đệm để có được cái nhìn sâu sắc hơn về ảnh hưởng của việc xử lý axit đến các đặc tính hóa lý của bùn đỏ và đặc biệt là khả năng tái sử dụng loại chất thải này làm chất hấp phụ giá rẻ.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Tổng quan nghiên cứu trên thế giới về xử lý bùn đỏ bằng axit và khả năng hấp phụ photphat của nó

Hàm lượng cao quá mức của photphat trong nước gây ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe con người và hệ sinh thái, thúc đẩy vi khuẩn lam nở hoa, sản sinh ra độc tố lam tác động tới sức khỏe cộng đồng và các sinh vật dưới nước [9]. Xử lý nước chứa photphat bằng chất hấp phụ, chẳng hạn như than hoạt tính, đã được chứng minh là có hiệu quả, tuy nhiên phương pháp này có một nhược điểm lớn là chi phí cao [10]. Do đó, việc sử dụng các chất hấp phụ khác, đặc biệt là bùn đỏ đã hoạt hóa bằng axit, đã chiếm được sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu do phương pháp này có chi phí thấp. Koumanova & Popangelova [11] đã tiến hành nghiên cứu, xử lý bùn đỏ sản xuất ở Guinea bằng axit sulfuric đậm đặc (H_2SO_4) ở nhiệt độ phòng trong 1h đến 24h, sau đó rửa và làm khô để đạt được độ pH 7.0. Sau đó sử dụng bùn đỏ đã hoạt hóa bằng axit để hấp thụ orthophosphat và tripolyphosphat từ dung dịch. Kết quả cho thấy,

xử lý bùn đỏ bằng axit tạo ra sự khác biệt đáng kể về khả năng hấp thụ photphat, hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ hoạt hóa cao hơn khoảng hai lần so với bùn đỏ chưa qua xử lý (72% so với 42%) với thời gian tiếp xúc ngắn hơn. Pradhan [12] đã tiến hành quan sát sự hấp phụ photphat của bùn đỏ được xử lý trước bằng HCl 20% trong 2h ở nhiệt độ phòng, kết hợp với trung hòa bằng amoniac (NH_3). Kết quả cho thấy, quá trình hấp phụ đạt cân bằng sau 6h ở pH 5,2, trong đó dung lượng hấp phụ của bùn đỏ là 6,23 mmol PO_4^{3-}/g (bằng 591,66mg/g), loại bỏ 80-90% photphat khỏi dung dịch gốc chứa 30-100mg/L PO_4^{3-} . Ngoài ra, hiệu suất hấp phụ tỷ lệ thuận với liều lượng, nhưng tỷ lệ nghịch với nồng độ chất hấp phụ ban đầu; tuy nhiên hiệu suất hấp phụ giảm khi giá trị pH tăng lên (từ 3,5 đến 6,0). Về cơ chế hấp phụ, tác giả cho rằng quá trình được thúc đẩy bởi cơ chế trao đổi phối tử, tạo thành phức chất hình cầu bên trong với các nhóm hydroxyl bề mặt.

Nhận thấy tiềm năng của việc xử lý axit, Mohanty và cộng sự [13] đã nghiên cứu hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ sau xử lý bằng H_2SO_4 10%. Mặc dù dữ liệu thực nghiệm có điểm tương đồng với các nghiên cứu trước đó như: ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc, liều lượng chất hấp phụ [11, 12], nghiên cứu này vẫn cho thấy một số kết quả đối lập. Ví dụ, giá trị pH tối ưu cho hấp phụ photphat là 4.5, nhưng trong nghiên cứu trước đó [12], hiệu suất hấp phụ giảm khi giá trị pH tăng từ 3.5 đến 6.0. Ngoài ra, nghiên cứu này cho rằng bùn được hoạt hóa bằng axit hấp phụ hiệu quả hơn ở điều kiện pH dưới điểm điện tích không - pH_{PZC} (điểm điện tích không là trạng thái mà tại đó mật độ điện tích trên bề mặt chất hấp phụ bằng không). Trong nghiên cứu do Li và cộng sự thực hiện [14], bùn đỏ và tro bay (fly ash) được xử lý bằng HCl (với các nồng độ khác nhau) ở nhiệt độ phòng trong 2h, tiếp theo là nung đến các nhiệt độ khác nhau trong vòng 1-2h. Kết quả cho thấy bùn đỏ được xử lý bằng axit có khả năng hấp phụ photphat tốt hơn bùn đỏ sau xử lý nhiệt. Trong số các mẫu được xử lý bằng axit, mẫu được xử lý bởi HCl 0,25M thể hiện hiệu suất hấp phụ tốt nhất. Ví dụ, tại 25°C và pH 7,0, dung lượng hấp phụ của mẫu này là 30,7 mgP/g (tương đương 94,14 mg PO_4^{3-}/g), loại bỏ 99% photphat từ dung dịch chứa 155 mg/L PO_4^{3-} , tốt hơn hai lần so với bùn đỏ chưa qua xử lý (49,7%). Ngoài ra, nghiên



cứu này cũng có nhiều tương đồng với nghiên cứu trước đó [12] khi cho rằng các phản ứng trao đổi phối tử là nguyên nhân thúc đẩy quá trình hấp phụ; và do đó, sự tăng diện tích bề mặt riêng không tạo ra nhiều khác biệt trong hấp phụ photphat. Tuy nhiên, trong nghiên cứu này, bùn đỏ sau hoạt hóa đạt được hiệu suất hấp phụ tốt nhất ở pH 7,0, cao hơn so với một số nghiên cứu trước đó [12, 13]. Tiếp theo hướng nghiên cứu này, Shivkuma và cộng sự [15] lựa chọn ba phương pháp xử lý để nghiên cứu bùn đỏ sản xuất tại Ấn Độ, cụ thể là xử lý nhiệt (ở 700°C trong 2h), xử lý axit (với HCl 1M trong 24h) và xử lý kết hợp (kết hợp 2 phương pháp kể trên). Kết quả này phù hợp với công trình trước đây [11÷14] khi cho rằng sự hấp thụ photphat của bùn đỏ không chỉ phụ thuộc vào diện tích bề mặt chất hấp phụ mà còn bị kiểm soát bởi hấp phụ hóa học. Ví dụ, mẫu được xử lý bằng HCl 1M mặc dù có diện tích bề mặt riêng nhỏ hơn (chỉ 28,63 m²/g) lại có dung lượng hấp phụ tốt nhất (205,1 mg PO₄³⁻/g). Trong khi đó mẫu được xử lý nhiệt tuy cho diện tích bề mặt riêng lớn hơn (42,01 m²/g), nhưng chỉ đạt dung lượng hấp phụ 190,8 mg PO₄³⁻/g. Ngoài ra, theo kết quả phân tích nhiễu xạ Rơnghen (XRD) thì xử lý bằng HCl 1M có thể loại bỏ hầu hết các pha tinh thể trong bùn đỏ, ngoại trừ Gibbsite và Hematit. Điều này cho thấy, các pha không bị loại bỏ này có thể góp phần tích cực vào quá trình cố định photphat. Tuy nhiên, độ pH tối ưu cho hấp phụ photphat trong nghiên cứu này là 2,0, thấp hơn đáng kể so với nghiên cứu được đề cập trước đó [13, 14]. Như vậy vẫn còn một số điểm chưa đồng nhất giữa các nghiên cứu về điều kiện hấp phụ tối ưu.

Bên cạnh các nghiên cứu kể trên, một số nghiên cứu khác liên quan đến việc xử lý bùn đỏ Bauxsol™ (bùn đỏ đã được xử lý trước đó bằng nước biển) bằng HCl cũng đã được triển khai [16÷19]. Những nghiên cứu này cơ bản thống nhất với các công trình đã đề cập ở trên là xử lý axit có thể cải thiện khả năng hấp phụ photphat của bùn đỏ. Hơn nữa, sự hấp phụ có thể được kiểm soát bởi sự trao đổi phối tử thông qua việc hình thành các phức chất trên bề mặt chất hấp phụ. Chẳng hạn, Ye và cộng sự [19] đề xuất một cơ chế hấp phụ 2 giai đoạn: (1) trao đổi ion và kết tủa (FeCl₂.H₂O và Al(OH)₃ phản ứng với H₂PO₄⁻ tạo thành Fe-P và Al-P), và

(2) lắng đọng (Fe-P và Al-P hấp phụ photphat tạo thành phức Fe-P-H₃PO₄ và Al-P-H₃PO₄). Trong đó, giai đoạn 1 chiếm tỷ lệ 59,78%, giai đoạn 2 chiếm 40,22% quá trình hấp phụ. Để so sánh hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ sau khi được xử lý bằng các dung dịch axit khác nhau, Huang và cộng sự [20] đã sử dụng HCl và axit nitric (HNO₃) để xử lý bùn đỏ lấy từ nhà máy Alumin Worley, Australia. Theo đó, bùn đỏ được hoạt hóa bằng HCl 2M hoặc HNO₃ ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ, tiếp theo là nung ở 700°C trong 5h. Dữ liệu hấp phụ chỉ ra rằng bùn đỏ được xử lý bằng HCl hấp phụ photphat tốt hơn mẫu sau xử lý bằng HNO₃, mặc dù xử lý bằng HNO₃ làm tăng diện tích bề mặt hơn tốt hơn. Ngoài ra, khả năng hấp phụ đạt cực đại ở pH 2.0 và sau đó giảm xuống, tương tự như nghiên cứu khác [15]. Hơn nữa, tác giả nhận thấy rằng quá trình hấp phụ photphat trên bùn đỏ thu nhiệt vì chất hấp phụ hoạt động tốt hơn khi nhiệt độ tăng lên. Một nghiên cứu khác do Guo và cộng sự [21] thực hiện đã xem xét các loại bùn đỏ khác nhau. Trong nghiên cứu này, bùn đỏ (sản xuất tại Trung Quốc) được lấy từ 4 nguồn khác nhau: bùn đỏ từ quá trình Bayer Diaspore sắt cao; Bayer Diaspore ít sắt; bùn đỏ từ Gibbsite; và bùn đỏ từ công nghệ thiêu kết. Bốn loại bùn này được xử lý bằng HCl 2M, sau đó được trung hòa bằng ammoniac (NH₃). Kết quả cho thấy sự tương đồng với các nghiên cứu khác rằng xử lý axit làm tăng cường khả năng hấp phụ photphat, và cơ chế hấp phụ có thể bị ảnh hưởng chủ yếu bởi liên kết hóa học. Tuy nhiên, vẫn còn điểm mâu thuẫn vì nghiên cứu cho rằng pha canxit (CaCO₃) thúc đẩy quá trình hấp phụ photphat cả trong điều kiện axit và bazơ.

Các nghiên cứu theo hướng này thống nhất rằng, xử lý bằng axit có thể làm tăng khả năng hấp phụ photphat của bùn đỏ. Ngoài ra, một số nghiên cứu đã sơ bộ chỉ ra cơ chế hấp thụ photphat của bùn đỏ, rằng cơ chế này có thể được kiểm soát bằng liên kết hóa học. Tuy nhiên, chủ đề này vẫn cần được đi sâu nghiên cứu vì những lý do sau đây. Thứ nhất, ảnh hưởng của quá trình xử lý axit đến thành phần khoáng học của bùn đỏ và cơ chế của quá trình xử lý axit chưa được hiểu cặn kẽ. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu đã áp dụng các quy trình phức tạp và tiêu tốn năng lượng, chẳng hạn như nung ở nhiệt độ cao và axit đậm đặc để



Bảng 1. Thành phần hóa học của bùn đỏ

Thành phần	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Cr ₂ O ₃
Hàm lượng (%)	9.28	25.88	16.65	29.9	6.56	2.03	0.09
Thành phần	K ₂ O	MgO	MnO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	Khác	
Hàm lượng (%)	0.03	0.11	0.04	0.12	0.11	8.59	

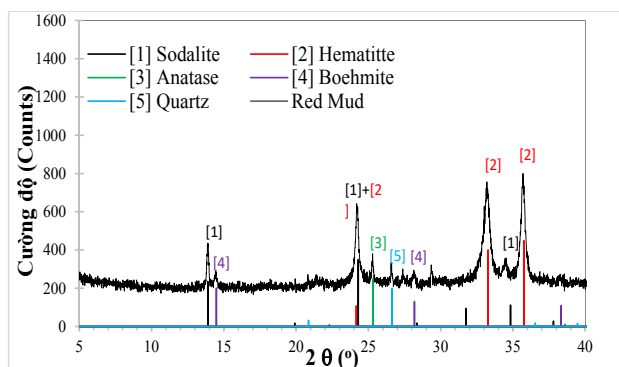
xử lý bùn đỏ. Những quy trình phức tạp này có thể là rào cản đối với việc phát triển các phương pháp xử lý hoặc tái sử dụng bùn đỏ có hiệu quả kinh tế. Thứ hai, các nghiên cứu vẫn chưa chỉ ra thành phần chủ yếu trong bùn đỏ kiểm soát quá trình hấp phụ photphat, đồng thời điều kiện pH tối ưu cho hấp phụ vẫn chưa thống nhất. Vì vậy, công trình này tập trung vào: (1) nghiên cứu cơ chế axit, cụ thể là HCl, biến đổi thành phần khoáng học của bùn đỏ cũng như khả năng hấp phụ của nó; (2) xác định thành phần (hoặc pha khoáng học) trong bùn đỏ chủ yếu góp phần vào quá trình hấp phụ photphat; (3) nghiên cứu các điều kiện pH và nhiệt độ có lợi cho sự hấp phụ photphat của bùn đỏ. Với mục tiêu như vậy, nghiên cứu có thể cung cấp dữ liệu về việc tái sử dụng bùn đỏ như một chất hấp phụ áp dụng cho các mục đích xử lý môi trường, tạo tiền đề cho phát triển phương pháp xử lý bùn đỏ hiệu quả về kinh tế.

2.2. Thí nghiệm

2.2.1. Vật liệu và hóa chất

Bùn đỏ được sử dụng cho nghiên cứu là bã thải cuối cùng của quá trình Bayer, được thu thập từ một địa điểm sản xuất nhôm ở Australia. Sau đó, bùn đỏ được rửa bằng nước khử ion (DI) (<0,5 μS cm⁻¹) để loại bỏ các tạp chất còn sót lại, tiếp theo là sấy khô qua đêm ở 105°C. Thành phần hóa học của bùn đỏ được xác định bởi phương pháp huỳnh quang tia X (XRF), minh họa trong Bảng 1.

Hình H.1 minh họa thành phần khoáng học của bùn đỏ thu được từ phân tích nhiễu xạ tia X (XRD). Có thể thấy, mẫu bùn đỏ nghiên cứu chứa một số pha tinh thể chính bao gồm Hematit (Hematite) - Fe₂O₃, Anatas e - TiO₂, Thạch anh (Quartz) - SiO₂, Bômit (Boehmite) γ-AlO(OH) và Sodalit (Sodalite). Công thức hóa học của pha Sodalit có thể được viết là Na₆(AlSiO₄)₆(Na₂X).2H₂O, trong đó X là (2OH⁻), hoặc (2Cl⁻), hoặc (CO₃²⁻), hoặc (SO₄²⁻) [22, 23]. Dễ nhận thấy, Hematit và Sodalit là hai pha tinh thể chiếm thành phần đa số.



H.1. Phân tích nhiễu xạ Rơn-ghen của bùn đỏ

Tất cả các loại hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này đều là hóa chất phân tích, bao gồm:

Natri Hexametaphosphat với P₂O₅ tương đương tối thiểu 66,5%, Natri hydroxit dạng viên 85%, và dung dịch đệm pH 7,0 và pH 4,0 được cung cấp bởi Chem-Supply Pty Ltd, Australia.

Axit nitric HNO₃ 70% và Axit sunfuric H₂SO₄ 98% do Ajax Finechem, Australia sản xuất.

Axit clohydric HCl 32% được cung cấp bởi Merck KGaA, Đức.

Nước DI được chiết xuất từ hệ thống Academic Milli-Q siêu tinh khiết.

2.2.2. Các thí nghiệm về xử lý axit

Dựa trên tài liệu và công trình nghiên cứu đã thực hiện [8], bùn đỏ được xử lý bằng HCl với các nồng độ khác nhau: 0,05M; 0,1M; 0,25M. Các mẫu này được đặt tên lần lượt là NN1, NN2 và NN3 (sau đây gọi là bùn đỏ sau xử lý). Ngoài ra, một mẫu bùn đỏ chỉ được rửa bằng nước DI để thiết lập điểm chuẩn cho nghiên cứu ảnh hưởng của xử lý axit, được ký hiệu là NN0, (sau đây gọi là bùn đỏ gốc). Tất cả các thí nghiệm xử lý axit/nước được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 2h trong bình thủy tinh 125ml, được khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút. Tỷ lệ rắn/lỏng được duy trì không đổi là 1,5g bùn đỏ/25ml dung dịch axit. Định kỳ, các mẫu chất lỏng được rút với một lượng không đổi và được lọc bằng bộ lọc màng 45μm trước khi được pha loãng 25 lần



và được gửi đi phân tích bằng máy Quang phổ phát xạ quang Plasma ghép nối cảm ứng (ICP-OES). Để duy trì tính nhất quán của các thí nghiệm, thể tích lấy mẫu và tốc độ khuấy được giữ ổn định cho tất cả các thí nghiệm. Ngoài ra, cặn rắn và lỏng của mỗi thí nghiệm được lọc tách bằng bộ lọc chân không, sử dụng giấy lọc sợi thủy tinh Advantec GC-50 47mm. Chất rắn sau lọc được làm khô qua đêm ở 105°C, sau đó được đưa đi phân tích bề mặt BET (Brunauer-Emmett-Teller) và phân tích XRD; trong khi đó pH của dung dịch còn lại được đo bằng máy đo pH (TPS WP-80D). Để tăng độ tin cậy, máy đo pH được hiệu chỉnh vào mỗi buổi sáng bằng cách sử dụng bộ đệm hiệu chuẩn pH 4.0 và 7.0. Các chất rắn còn lại được giữ trong các hộp kín để dùng khảo sát sự hấp phụ.

2.2.3. Các thí nghiệm về hấp phụ

Các thí nghiệm hấp phụ được thực hiện trong bình thủy tinh 125ml, được khuấy bằng máy khuấy từ ở tốc độ 400 vòng/phút. Tất cả các thí nghiệm hấp phụ đều áp dụng tỷ lệ rắn/lỏng bằng 0,2g bùn đỏ/50ml dung dịch. Dung dịch chứa photphat được chuẩn bị trước bằng cách điều chế dung dịch gốc 1000mg/L, sau đó pha loãng dung dịch gốc đến các nồng độ đã xác định trước phục vụ thí nghiệm. Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ, các thí nghiệm hấp phụ được tiến hành ở nhiệt độ phòng và 50°C trong 4h, sử dụng dung dịch ban đầu chứa 100mg/L PO_4^{3-} . Định kỳ, các mẫu chất lỏng được rút ra với một lượng phù hợp và được lọc bằng bộ lọc màng 45 μ m trước khi được pha loãng 25 lần và gửi đến phân tích ICP-OES. Các cặn rắn và lỏng được xử lý theo phương pháp tương tự như trong nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng axit. Khả năng hấp phụ của bùn đỏ được tính theo công thức (1):

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

Trong đó Q_t (mg/g) là dung lượng hấp phụ tại thời điểm t ; C_0 (mg/L) và C_t (mg/L) lần lượt là nồng độ photphat ban đầu và nồng độ photphat tại thời điểm t ; m (g) và V (L) lần lượt là khối lượng của chất hấp phụ và thể tích của dung dịch.

Ngoài ra, sự hấp phụ photphat của bùn đỏ ở 3 chế độ pH cố định (pH = 4.0; pH = 5.0 và pH = 6.0) cũng được nghiên cứu. Trong các thí nghiệm này, pH của môi trường được giữ cố định bằng máy

Chuẩn độ Titrino 721 NET điều khiển bằng máy tính, sử dụng dung dịch chuẩn là NaOH 0,5M và HCl 0,5M. Để tăng độ tin cậy của thí nghiệm, cảm biến đo pH được hiệu chuẩn trước mỗi thí nghiệm bằng cách sử dụng bộ đệm hiệu chuẩn pH 4.0 và 7.0. Các thí nghiệm này cũng được thực hiện ở nhiệt độ phòng trong 3h với nồng độ photphat ban đầu là 100mg/L PO_4^{3-} , tương tự như các thử nghiệm bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Hiệu suất hấp phụ được tính theo công thức (2):

$$\text{Hiệu suất hấp phụ} = 100 - \frac{C_0}{C_e} \% \quad (2)$$

Trong đó C_0 (mg/L) là nồng độ photphat ban đầu và C_e (mg/L) là nồng độ photphat khi kết thúc thí nghiệm.

2.2.4. Thiết bị phân tích

Cấu trúc tinh thể của bùn đỏ được phân tích bằng máy nhiễu xạ Rơn-ghen Bruker D8 Advance với máy dò LynxEye và chiếu xạ Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) ở 40 kV và 40mA, tốc độ quét 0,01 độ/s trong phạm vi góc 2 θ bằng 5–40 °. Cơ sở dữ liệu PDF 2019 từ BRUKER đã được sử dụng làm tham chiếu cho việc xác định các pha tinh thể. Các yếu tố trong dung dịch được phân tích bởi máy phân tích Quang phổ phát xạ quang Plasma Agilent Technologies 5110 ICP-OES.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Cơ chế của quá trình xử lý bùn đỏ bằng HCl

Sự hòa tan của các thành phần trong bùn đỏ bởi HCl được thể hiện trong Bảng 2. Có thể thấy, mức độ hòa tan của các nguyên tố trong bùn đỏ tăng dần cùng với độ đậm đặc của axit HCl. Theo đó, khi rửa bằng nước khử ion, chỉ một lượng nhỏ ion Na^+ hòa tan trong dung dịch (280 mg/L Na^+). Điều này cho thấy, thành phần khoáng học của bùn đỏ hầu như không thay đổi sau khi rửa bằng nước DI.

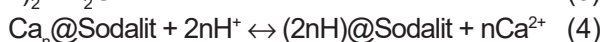
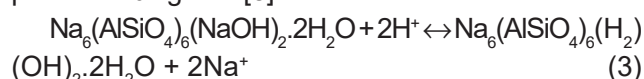
Tuy nhiên, việc tăng nồng độ axit dẫn đến nhiều ion kim loại hơn xuất hiện trong dung dịch sau lọc. Theo đó, cả Na và Ca đều hòa tan dễ dàng khi bùn đỏ tiếp xúc với dung dịch chứa HCl 0,05M (mẫu NN1), tạo ra tương ứng khoảng 180 mg/L Ca^{2+} và 870 mg/L Na^+ trong dung dịch sau lọc. Nồng độ Na^+ và Ca^{2+} tiếp tục tăng khi nồng độ axit tăng lên, cụ thể khoảng 470 mg/L Ca^{2+} và 1500 mg/L Na^+ được phát hiện trong dung dịch thu được sau xử lý bằng HCl 0,1M (mẫu NN2). Bên cạnh đó, Silic (Si) bắt đầu



Bảng 2. Độ hòa tan của các nguyên tố chính trong bùn đỏ do axit

Mẫu thử	Thời gian (phút)	Nồng độ hòa tan (mg/L)					
		Al	Ca	Fe	Na	Si	Ti
NN0 (Rửa bằng nước DI, không có axit)	30	25.0	1.3	3.3	246.3	4.5	0.3
	60	31.0	1.8	2.8	257.0	5.5	0.3
	90	39.5	1.8	3.0	286.3	6.8	0.3
	120	35.5	1.8	2.3	258.3	5.5	0.3
NN1 (0.05M HCl)	30	0.8	188.5	0.0	856.8	32.5	0.0
	60	0.5	174.0	0.3	860.5	20.5	0.0
	90	0.3	125.0	0.3	709.0	8.0	0.0
	120	40.0	142.5	0.3	875.5	6.5	0.0
NN2 (0.1M HCl)	30	13.0	482.5	0.3	1440.3	198.5	0.0
	60	1.5	471.3	0.3	1437.8	173.8	0.0
	90	1.5	472.8	0.3	1452.8	141.3	0.0
	120	1.0	469.5	0.3	1499.8	104.5	0.0
NN3 (0.25M HCl)	30	2027.3	574.0	27.3	2392.8	2101.5	4.8
	60	2484.3	621.3	109.5	2622.5	2570.5	13.0
	90	2604.3	641.8	93.8	2698.5	2650.8	11.5
	120	2631.3	632.0	129.8	2627.8	2756.0	14.3

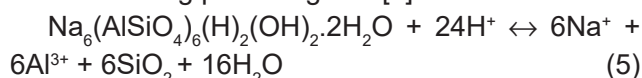
bị hòa tan ở nồng độ axit này, khi một lượng nhỏ Si xuất hiện trong dung dịch sau lọc (khoảng hơn 100 mg/L). Về mặt cấu trúc tinh thể, pha Sodalit trong bùn đỏ được tạo bởi các nhóm *sod (t-toc)* dạng lồng chứa cation (Na⁺), trong đó bao gồm các vòng sáu đỉnh kết nối với các vòng bốn đỉnh (AlO₄ hoặc SiO₄) [8, 24]. Cấu trúc này tạo điều kiện thuận lợi cho các ion Na⁺ bị mắc kẹt trong lồng Sodalit dễ dàng khuếch tán ra hoặc vào lồng [22, 23]. Ngoài ra, lồng Sodalit thường chứa các ion khác như Ca²⁺, vốn bị giữ lại khi vôi chín được thêm vào trước giai đoạn phân hủy (digestion stage) trong quy trình Bayer để giảm thiểu các tác động không mong muốn của silic đối với dung dịch hòa tách [25]. Khi bùn đỏ tiếp xúc với dung dịch HCl nồng độ thấp, do ion H⁺ có ái lực với nhóm chức mạnh hơn ion Na⁺ và Ca²⁺ [26], nên quá trình trao đổi ion sẽ diễn ra chủ yếu vì ion Na⁺ và Ca²⁺ sẽ được thay thế bằng ion H⁺ theo phản ứng sau [8]:



Trong đó: $\text{Ca}_n@ \text{Sodalit}$ là các lồng Sodalit, chứa (n) ion Ca²⁺.

Điều này có thể lý giải xu hướng có một lượng

nhỏ các ion Na⁺ được giải phóng vào dung dịch khi bùn đỏ được xử lý bằng nước DI (mẫu NN0), vì trong trường hợp này nồng độ proton (H⁺) rất thấp dẫn đến phản ứng (1) không diễn ra. Khi nồng độ axit tăng cao hơn (chẳng hạn HCl 0,25M - mẫu NN3), Al và Si trong bùn đỏ bắt đầu bị hòa tan đáng kể. Dẫn đến, nồng độ của Al³⁺ và silicat (SiO₄⁴⁻) trong dung dịch sau lọc tăng lên lần lượt là 2631 mg/L và 2756 mg/L. Cùng với sự hòa tan của Al và Si, các nguyên tố Ca và Na tiếp tục bị hòa tan mạnh, làm tăng mạnh nồng độ của các nguyên tố này (630 mg/L Ca²⁺ và 2630 mg/L Na⁺). Nguyên nhân của hiện tượng này có thể bắt nguồn từ sự hòa tan của pha Sodalit vì tỷ lệ trọng lượng Al/Si trong dung dịch là khoảng 1:1,045, tương đương với tỷ lệ Al/Si trong pha Sodalit (1:1,04). Do đó, quá trình hòa tan bùn đỏ ở nồng độ axit cao có thể được biểu diễn bằng phản ứng sau [8]:



Nhận định này là tin cậy và nhất quán với sự giảm khối lượng mẫu và thay đổi pH của dung dịch sau lọc được minh họa trong Bảng 3. Theo đó, NN0, NN1 và NN2 có mức giảm khối lượng nhỏ và tương tự nhau, lần lượt là 10,7%, 11,3% và 12%.

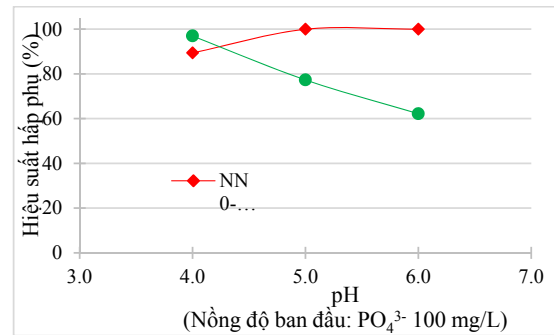


Nguyên nhân giảm khối lượng của các mẫu này có thể là do độ ẩm của bùn đỏ đã được loại bỏ sau rửa sấy. Ở nồng độ axit cao (HCl 0,25M), các khoáng chất và thành phần trong bùn đỏ bắt đầu bị biến đổi hoặc hòa tan mạnh hơn, dẫn tới mẫu NN3 bị giảm khối lượng 50%. Bên cạnh đó, kiềm dư trong bùn đỏ đã bị loại bỏ và trung hòa bằng dung dịch axit, bắt đầu từ nồng độ 0,1M HCl (mẫu NN2), điều này nhấn mạnh sự tham gia của các phản ứng (1) và (3).

Bảng 3. Sự thay đổi pH và khối lượng của bùn đỏ sau xử lý

Thông số	NN0	NN1	NN2	NN3
Tỷ lệ giảm khối lượng (%)	10.7	11.3	12.0	50.0
Giá trị pH của dung dịch sau lọc	10.76	7.83	5.92	3.62

Kết quả phân tích XRD của bùn đỏ trước và sau khi tiếp xúc với dung dịch axit được trình bày trong Hình H.2. Điểm dễ nhận thấy là, mẫu NN0 (bùn đỏ được rửa bằng nước DI) có đồ thị XRD giống hệt với bùn đỏ ban đầu được thể hiện trong hình H.1. Kết hợp với dữ liệu ICP-OES đã được đề cập tại Bảng 1, có thể lập luận rằng NN0 duy trì các đặc tính ban đầu của bùn đỏ gốc. Đối với các mẫu khác (NN1, NN2 và NN3), các đỉnh đại diện cho Hematit, Anatas và Bơmit duy trì độ cao ổn định tại các nồng độ HCl. Kết quả phân tích pha này phù hợp với kết quả ICP-OES, trong đó Fe và Ti hầu như không bị HCl (ở tất cả các nồng độ thử nghiệm) hòa tan vì nồng độ của chúng trong dung dịch sau lọc là không đáng kể. Tuy nhiên, các đỉnh đại diện cho pha Sodalit cho thấy một sự thay đổi đáng kể. Theo đó, cường độ của pic yếu đi khi nồng độ axit tăng và gần như biến mất ở nồng độ HCl 0,25M (mẫu NN3). Xu hướng này cho thể giải thích như sau: Sự giảm cường độ đỉnh của Sodalit ở nồng độ axit thấp (0,05M và 0,1M HCl) có thể liên quan đến hiệu ứng trao đổi ion làm biến đổi pha Sodalit (thông qua phản ứng (3) và (4)), biến một phần Sodalit thành cấu trúc vô định hình. Khi nồng độ axit tăng lên (HCl 0,25M), quá trình hòa tan sẽ diễn ra, làm phân hủy pha Sodalit theo phản ứng (5). Hành vi này phù hợp với các tài liệu nghiên cứu trước đó, cho rằng HCl (với nồng độ 0,25M hoặc cao hơn) có thể hòa tan hoàn toàn pha Sodalit [27].



H.2. Phân tích XRD của bùn đỏ qua xử lý bằng HCl 0M, 0.05M, 0.1M, và 0.25M

Bên cạnh sự thay đổi thành phần khoáng chất, dữ liệu phân tích bề mặt BET được minh họa trong Bảng 4 chỉ ra rằng tính chất vật lý của bùn đỏ cũng có thể bị thay đổi bởi HCl. Theo đó, diện tích bề mặt riêng của bùn đỏ tăng lên tương ứng với sự tăng nồng độ của dung dịch axit. Xu hướng này có thể liên quan đến các phản ứng (3) và (4) vì Na⁺ và Ca²⁺ bị ngâm trong pha Sodalit đã bị loại bỏ, để lại bề mặt chứa nhiều rỗ xốp hơn, làm tăng diện tích bề mặt. Trên thực tế, sự gia tăng diện tích bề mặt riêng của bùn đỏ sau xử lý bằng axit đã được báo cáo trong các tài liệu nghiên cứu trước đây [13, 16, 17, 19].

Bảng 4. Dữ liệu phân tích BET

Mẫu	Nồng độ HCl (M)	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)
NN0 (0M HCl)	0	28.63
NN2 (0.1M HCl)	0.1	30.93
NN3 (0.25M HCl)	0.25	40.47

Nghiên cứu hấp phụ

Các thí nghiệm hấp phụ bùn đỏ đã xử lý bằng axit và bùn đỏ gốc được tiến hành sơ bộ trong điều kiện không kiểm soát pH, sử dụng các dung dịch có chứa 200 mg/L PO₄³⁻. Hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ được tính toán theo công thức (2) và được trình bày trong Bảng 5.

Bảng 5. Hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ

Tên mẫu	Hiệu suất hấp phụ (%)
NN0 (0M HCl)	13.25
NN1(0.05M HCl)	14.26
NN2(0.1M HCl)	16.74
NN3(0.25M HCl)	21.24

Có thể nhận thấy xu hướng tăng hiệu suất hấp phụ khi tăng nồng độ axit xử lý. Cụ thể, bùn đỏ



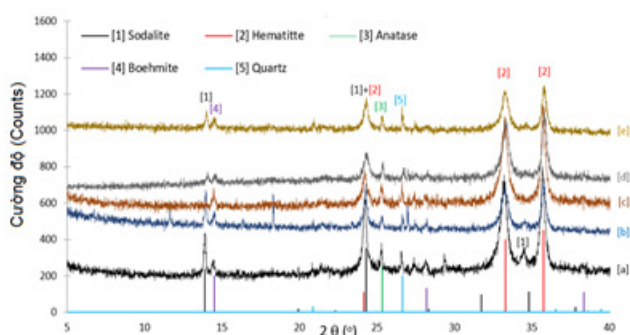
Bảng 6. Điều kiện kết tủa canxi photphat từ dung dịch

Phản ứng	Điều kiện xảy ra	Tích số tan K_{sp} (tại 25°C)	Pha rắn
(5)	pH > 6	$0.35 \cdot 10^{-25}$	Canxi photphat vô định hình (ACP)
(6)	pH < 7	$0.25 \cdot 10^{-6}$	Brushit (DCPD)
(7)	Thủy phân của DCPD tại pH = 5-6	$0.33 \cdot 10^{-36}$	Octa-calcium phosphate (OCP)
(8)	Hình thành nhanh từ ACP và DCPD	$0.15 \cdot 10^{-6}$	Monetit (DCP)
(9)	Tổ hợp chậm từ ACP và DCPD	$0.23 \cdot 10^{-32}$	Tri-calcium phosphate (TCP)
(10)	Tổ hợp chậm từ ACP và DCPD	$0.24 \cdot 10^{-58}$	Hydroxyapatite (HAP)

sau xử lý với nồng độ axit thấp (mẫu NN1) cho thấy cải thiện về hiệu suất hấp phụ so với bùn đỏ ban đầu (NN0). Mặc dù vậy, mẫu NN3, mặc dù thể hiện hiệu quả hấp phụ tốt hơn NN2, nhưng yêu cầu xử lý bằng axit đậm đặc hơn (0,25M), nên có thể làm tăng chi phí xử lý. Với mục tiêu giảm thiểu chi phí xử lý bùn đỏ để đảm hiệu quả về mặt kinh tế, hai mẫu đại diện, bao gồm NN0 và NN2, đã được chọn để tiến hành nghiên cứu mở rộng, xem xét sự ảnh hưởng của pH và nhiệt độ đến quá trình hấp phụ.

3.2.1. Ảnh hưởng của pH

Bùn đỏ gốc (NN0) và bùn đỏ sau xử lý (NN2) thể hiện các hành vi khác nhau liên quan đến sự hấp phụ PO_4^{3-} dưới các điều kiện pH cố định khác nhau. Như trình bày trên hình H.3, hiệu suất hấp phụ của NN2 giảm khi pH tăng lên, đạt giá trị lần lượt là 96,98%, 77,32% và 62,20% ở pH 4.0; 5.0 và 6.0. Ngược lại, hiệu suất hấp phụ của NN0 tỷ lệ thuận với giá trị pH khi loại bỏ lần lượt 89,42%; 100% và 100% ion PO_4^{3-} khỏi dung dịch chứa 100 mg/L PO_4^{3-} ở pH 4.0; 5.0 và 6.0.



H.3 Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ

Xu hướng nêu trên có thể được giải thích như sau: Đối với bùn đỏ sau xử lý bằng axit (NN2), khả năng hấp phụ tốt hơn trong môi trường axit (pH thấp) có thể là do ba lý do chính. Thứ nhất, ở pH thấp, ví dụ pH 4.0, các ion PO_4^{3-} không phải cạnh tranh với các ion OH^- để được cố định vào bề mặt chất hấp phụ. Thứ hai, bề mặt bùn đỏ có xu hướng tích điện dương hơn khi pH giảm. Cụ thể, theo Smičiklas và cộng sự [27], điểm điện tích không (pH_{PZC}) của bùn đỏ gốc là khoảng 6.8; trong khi giá

Bảng 7. Nồng độ của photphat, Na^+ , và Ca^{2+} trước và sau hấp phụ

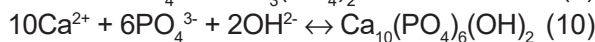
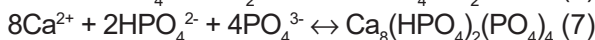
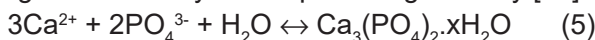
(C_0 : Nồng độ ban đầu; C_e : Nồng độ sau hấp phụ)

Chất hấp phụ	pH	PO_4^{3-} (mg/L)		Na^+ (mg/L)		Ca^{2+} (mg/L)	
		C_0	C_e	C_0	C_e	C_0	C_e
NN0	4.0	101.4	10.7	72.5	291.5	0.0	45.0
	5.0	101.4	0.0	72.5	213.5	0.0	33.5
	6.0	101.4	0.0	72.0	177.5	0.0	25.0
NN2	4.0	101.4	3.1	72.0	184.0	0.0	5.0
	5.0	101.4	23.0	72.5	136.5	0.0	4.0
	6.0	101.4	38.3	72.5	109.5	0.0	1.0



trị của bùn đỏ sau xử lý bằng axit yếu (0,05M HCl đến 0,1M HCl) là khoảng 6.0. Điều này có nghĩa là khi pH thấp hơn 6.0 (pH = 4.0 và pH = 5.0), bề mặt của NN2 sẽ tích điện dương, làm tăng hấp dẫn tĩnh điện đối với các anion như ion PO_4^{3-} , dẫn đến tăng hiệu quả hấp phụ. Thứ ba, môi trường axit có thể kích hoạt bề mặt của NN2 bằng cách hòa tan kiềm dư và các muối hòa tan, làm tăng độ rỗ xốp và diện tích bề mặt riêng của bùn đỏ, nâng cao hiệu quả hấp phụ đối với các ion PO_4^{3-} . Vì vậy, NN2 thể hiện hiệu quả hấp phụ tốt hơn khi pH giảm (hoặc trong điều kiện pH thấp). Đối với mẫu bùn đỏ gốc (NN0), ở pH 4.0 mẫu này hấp thụ 89,42% PO_4^{3-} từ dung dịch chứa 100 mg/L PO_4^{3-} , thấp hơn với mẫu NN2 ở cùng điều kiện. Điều này có thể được lý giải bằng hiệu ứng tăng diện tích bề mặt riêng của NN2 do xử lý axit như đã phân tích ở trên. Theo đó xử lý bằng axit sẽ loại bỏ kiềm dư, tăng độ rỗ xốp trên bề mặt bùn đỏ và tạo ra nhiều hơn các vị trí hoạt động để liên kết các ion PO_4^{3-} .

Tuy nhiên, hành vi của NN0 ở pH 5.0 và 6.0 có thể liên quan đến sự tạo thành kết tủa canxi photphat. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, quá trình kết tủa canxi photphat từ dung dịch lỏng rất phức tạp, trong đó có thể xảy ra các phản ứng sau đây [28].



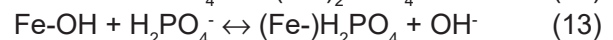
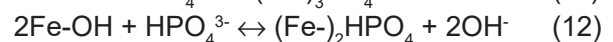
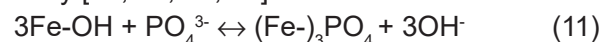
Điều kiện để các phản ứng này diễn ra được trình bày ở Bảng 6.

Từ Bảng 6 có thể thấy, ở pH < 7.0, nếu như cả HPO_4^{2-} và Ca^{2+} tồn tại trong dung dịch thì quá trình kết tủa canxi photphat có thể diễn ra (phản ứng 5), tạo thành brushit (di-canxi photphat dihydrat-DCPD). Vì tích số tan $K_{sp} = 0,25 \cdot 10^{-6}$, nồng độ tối thiểu cần thiết để phản ứng này xảy ra là $[Ca^{2+}] = [HPO_4^{2-}] = 0,5 \cdot 10^{-3}$ M. Căn cứ theo dữ liệu phân tích ICP-OES (được minh họa trong Bảng 7), nồng độ Ca^{2+} trong dung dịch sau lọc của NN0 là khoảng 25 - 34mg/L (tương đương $0,625 \cdot 10^{-3}$ - $0,85 \cdot 10^{-3}$ M), trong khi đó dung dịch ban đầu chứa khoảng 101,4 mg/L PO_4^{3-} (tương đương $1,07 \cdot 10^{-3}$ M). Mặt khác, ở pH 5.0 - 6.0, ion PO_4^{3-} có xu hướng kết hợp với ion H^+ trong dung dịch, tạo thành HPO_4^{2-} . Do đó, điều kiện này có lợi cho phản ứng (5) xảy ra, đồng

thời phản ứng (6) và (7) có khả năng diễn ra tiếp sau đó để tiếp tục kết tủa ion photphat ra khỏi dung dịch. Tuy nhiên, tại pH = 4.0, các phản ứng kết tủa khó xảy ra do tác động của môi trường axit mạnh; bởi vì theo Toshima và cộng sự, DCPD không thể được hình thành trong điều kiện pH < 4.5 [29].

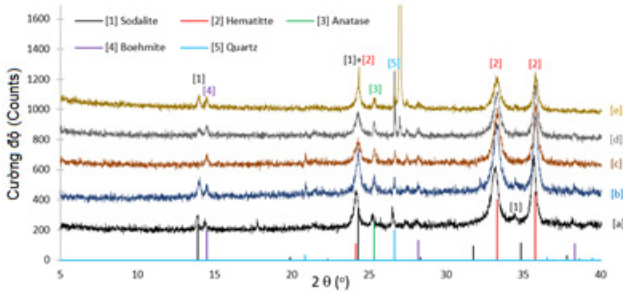
Kết quả phân tích XRD của bùn đỏ gốc và bùn đỏ sau xử lý sau khi hấp phụ photphat ở pH cố định và không cố định được minh họa trong Hình H.4 và H.5. Dễ nhận thấy, độ cao của các đỉnh đại diện cho pha Sodalit trong bùn đỏ gốc và bùn đỏ sau xử lý (tại 13,8°) giảm dần khi pH giá trị giảm từ 6.0 đến 4.0. Đồng thời, đỉnh này biến mất ở pH 4.0 trong khi các đỉnh đại diện cho các pha khác duy trì ổn định. Xu hướng này có thể được giải thích bởi sự hòa tan của pha Sodalite trong môi trường axit, như đã thảo luận ở trên. Bên cạnh đó, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các oxit kim loại, đặc biệt là nhôm và oxit sắt, có khả năng cố định photphat rất hiệu quả [30]. Do đó, sự hòa tan hầu như hoàn toàn của pha Sodalit, cùng với sự có mặt với tỷ lệ rất nhỏ của Bơmit, nhấn mạnh vai trò quan trọng của pha Hematit trong quá trình hấp phụ photphat. Giả thiết này hoàn toàn phù hợp với hành vi của mẫu NN2 (có hiệu suất hấp phụ tốt hơn NN0 ở pH 4.0 và đặc biệt là ở điều kiện không kiểm soát pH).

Như đã trình bày ở trên, mẫu NN2 là bùn đỏ đã được hoạt hóa bằng axit nên có thành phần pha Hematit cao hơn mẫu NN0 do các muối còn dư trong bùn đỏ bị hòa hòa bởi axit. Vì vậy, cơ chế hấp phụ photphat ở pH thấp (≤ 4.0) và ở điều kiện không kiểm soát pH có thể chủ yếu có thể được kiểm soát bằng cách tạo phức với pha Hematit ở mặt phân cách rắn-lỏng thông qua các phản ứng sau đây [12, 19, 30, 31]:

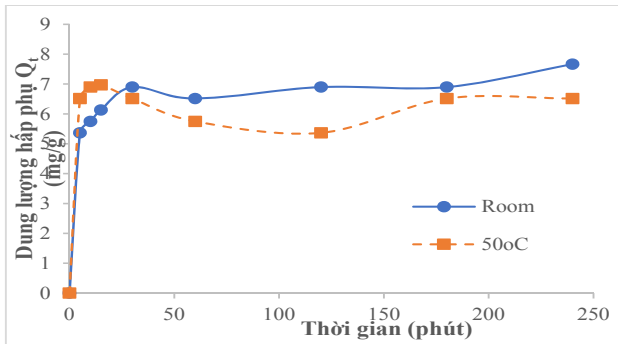


Trong đó: (Fe-OH) là bề mặt pha Hematit

Ở điều kiện pH cố định (cụ thể là pH = 5.0 và pH = 6.0), mặc dù pha Hematit vẫn tham gia vào quá trình hấp phụ, nhưng do cơ chế tạo thành kết tủa canxi photphat như đã trình bày ở trên chi phối quá trình, mẫu NN0 thể hiện khả năng cố định photphat vượt trội so với NN2. Nguyên nhân chính là vì phản ứng kết tủa canxi photphat (vốn không xuất hiện ở NN2 do mẫu này đã bị hòa tan hết dư lượng Ca) vượt trội so với phản ứng tạo phức của pha Hematit.

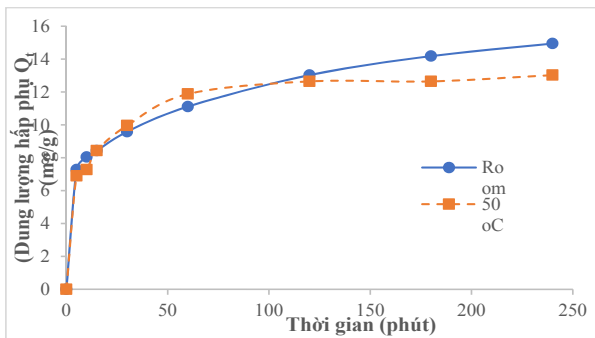


H.4 Phân tích XRD của: bùn đỏ thô (a); bùn đỏ thô sau hấp phụ PO₄³⁻ trong điều kiện không kiểm soát pH (b); pH 4.0 (c); pH 5.0 (d); và pH 6.0 (e).

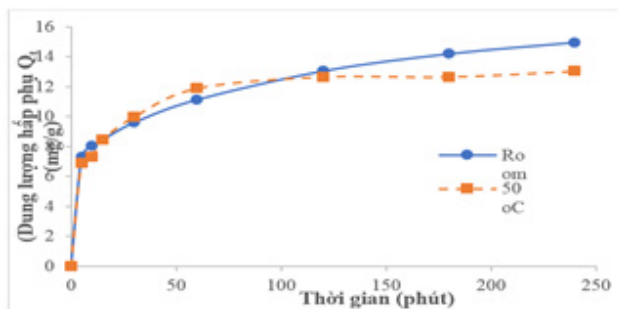


H.5. Phân tích XRD của: bùn đỏ đã xử lý bằng axit (a); bùn đỏ đã xử lý axit sau hấp phụ PO₄³⁻ trong điều kiện không kiểm soát pH (b); pH 4.0 (c); pH 5.0 (d); và pH 6.0 (e).

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ



H.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của bùn đỏ gốc



H.7. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng hấp phụ của bùn đỏ sau xử lý bằng axit

Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với sự hấp phụ photphat lên bùn đỏ gốc và bùn đỏ sau xử lý bằng axit được mô tả trong Hình H.6 và H.7. Có thể thấy, sự gia tăng nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến 50°C có ảnh hưởng không đáng kể đến khả năng hấp phụ photphat của cả hai mẫu NN0 và NN2. Đối với NN0, dung lượng hấp thụ photphat là khoảng 7,0 mg/g sau khi tiếp xúc 15 phút ở 50°C và 30 phút ở nhiệt độ phòng. Dung lượng hấp phụ của thử nghiệm ở nhiệt độ phòng tăng nhẹ theo thời gian, đạt 7,67 mg/g sau 240 phút, trong khi sự hấp thụ ở 50°C hầu như không thay đổi. Tương tự đối với NN2, dung lượng hấp phụ của mẫu này tốt hơn một chút ở nhiệt độ phòng, đạt 14,95mg/g sau 240 phút, trong khi con số tại 50°C là 13,03mg/g. Sự giảm nhẹ khả năng hấp phụ của bùn đỏ ở nhiệt độ cao có mối liên hệ với pH của môi trường hấp phụ được thể hiện trong Bảng 8.

Bảng 8. Giá trị pH của dung dịch

Mẫu	Nhiệt độ	pH	
		Dung dịch ban đầu	Dung dịch sau khi hấp phụ
NN0	Nhiệt độ phòng	3.01	8.08
	50°C	3.02	8.37
NN2	Nhiệt độ phòng	3.01	7.34
	50°C	3.02	7.98

Từ Bảng 8 có thể thấy, với cùng độ pH ban đầu, sự gia tăng nhiệt độ làm tăng giá trị pH của dung dịch sau hấp phụ. Nguyên nhân đằng sau xu hướng này có thể là do nhiệt độ cao thúc đẩy quá trình khuếch tán, làm giải phóng nhiều natri hơn từ lồng sodalit vào dung dịch, dẫn đến pH tăng. Khi pH môi trường tăng lên, hiệu suất hấp phụ của RM sẽ giảm, như đã được thảo luận ở trên. Xu hướng này trái ngược với nghiên cứu của Pradhan và cộng sự [12], vốn cho rằng hiệu suất hấp phụ của bùn đỏ sau xử lý bằng axit tăng lên cùng với sự gia tăng nhiệt độ từ 30°C đến 60°C. Sự thiếu tương đồng này có thể được giải thích bởi sự khác biệt trong quy trình xử lý axit. Theo đó, Pradhan và cộng sự đã sử dụng HCl đậm đặc (HCl 20%) để xử lý dẫn đến sự hòa tan hoàn toàn pha sodalit và kiềm dư trong bùn đỏ. Do đó, khi bùn đỏ tiếp xúc với dung dịch chứa photphat, pH của dung dịch không tăng lên do kiềm dư không còn được giải phóng vào



dung dịch. Và như vậy, quá trình hấp phụ có thể không bị ảnh hưởng bởi môi trường kiềm, thay vào đó hành vi hấp phụ chỉ còn bị ảnh hưởng chủ yếu bởi pha Hematit (thành phần chính là Fe_2O_3) vốn có bản chất thu nhiệt khi hấp phụ photphat [30, 32]. Xu hướng này cũng cố thêm lập luận đã trình bày ở trên: pha Hematit quyết định khả năng hấp phụ photphat của bùn đỏ sau xử lý axit ở pH không cố định, cũng như là bùn đỏ thô và bùn đỏ sau xử lý axit ở $\text{pH} < 4.0$.

KẾT LUẬN

➤ Ngoài việc cải thiện diện tích bề mặt riêng, axit còn có thể thay đổi các thành phần khoáng học của bùn đỏ (đặc biệt là pha Sodalit) với mức độ ảnh hưởng phụ thuộc vào nồng độ của axit sử dụng. Ở nồng độ thấp, quá trình trao đổi ion diễn ra, trong đó các ion Na^+ ngậm trong pha Sodalit được thay thế bằng các proton. Khi nồng độ axit là 0,25M hoặc đậm đặc hơn, pha Sodalit sẽ bị hòa tan hoàn toàn;

➤ Dưới tác dụng của axit có thể cải thiện sự hấp

phụ photphat của bùn đỏ ở điều kiện pH biến động. Điều này nhấn mạnh vai trò của pha Hematit trong việc cố định photphat, trong đó photphat được hấp phụ lên bề mặt bùn đỏ bằng cách tạo phức với pha Hematit ở mặt phân cách rắn-lỏng;

➤ Nhiệt độ có ảnh hưởng không đáng kể đến sự hấp phụ photphat của cả bùn đỏ thô và bùn đỏ sau xử lý bằng axit;

➤ Độ pH của môi trường hấp phụ có ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình cố định photphat. Bùn đỏ sau xử lý bằng axit hoạt động tốt hơn ở pH thấp và pH biến động, môi trường pH 5.0 và 6.0 rất có lợi cho sự hấp phụ photphat lên bùn đỏ thô do sự kết tủa canxi photphat.

➤ Kết quả nghiên cứu có thể tham khảo trong phát triển các phương pháp xử lý với chi phí thấp để tái sử dụng bùn đỏ, giảm thiểu ảnh hưởng đến môi trường của loại vật chất này. Theo đó, có thể cân nhắc sử dụng bùn đỏ đã hoạt hóa bằng axit HCl loãng hoặc sử dụng trực tiếp bùn đỏ thô có chứa canxi làm chất hấp thụ photphat giá thành rẻ □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Wang, L.; Sun, N.; Tang, H.; Sun, W. (2019), A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis. *Minerals (Basel)* 2019, 9 (6), 362.
2. Mayes, W. M.; Burke, I. T.; Gomes, H. I.; Anton, Á. D.; Molnár, M.; Feigl, V.; Ujaczki, É. (2016), Advances in Understanding Environmental Risks of Red Mud After the Ajka Spill, Hungary. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2016, 2 (4), 332-343.
3. Dubey, K.; Dubey, K. P. (2011), A Study of the Effect of Red Mud Amendments on the Growth of Cyanobacterial Species. *Bioremediation journal* 2011, 15 (3), 133-139.
4. Liu, Z.; Li, H. (2015), Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review. *Hydrometallurgy* 2015, 155, 29-43.
5. Borra, C. R.; Blanpain, B.; Pontikes, Y.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. (2016), Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy* 2016, 2 (4), 365-386.
6. Yang, J.; Xiao, B. (2008), Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process. *Construction & building materials* 2008, 22 (12), 2299-2307.
7. Bhatnagar, A.; Vilar, V. J. P.; Botelho, C. M. S.; Boaventura, R. A. R. (2011), A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater. *Environ Technol* 2011, 32 (3), 231-249.
8. Peng, H.; Kim, T.; Vaughan, J. (2020), Acid Leaching of Desilication Products: Implications for Acid Neutralization of Bauxite Residue. *Ind. Eng. Chem. Res* 2020, 59 (17), 8174-8182.
9. Li, X.; Ji, M.; Nghiem, L. D.; Zhao, Y.; Liu, D.; Yang, Y.; Wang, Q.; Trinh, Q. T.; Vo, D.-V. N.; Pham, V. Q.; Tran, N. H. (2020), A novel red mud adsorbent for phosphorus and diclofenac removal from wastewater. *Journal of molecular liquids* 2020, 303, 112286.
10. Almanassra, I. W.; Kochkodan, V.; McKay, G.; Atieh, M. A.; Al-Ansari, T. (2021), Review of phosphate removal from water by carbonaceous sorbents. *J Environ Manage* 2021, 287, 112245.



11. Koumanova, B.; Drame, M.; Popangelova, M. (1997), Phosphate removal from aqueous solutions using red mud wasted in bauxite Bayer's process. *Resources, conservation and recycling* 1997, 19 (1), 11-20.
12. Pradhan, J.; Das, J.; Das, S.; Thakur, R. S. (1998), Adsorption of Phosphate from Aqueous Solution Using Activated Red Mud. *J Colloid Interface Sci* 1998, 204 (1), 169-172.
13. Mohanty, S.; Pradhan, J.; Das, S. N.; Thakur, R. S. (2004), Removal of phosphorus from aqueous solution using alumized red mud. *International journal of environmental studies* 2004, 61 (6), 687-697.
14. Li, Y.; Liu, C.; Luan, Z.; Peng, X.; Zhu, C.; Chen, Z.; Zhang, Z.; Fan, J.; Jia, Z. (2006), Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J Hazard Mater* 2006, 137 (1), 374-383.
15. Shivkumar, S. P.; Najar, P. A. M.; Vijay, M. T. (2016), Removal of Phosphate Using Red Mud: An Environmentally Hazardous Waste By-Product of Alumina Industry. *Advances in physical chemistry* 2016, 2016.
16. Akhurst, D. J.; Jones, G. B.; Clark, M.; McConchie, D. (2006), Phosphate Removal from Aqueous Solutions using Neutralised Bauxite Refinery Residues (Bauxsol™). *Environmental chemistry* 2006, 3 (1), 65.
17. Ye, J.; Cong, X.; Zhang, P.; Hoffmann, E.; Zeng, G.; Liu, Y.; Fang, W.; Wu, Y.; Zhang, H. (2015), Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process. *Applied surface science* 2015, 356, 128-134.
18. Ye, J.; Cong, X.; Zhang, P.; Zeng, G.; Hoffmann, E.; Liu, Y.; Wu, Y.; Zhang, H.; Fang, W.; Hahn, H. H. (2016), Application of acid-activated Bauxsol for wastewater treatment with high phosphate concentration: Characterization, adsorption optimization, and desorption behaviors. *J Environ Manage* 2016, 167, 1-7.
19. Ye, J.; Zhang, P.; Hoffmann, E.; Zeng, G.; Tang, Y.; Dresely, J.; Liu, Y. (2014), Comparison of Response Surface Methodology and Artificial Neural Network in Optimization and Prediction of Acid Activation of Bauxsol for Phosphorus Adsorption. *Water, air, and soil pollution* 2014, 225 (12), 1-11.
20. Huang, W.; Wang, S.; Zhu, Z.; Li, L.; Yao, X.; Rudolph, V.; Haghseresht, F. (2008), Phosphate removal from wastewater using red mud. *J Hazard Mater* 2008, 158 (1), 35-42.
21. Guo, T.; Yang, H.; Liu, Q.; Gu, H.; Wang, N.; Yu, W.; Dai, Y. (2018), Adsorptive removal of phosphate from aqueous solutions using different types of red mud. *Water Sci Technol* 2018, 2017 (2), 570-577.
22. Peng, H.; Ding, M.; Vaughan, J. (2018), The Anion Effect on Zeolite Linde Type A to Sodalite Phase Transformation. *Ind. Eng. Chem. Res* 2018, 57 (31), 10292-10302.
23. Vogrin, J.; Santini, T.; Peng, H.; Vaughan, J. (2020), The anion effect on sodium aluminosilicates formed under Bayer process digestion conditions. *Hydrometallurgy* 2020, 192, 105236.
24. Wang, S.; Tuan, N.; Peng, H.; Huang, L. (2020), On the Mechanism of Sodic Removal from Bauxite Residue and Bauxite Desilication Products (BDP) Using Acetic Acid. *JOM (1989)* 2020, 72 (1), 309-318.
25. Gräfe, M.; Power, G.; Klauber, C. (2011), Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy* 2011, 108 (1), 60-79.
26. Hubicki, Z. (2012), Selective Removal of Heavy Metal Ions from Waters and Waste Waters Using Ion Exchange Methods. IntechOpen: 2012.
27. SmiAiklas, I.; Smiljani A, S.; PeriA-GrujiA, A.; A IjiviA-IvanoviA, M.; MitriA, M.; AntonoviA, D. (2014), Effect of acid treatment on red mud properties with implications on Ni(II) sorption and stability. *Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland: 1996)* 2014, 242, 27-35.
28. Saba, D.; Armando, B.; Doretta, C.; Arianna, C.; Andrea, G. C. (2018), Impact of pH and Ionic Molar Ratios on Phosphorous Forms Precipitation and Recovery from Different Wastewater Sludges. *Resources (Basel)* 2018, 7 (4), 71.



29. Toshima, T.; Hamai, R.; Tafu, M.; Takemura, Y.; Fujita, S.; Chohji, T.; Tanda, S.; Li, S.; Qin, G. W. (2014), Morphology control of brushite prepared by aqueous solution synthesis. *Journal of Asian Ceramic Societies* 2014, 2 (1), 52-56.
30. Li, M.; Liu, J.; Xu, Y.; Qian, G. (2016), Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: A comparative review. *Environmental reviews* 2016, 24 (3), 319-332.
31. Elzinga, E. J.; Sparks, D. L. (2007), Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *J Colloid Interface Sci* 2007, 308 (1), 53-70.
32. Shabnam, N.; Ahn, Y.; Maksachev, A.; Lee, J. H.; Huang, C.-P.; Kim, H. (2019), Application of red-mud based ceramic media for phosphate uptake from water and evaluation of their effects on growth of *Iris latifolia* seedling. *Sci Total Environ* 2019, 688, 724-731.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả cảm ơn Phòng thí nghiệm thủy Luyện kim - Đại học Queensland đã hỗ trợ và cung cấp mẫu vật và các thiết bị, dụng cụ thí nghiệm phục vụ cho quá trình nghiên cứu.

RESEARCH ON THE MECHANISM OF TREATING RED MUD WITH ACID AND THE UTILIZATION OF RED MUD AS PHOSPHATE ADSORBENT

Vu Ngoc Quy, James Vaughan, Hong Peng

ABSTRACT

A low-cost approach to red mud utilization has not been achieved due to the complicated composition of this bauxite residue. In this study, the mechanism that acid modifies red mud and how it impacts phosphate (PO_4^{3-}) adsorption behaviours were investigated. The experimental data indicate that hydrochloric acid could significantly modify red mud mineral composition. Low acid concentrations would considerably reduce red mud alkalinity through the ion-exchange process between protons and the sodalite phase. A concentration of 0.25M and higher could completely dissolve the sodalite phase, leaving behind a highly absorbable surface. Acid-treated red mud exhibited a better phosphate adsorption capability than original red mud under an uncontrolled pH condition, while an excellent performance of original red mud was observed at pH 5.0 and 6.0 due to calcium phosphate precipitation, excluding 100% of phosphate from the solution containing 100mg/L PO_4^{3-} . It was also found that the Hematite phase was highly responsible for phosphate immobilization of acid-treated red mud, while temperature had a limited effect on the adsorption process. Red mud could be utilized as a low-cost adsorbent for the wastewater treatment industry.

Keywords: red mud, acid treatment, phosphate adsorption, low-cost approach.

Ngày nhận bài: 18/4/2022;

Ngày gửi phản biện: 18/4/2022;

Ngày nhận phản biện: 15/5/2022;

Ngày chấp nhận đăng: 25/5/2022.

Trách nhiệm pháp lý của các tác giả bài báo: Các tác giả hoàn toàn chịu trách nhiệm về các số liệu, nội dung công bố trong bài báo theo Luật Báo chí Việt Nam.