



NGHIÊN CỨU THĂM DÒ THU HỒI PHÈN NHÔM VÀ SẮT (III) OXIT TỪ Bùn ĐỎ CỦA CÔNG TY NHÔM ĐẮK NÔNG - TKV

Nguyễn Bá Phong
 Công ty Nhôm Đắk Nông- TKV
Phạm Thanh Hải
 Trường Đại học Mỏ - Địa chất
 Email: phamthanhhai@humg.edu.vn

TÓM TẮT

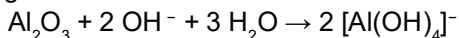
Công ty Nhôm Đắk Nông - TKV thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam, có nhiệm vụ khai thác chế biến quặng boxit thành alumin. Công nghệ của nhà máy sử dụng là quy trình Bayer với năng suất sản phẩm 650000 tấn alumin/năm và 1,4 triệu tấn bùn đỏ. Hiện tại bùn đỏ đang được lưu giữ trong các hồ. Để giải quyết vấn đề tận thu kim loại và các chất có ích khác đi kèm trong bùn, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu về thành phần vật chất và triển khai thí nghiệm: thu hồi phèn nhôm, sắt (III) oxit từ bùn đỏ của Công ty Nhôm Đắk Nông - TKV. Dựa trên các kết quả nghiên cứu, một quy trình công nghệ được đề xuất cho nghiên cứu sâu nhằm tận thu các chất có ích từ bùn đỏ. Công trình nghiên cứu này phù hợp với các định hướng về sử dụng hợp lý nguồn tài nguyên khoáng sản trong bối cảnh kinh tế tuần hoàn.

Từ khóa: quặng boxit, bùn đỏ, alumin, phèn nhôm, sắt (III) oxit

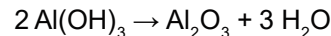
1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Công ty Nhôm Đắk Nông – TKV có nhiệm vụ khai thác chế biến quặng boxit thành alumin. Công nghệ của nhà máy sử dụng là quy trình Bayer với năng suất sản phẩm 650000 tấn alumin/năm và 1,4 triệu tấn bùn đỏ. Trong thực tế sản xuất, trung bình lượng huyền phù bùn đỏ sản sinh mỗi năm là 1,2 - 1,4 triệu tấn/năm. Từ năm 2017 đến nay lượng bùn đỏ thải ra hồ chứa ước đạt 8,4 triệu tấn. Điều này dẫn đến một số bất lợi như lãng phí tài nguyên, chi phí xây dựng hồ cao, lượng bùn dần tăng cao [1, 2, 4].

Theo các tài liệu nghiên cứu địa chất, trong quặng boxit có đến 30 - 54% là alumin (Al_2O_3), phần còn lại là các silicat, nhiều dạng oxit sắt, và dioxit titan. Alumin (Al_2O_3) phải được tinh chế trước khi có thể sử dụng để điện phân sản xuất ra nhôm kim loại (Al). Trong công nghệ Bayer, boxit bị chuyển hóa bởi một luồng dung dịch natri hydroxit (NaOH) nóng lên tới 175°C để trở thành hydroxit nhôm ($Al(OH)_3$) tan trong dung dịch hydroxit theo phản ứng sau:



Các thành phần hóa học khác trong boxit không hòa tan theo phản ứng trên được lọc và loại bỏ ra khỏi dung dịch tạo thành bùn đỏ, quặng đuôi của loại quặng boxit. Chính thành phần bùn đỏ này gây nên vấn nạn môi trường giống như các loại quặng đuôi của các khoáng sản kim loại màu nói chung. Tiếp theo, dung dịch hydroxit được làm lạnh và hydroxit nhôm (ở dạng hòa tan) tạo thành một dạng chất rắn, bông, có màu trắng. Khi được nung nóng lên tới 1050°C (quá trình canxit hóa), hydroxit nhôm phân rã vì nhiệt trở thành alumin và giải phóng hơi nước:



Thành phần chủ yếu trong bùn đỏ là nhôm và sắt, tồn tại ở các dạng hợp chất, có độ hạt mịn đến siêu mịn. Các kim loại này nếu không được thu hồi và chế biến sẽ gây ra một sự lãng phí lớn tài nguyên khoáng sản. Trên thế giới và ở Việt Nam, đã có rất nhiều các công trình nghiên cứu xử lý bùn đỏ cũng như thu hồi chất có ích song vẫn chưa được áp dụng vào thực tế. Nguyên nhân của vấn đề này là do sản phẩm thu được sau xử lý bùn đỏ chưa đáp ứng được yêu cầu của thị trường và chưa thực sự



mang lại hiệu quả kinh tế. Trong khi phenôl từ lâu đã được biết đến là sản phẩm được sử dụng rộng rãi trong xử lý nước thải sinh hoạt và công nghiệp thì sắt (III) oxit được sử dụng rộng rãi làm chất chỉ thị màu trong sản xuất sơn, mực in và vật liệu xây dựng. Giải pháp công nghệ sản xuất sản phẩm phenôl và sắt (III) oxit đáp ứng nhu cầu của các hộ tiêu thụ, góp phần sử dụng tổng hợp tài nguyên, giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Mặt khác, bã thải của bùn đỏ sau khi được xử lý bằng quá trình này có thể phối hợp với bã thải lên men tạo thành chế phẩm cho sản xuất nông nghiệp. Giải pháp công nghệ này mang lại hiệu quả kinh tế, tận thu tài nguyên, hoàn thiện dây chuyền chế biến và đặc biệt không tạo ra sản phẩm thải.

2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

2.1. Giới thiệu về bùn đỏ

Huyền phù bùn đỏ có tính kiềm cao, $\text{pH} > 12$ do sự có mặt của NaOH và Na_2CO_3 (chiếm 1-6% khối lượng); được biểu thị bằng lượng Na_2O . Thành phần của bùn đỏ là hỗn hợp các oxit kim loại rắn. Màu đỏ của bã thải hòa tách này là do màu của thành phần sắt oxit, chiếm khoảng 60% khối lượng, do đó nó được gọi là bùn đỏ. Ngoài ra, trong bùn đỏ còn có silicat, nhôm, oxit titan. Lượng bùn đỏ sản sinh ra, tính trên mỗi tấn alumin chủ yếu phụ thuộc loại quặng boxit được sử dụng (khoảng 2,5 tấn bùn đỏ/tấn alumin).

Mỗi năm có khoảng 200 triệu tấn quặng boxit được khai thác trên thế giới để sản xuất alumin, sản sinh ra khoảng 120 triệu tấn bùn đỏ. Bùn đỏ chứa nhiều kiềm được chứa trong các hồ lớn. Ở một số nước như Pháp, Anh, Đức, Nhật, bùn đỏ được thải ra biển do nhà máy gần biển và diện tích đất chật hẹp không phù hợp làm hồ chứa bùn [1]. Có nhiều vấn đề trong quản lý bùn đỏ, trong đó có một số vấn đề chính như chi phí xây dựng, bảo trì hồ chứa lớn. Trên thế giới ngày càng có nhiều nghiên cứu về bùn đỏ ở quy mô phòng thí nghiệm để tìm cách sử dụng bùn đỏ hiệu quả, phát triển ra nhiều loại sản phẩm từ bùn đỏ.

2.2. Tình trạng quản lý bùn đỏ trên thế giới

Các vấn đề chính liên quan đến phương pháp quản lý bùn đỏ là hàm lượng kiềm và các tạp chất trong thành phần bùn đỏ. Về hàm lượng kiềm:

bùn đỏ chứa kiềm ở dạng bám dính 1-2% và kiềm liên kết 3-6%. Một lượng lớn soda hoạt động như một rào cản sơ bộ trong việc sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu thô cho các ứng dụng công nghiệp như sản xuất xi măng và clinker, ngành công nghiệp thép, gạch xây dựng. Về các tạp chất có trong thành phần bùn đỏ: thành phần hóa học và thành phần khoáng vật của bùn đỏ phụ thuộc vào bản chất của boxit và các thông số công nghệ luyện kim. Điều này dẫn đến các phương pháp sử dụng bùn đỏ khác nhau, không thể sử dụng một phương pháp chung để áp dụng trên toàn thế giới. Các phương pháp thải chính hiện nay trên thế giới bao gồm thải ra biển, thải ướt, xếp chồng khô và xử lý khô. Ở phương pháp thải ra biển, sau khi lắng rửa bùn đỏ, huyền phù được dẫn trực tiếp ra biển. Quá trình này làm giảm tác động môi trường đến đất nhưng nó có thể mang kim loại độc hại vào môi trường biển và làm tăng độ đục của biển do bùn mịn và sự hình thành các hợp chất keo tụ magiê và nhôm. Qua thực tế thải bùn thì Pháp và Nhật Bản đã ủng hộ việc thải bùn ra biển là giải pháp kinh tế và an toàn môi trường nhất. Ở Nhật Bản, diện tích đất cho thải bùn bị giới hạn nên phải thải bùn ra biển. Đối với phương pháp thải ướt, huyền phù được thải trực tiếp ra hồ chứa và khô tự nhiên. Cho đến năm 1975 thì hầu hết các nhà máy alumin sử dụng phương pháp thải ướt. Đối với phương pháp xếp chồng khô, bùn đỏ được lắng đến hàm lượng rắn 48-55% và thải ra ở dạng các lớp mỏng, sau khi khô thì thải lớp tiếp theo lên trên đó. Các lớp có thể được xếp chồng lên nhau một cách an toàn. Điều này làm giảm diện tích xử lý nhưng có thể làm tăng bụi và tăng kinh phí đóng cửa khu chứa bùn. Nhà máy MOTIM ở Hungary đã áp dụng thành công phương pháp thải này. Giải pháp xử lý khô là phương pháp trong đó bùn được lọc thành bánh khô (>65% chất rắn) và bánh lọc được rửa trên bộ lọc bằng nước hoặc hơi nước để thu hồi xút và giảm thiểu độ kiềm của bùn. Sau đó bùn khô được vận chuyển bằng xe tải hoặc băng tải đến nơi thải. Phương pháp này làm giảm diện tích lưu trữ nhưng đòi hỏi phải lắp đặt và vận hành nhà máy lọc. Công nghệ lọc tăng áp Bokela tại nhà máy Stade ở Đức đã nghiên cứu đạt đến hàm lượng chất rắn trong bùn sau lọc lớn hơn 75%. Phương án lọc hơi nước tăng áp là giải



pháp tối ưu hơn cả. Tuy nhiên hiệu suất rửa kiềm vẫn chưa cao và kiềm vẫn còn tồn tại trong bùn sau lọc [1, 4].

Độ kiềm trong bùn đỏ có thể được giảm hơn nữa bằng cách sử dụng các phương pháp phù hợp để trung hòa bùn đỏ. Theo Hướng dẫn của Hội đồng Bảo tồn và Môi trường Úc và New Zealand và Hội đồng Quản lý Nông nghiệp và Tài nguyên của Úc và New Zealand, dung dịch có tính kiềm mạnh với độ pH cao, yêu cầu trung hòa đến độ pH dưới 9 với giá trị tối ưu là 8,5-8,9 có thể thải ra môi trường một cách an toàn [4, 5].

Tại nhà máy Alumin Nhân Cơ, bùn đỏ được lưu trữ tại hồ bùn đỏ. Hồ bùn đỏ nằm ở thung lũng tiếp giáp với hàng rào phía Nam của khu vực Nhà máy alumin Nhân Cơ. Xây 6 thân đập dọc theo thung lũng, tính theo năng suất mỗi năm là 650.000 tấn alumin, thì quy hoạch dung tích hồ bùn đỏ có thể thỏa mãn yêu cầu chứa bùn đỏ thải trong hơn 30 năm. Hồ bùn đỏ được xây dựng và sử dụng theo từng giai đoạn. Giai đoạn một xây hai khoang để thỏa mãn niên hạn chứa từ 5 năm trở lên, rồi sau đó mỗi kỳ tiếp theo thì xây thêm một khoang.

Trong dây chuyền công nghệ thì bùn đỏ được vận chuyển đến hồ chứa qua đường ống, và được lưu trữ trong khoang bằng phương pháp thải ướt. Nước thu hồi trong khoang chủ yếu thu qua giếng thu hồi nước và được bơm tuần hoàn về nhà máy để sử dụng tận thu kiềm và đảm bảo môi trường.

2.3. Các nghiên cứu về xử lý bùn đỏ

a) Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Việc lưu trữ một lượng lớn bùn đỏ thường sinh ra các vấn đề kinh tế do phải bảo trì khu vực chứa. Tuy nhiên, việc ứng dụng bùn đỏ không thể theo một phương pháp thống nhất trên toàn thế giới vì thành phần bùn đỏ khác nhau trên thế giới. Cho nên có rất nhiều các nghiên cứu và phát triển về thải loại, lưu trữ và sử dụng bùn đỏ trên thế giới. Đặc biệt, có nhiều nỗ lực trong việc tìm kiếm phương pháp sử dụng bùn đỏ để giúp cho ngành công nghệ sản xuất alumin không để lại chất thải nào. Đó là phát triển một công nghệ tiêu thụ hết bùn đỏ hoặc chuyển đổi nó thành một nguồn tài nguyên thứ cấp.

Từ những năm 1950, các nhà khoa học đã thực hiện các dự án nghiên cứu việc xử lý và sử dụng

bùn đỏ. Dựa theo các tính chất vật lý và hóa học đặc biệt của bùn đỏ, phương pháp xử lý bùn đỏ được phân loại như sau: (1) Thu hồi các nguyên tố có giá trị từ bùn đỏ (kim loại, oxit kim loại (Al_2O_3 , Na_2O , Fe, Mg), kim loại đất hiếm (scandi, galli, yttri, urani); (2) Sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng (xi măng, bê tông, gạch, gốm thủy tinh, vật liệu chống ăn mòn); sử dụng bùn đỏ làm thuốc nhuộm; (3) Sử dụng bùn đỏ làm chất độn; xử lý nước (loại bỏ photpho, flo, nitrat, các ion kim loại khác, loại bỏ màu, chất ô nhiễm hữu cơ, vi rút, vi khuẩn); (4) Sử dụng bùn đỏ làm chất hấp phụ và làm sạch khí thải độc hại; sử dụng bùn đỏ làm chất xúc tác (xúc tác hydro hóa, khử clo và phản ứng hydrodechlorination, oxy hóa hydrocarbon) [1, 4].

Một số ứng dụng cụ thể đã được thực hiện như: (1) Loại bỏ các kim loại nặng độc hại như F, Cr (VI), As, Va, Mo, đồng, phosphat và niken từ nước và nước thải; (2) Sử dụng làm chất đông máu, chất hấp phụ và chất xúc tác; (3) Phụ gia cho sản xuất xi măng. (4) Sử dụng làm chất điều hòa đất / phân bón; (5) Chuẩn bị vật liệu gốm, gạch và gốm thủy tinh; (6) Gạch xây dựng làm vật liệu xây dựng và vật liệu làm đường giao thông; (7) Tổng hợp vật liệu polymer vô cơ; (8) Phát triển các khối xây dựng, gạch và gạch rỗng, sử dụng hỗn hợp bùn đỏ, xỉ lò cao và tro bay; (9) Phát triển cửa composit bùn đỏ cốt sợi. (10) Giảm thiểu thoát nước axit từ mỏ; (11) Sơn lót được sản xuất từ hỗn hợp bùn đỏ; (12) Thu hồi kim loại sắt, nhôm, zirconia, titan từ bùn đỏ và sản xuất ferro-titan [4, 5].

b) Tình hình nghiên cứu trong nước

Hiện nay, tại Việt Nam có 2 nhà máy sản xuất alumin là Nhà máy alumin Tân Rai (Lâm Đồng) vận hành thương mại từ năm 2013 và Nhà máy alumin Nhân Cơ (Đắk Nông) vận hành thương mại từ năm 2017. Tổng sản lượng thiết kế là 1,3 triệu tấn alumin quy đổi/năm và lượng bùn đỏ thải ra của cả hai nhà máy hàng năm là khoảng 2,4 triệu tấn. Công nghệ sản xuất alumin tại Việt Nam còn khá mới mẻ, do đó chưa có nhiều nghiên cứu xử lý, lưu trữ, sử dụng bùn đỏ từ các nhà máy sản xuất alumin, cũng như chưa có giải pháp nào được tổ chức triển khai ứng dụng trong thực tế. Về cơ bản các nghiên cứu trong nước cũng nằm trong các hướng nghiên cứu, thử nghiệm như trên thế giới



và được thực hiện chủ yếu bởi một số viện nghiên cứu [2, 3, 5].

Nhóm nghiên cứu Trường Đại học Khoa học Tự nhiên (Đại học Quốc gia Hà Nội) đã thực hiện đề tài “Nghiên cứu khả năng chế tạo vật liệu xây dựng từ bùn đỏ phát sinh trong công nghệ sản xuất Alumin ở Tây Nguyên”. Nghiên cứu đã đề xuất giải pháp xử lý bùn đỏ thành gạch gốm xây dựng bằng phối liệu bùn đỏ với các phụ gia đất sét và cát xây dựng trên dây chuyền sản xuất gạch đất sét nung bằng lò tuynel và đã tạo ra gạch có độ bền cơ học cao, an toàn về môi trường, mang lại hiệu quả kinh tế cao. Viện Khoa học Công nghệ Mỏ - Luyện kim thuộc Bộ Công Thương đã tiến hành nghiên cứu khả năng xử lý bùn đỏ thải từ nhà máy sản xuất alumin và sản xuất hydroxyt nhôm bằng phương pháp trung hòa nước biển để giảm độ pH bùn đỏ xuống pH = 8 ÷ 9 nhằm làm giảm áp lực giải quyết vấn đề bùn đỏ cho các nhà máy sản xuất alumin và sản xuất hydroxyt nhôm, mang lại lợi ích kinh tế cho đơn vị sản xuất. Viện Khoa học Công nghệ Mỏ - Vinacomin thuộc Tập đoàn Than - Khoáng sản Việt Nam đã nghiên cứu, đề xuất phương án khả thi thải khô bùn đỏ cho Nhà máy alumin Lâm Đồng. Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã nghiên cứu đề tài “Quy trình công nghệ sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ”. Viện Hóa học (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) đã nghiên cứu đề tài “Nghiên cứu công nghệ sản xuất thép và vật liệu không nung từ bùn đỏ trong quá trình sản xuất alumin tại Tây Nguyên”. Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã nghiên cứu thành công việc tận dụng thành phần có ích của bùn đỏ, để tạo ra một loại vật liệu mới có khả năng xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong nước thải, thân thiện với môi trường, có khả năng hấp thụ cao, giá thành rẻ, phù hợp với điều kiện Việt Nam. Viện Chuyên ngành Bê tông - Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng đã chế tạo được gạch không nung sử dụng 100% bùn đỏ và bùn đỏ kết hợp với tro bay của chính nhà máy nhiệt điện của dự án. Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam) sản xuất chất keo tụ và bột màu từ bùn đỏ Tây Nguyên. Các đề tài đều thể hiện được khả năng ứng dụng và triển vọng tốt trong xử lý bùn đỏ. Trong phạm vi bài

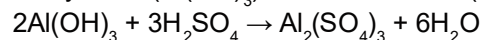
báo này, nhóm tác giả đã nghiên cứu và giới thiệu một công nghệ mới để sản xuất phèn chua và sắt (III) oxit từ bùn đỏ. Kết quả nghiên cứu mở ra khả năng áp dụng trong thực tế sản xuất.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

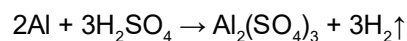
3.1. Cơ sở lý thuyết

Phèn chua là một loại hợp chất hóa học, thường là muối sunfat kép ngậm nước của nhôm có công thức chung $XAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, trong đó X là cation hóa trị một như kali, natri hoặc amoni [6]. Các loại phèn khác được đặt tên theo ion hóa trị một, chẳng hạn như phèn natri và phèn amoni. Trong hầu hết các ngành công nghiệp, tên “phèn” được dùng để chỉ nhôm sunfat, $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$, được sử dụng cho hầu hết quá trình keo tụ công nghiệp [4].

Để sản xuất phèn, một số đi từ các dạng khoáng chất, quan trọng nhất là alunite. Trong thực tế sản xuất công nghiệp, các loại phèn quan trọng nhất - kali, natri và amoni được điều chế từ các phản ứng hóa học. Các công thức điển hình liên quan đến việc kết hợp nhôm sunfat và cation hóa trị một sunfat [6]. Trong đó, thành phần quan trọng là nhôm sunfat, thường thu được bằng cách xử lý các khoáng chất như đá phiến phèn, boxit và criolit bằng axit sunfuric [6]. Trong phòng thí nghiệm, nhôm sunfat có thể được tạo ra bằng cách thêm nhôm hydroxit ($Al(OH)_3$) vào axit sunfuric (H_2SO_4):



Hoặc bằng cách nung kim loại nhôm trong dung dịch axit sunfuric:



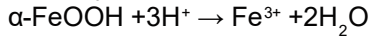
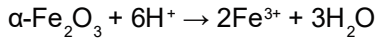
Trong quá trình điều chế nhôm sunfat từ đất sét hoặc từ boxit, vật liệu này được nung nhẹ, sau đó trộn với axit sunfuric và nước rồi đun nóng dần đến sôi, nếu sử dụng axit đậm đặc thì thường không cần nhiệt bên ngoài vì sự hình thành nhôm sunfat tỏa nhiệt. Bùn đỏ thường chứa khoảng 10 - 22% nhôm. Đây là nguồn nguyên liệu quan trọng để cung cấp cho quá trình sản xuất phèn.

Ngoài ra, trong bùn đỏ tồn tại một lượng lớn Fe_2O_3 . Lượng sắt (III) oxit này có thể được sử dụng làm chất chỉ đạo màu trong lĩnh vực pha màu của ngành công nghiệp sơn, mực in, đồ gốm và vật liệu xây dựng. Dạng khoáng vật tồn tại chủ yếu của Fe trong bùn đỏ là hematit ($\alpha-Fe_2O_3$) và goetit ($\alpha-FeO[OH]$). Bột sắt (III) oxit có thể được thu hồi

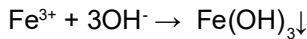


thông qua các quá trình hòa tách, kết tủa bằng HCl và NaOH [7, 8].

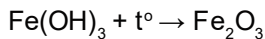
Quá trình hòa tách diễn ra như sau:



Quá trình kết tủa muối sắt (III):



Sắt (III) hydroxit sau đó được nhiệt phân đến khối lượng không đổi để thu được Fe₂O₃ theo phản ứng sau:



Dựa trên các cơ sở lý thuyết trên, nhóm nghiên cứu đã tiến hành các thí nghiệm thăm dò sơ bộ, đánh giá khả năng thu hồi các chất có ích phục vụ cho các ngành công nghiệp chế biến và sản xuất. Kết quả được trình bày trong Mục 3.3.

3.2. Mẫu nghiên cứu

Mẫu nghiên cứu được lấy tại hồ bùn đỏ của Nhà máy nhôm Nhân Cơ. Mẫu được lấy theo nguyên tắc cắt ngang dòng tại van xả trước khi xả ra hồ chứa để đảm bảo tính đại diện, nguyên mẫu. Do đối tượng là bùn thải của công nghệ Bayer với chất lượng và kích thước hạt tương đối đồng đều, độ hạt chủ yếu < 0,15 mm, nên mẫu kỹ thuật được lấy bằng phương pháp thủ công (sử dụng hộp hứng mẫu) với thể tích gáo (hộp) đủ lớn để trong thời gian cắt ngang qua dòng vật liệu, vật liệu không bị tràn ra ngoài. Khối lượng mẫu đơn (của vật liệu nhỏ hơn 10 mm) đáp ứng theo tiêu chuẩn Việt Nam. Mẫu công nghệ được

lấy đảm bảo về khối lượng và tính đại diện. Mẫu nghiên cứu được gia công giảm lược tại chỗ cũng như nghiên cứu tại phòng thí nghiệm của Công ty Nhôm Đắk Nông -TKV.

Thành phần bùn đỏ gồm Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, CaO, Na₂O, TiO₂, K₂O, MgO và các nguyên tố vi lượng như Na, K, V, Ni, Ba, Cu, Mn, Cr, Pb, Zn. Hàm lượng theo khối lượng của các chất là Fe₂O₃ (30 - 60%), Al₂O₃ (10 - 20%), SiO₂ (3 - 50%), Na₂O (2 - 10%), CaO (2 - 8%), và TiO₂ (~10%). Thành phần của quặng ở các nơi khác nhau thì sẽ có sự khác nhau về thành phần của bùn đỏ.

Bùn đỏ có kích cỡ hạt khá mịn từ 0,1 - 160 μm, diện tích bề mặt riêng khoảng 10 - 31 m²/g. Bùn đỏ chứa lượng nước lớn trong thành phần, dao động từ 60 - 93% tổng khối lượng bùn. Lượng nước này sẽ bị mất đi trong quá trình lưu trữ, làm giảm tính cơ học của bùn đỏ. Các pha tinh thể của bùn đỏ thu được bằng phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) là: hematit (α-Fe₂O₃), goetit (α-FeO[OH]), gipsit (γ-Al[OH]₃), canxit (CaCO₃), rutin/anatas (TiO₂), sodalit: zeolit(I) (1,08Na₂O.Al₂O₃.1,68SiO₂.1,8H₂O), thạch anh (SiO₂), natri aluminat silicat (Na[AlSiO₄]), và magnetit (Fe₃O₄) [4].

Tại Nhà máy nhôm Nhân Cơ, hàm lượng nước trong bùn đỏ thải trung bình 60%, hàm lượng chất rắn trung bình 500 - 550 g/l, lượng kiềm bám dính trung bình 0,41% Na₂O, độ pH của huyền phù bùn đỏ trung bình 12, tỷ trọng trung bình 1,37 g/cm³. Thành phần kim loại của bùn đỏ được trình bày tại Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần kim loại trong bùn đỏ tại nhà máy Alumin Nhân Cơ

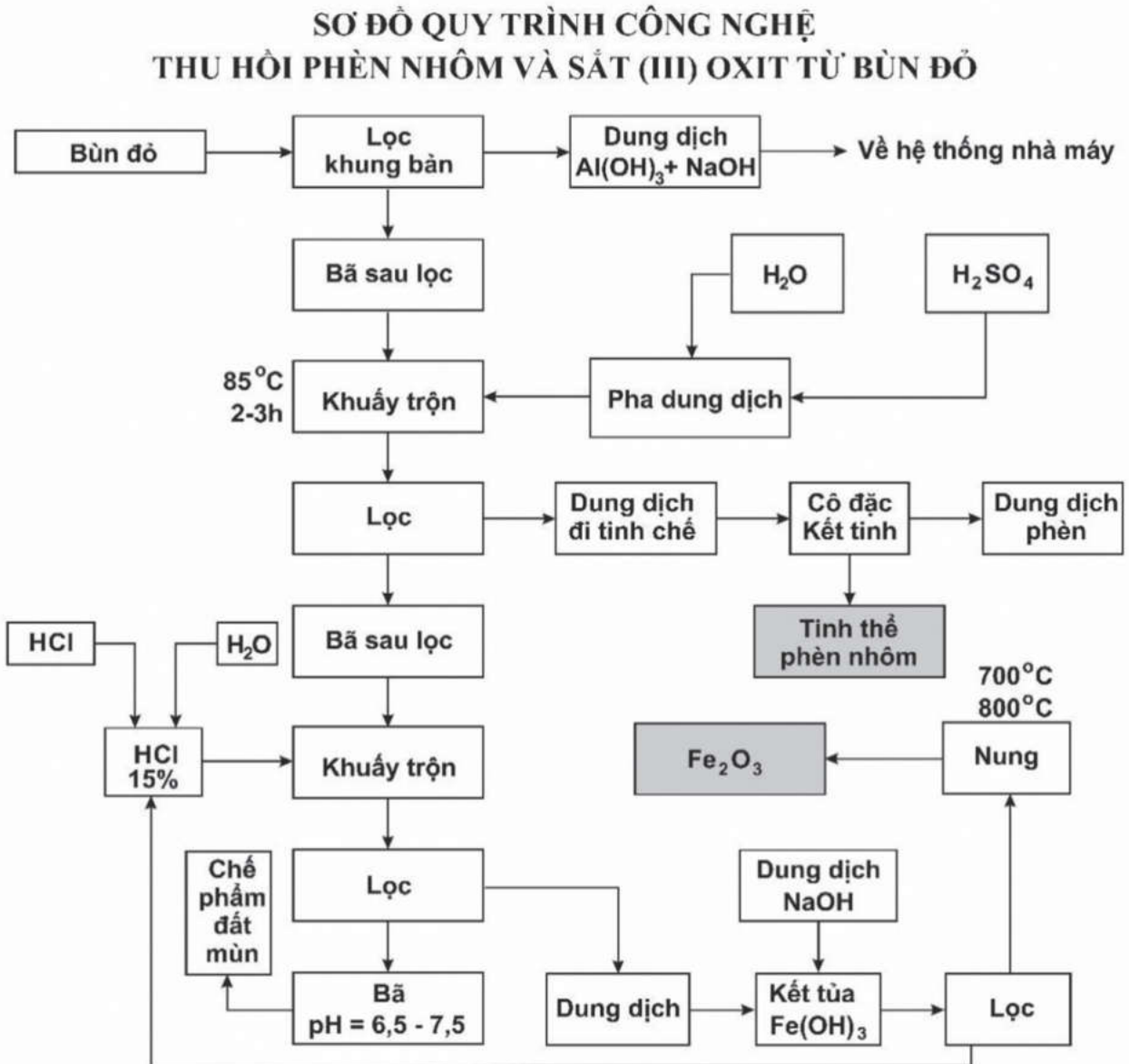
Thành phần	Hàm lượng,%	Thành phần	Hàm lượng,%	Thành phần	Hàm lượng,%
Al	14,28	Na	0,43	Ca	0,76
Fe	37,8	Si	8,2	Ag	0,0001
Cr	0,14	Pb	0,0028	Zn	0,01
Cd	0,0002	Bi	0,0001	Mn	0,08
Ni	0,0061	As	0,0007	Sb	0,004
Cu	0,013	P	0,29	Sn	0,0024
Te	0,0046	Co	0,0005	Se	0,0001
TiO2	0,01				



3.3. Trình tự thí nghiệm và kết quả sơ bộ đạt được

Mẫu thí nghiệm được trộn đều giảm lượng và tiến hành các thí nghiệm thăm dò khả năng sản xuất phèn nhôm bằng axit sunfuric. Khối lượng mẫu của mỗi thí nghiệm là 100g. Các khâu công nghệ chính là sản xuất phèn nhôm (bao gồm hòa tách H_2SO_4 và cô đặc kết tinh); sản xuất sắt (III)

oxit (bao gồm các khâu hòa tách HCl, kết tủa bằng NaOH và nung). Sơ đồ thí nghiệm sơ bộ được tóm tắt ở Hình H.1. Bằng việc thay đổi một thông số công nghệ và cố định các thông số còn lại, các thí nghiệm sơ bộ được tiến hành. Chỉ tiêu đặt ra cho công đoạn sản xuất chính là hàm lượng phèn nhôm, sắt (III) oxit cao nhất có thể đạt được.



H.1. Sơ đồ quy trình thí nghiệm sơ bộ sản xuất phèn nhôm và sắt (III) oxit

Sản phẩm bã thải tiếp tục được hòa tách bằng axit HCl trước khi đưa kết tủa bằng dung dịch

NaOH. Thông số công nghệ sơ bộ của các quá trình được trình bày tại Bảng 2.



Khâu công nghệ chính		Hiệu suất thu hồi	Thông số công nghệ sơ bộ
Sản xuất phèn nhôm	Quá trình hòa tách	95%	Nồng độ H ₂ SO ₄ : 2 -5 M Tỷ số rắn/lỏng (R/L): 1:1 Thời gian hoà tách: 150 phút Nhiệt độ hòa tách: 85°C Tốc độ khuấy: 200 vòng/phút
	Quá trình cô đặc kết tinh	Tỷ lệ 1: 5	Nồng độ kết tinh: 230 g/l Tốc độ khuấy: khoảng 100 vòng/phút Thời gian cô đặc kết tinh: 3h Nhiệt độ cô đặc: 100°C Nhiệt độ kết tinh: 25°C
Sản xuất oxit Fe (III)	Quá trình hòa tách	Chưa xác định chính xác	Nồng độ HCl: 15% Tỷ số rắn/lỏng (R/L): 1: 1,5 Thời gian hoà tách: 90 phút Nhiệt độ hòa tách: 80°C Tốc độ khuấy: khoảng 200 vòng/phút
	Quá trình kết tủa	Chưa xác định chính xác	Yêu cầu pH ≥ 4,5 Nồng độ NaOH: 2M Chi phí NaOH: phụ thuộc lượng Fe cần tách Thời gian kết tủa: 25 phút Nhiệt độ kết tủa: nhiệt độ phòng
	Quá trình nung	Chưa xác định chính xác	Nhiệt độ nung: khoảng 800°C

Bảng 2. Thông số công nghệ sơ bộ để sản xuất phèn nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ

Một số hình ảnh của quá trình nghiên cứu thăm dò trong phòng thí nghiệm được giới thiệu ở Hình H.2. Các nghiên cứu sơ bộ cho thấy triển vọng thành công của công nghệ mới này.

Tuy nhiên để công trình nghiên cứu có tính thực tiễn, nhóm tác giả nhận thấy cần có các nghiên cứu sâu hơn để có thể tối ưu hóa được công nghệ này.



Bùn đỏ sau lọc ép với độ ẩm 28%



Quá trình khuấy cô đặc kết tinh



Phèn nhôm thu được sau hòa tách, và kết tinh



Hiệu quả xử lý nước khi sử dụng phèn nhôm



Dung dịch FeCl₃ sau hòa tách



Sắt (III) oxit 98%



Bã thải lên men tạo mùn

H.2. Một số hình ảnh sản xuất phèn nhôm, sắt (III) oxit và bã thải cuối cùng từ bùn đỏ

3.4. Đề xuất công nghệ chế biến

Dựa trên tính chất hóa lý và cấu trúc thành phần có trong bùn đỏ tại Công ty nhôm Đắc Nông - TKV, nhóm tác giả tập trung nghiên cứu sản xuất phèn nhôm từ bùn đỏ dùng trong công nghiệp xử lý nước và sắt (III) oxit phục vụ cho việc chỉ đạo màu trong lĩnh vực pha màu của ngành công nghiệp

son, mực in, đồ gốm và vật liệu xây dựng. Mặt khác, bã còn lại kết hợp với các bã thải hữu cơ lên men tạo thành mùn nông nghiệp, do vậy sẽ không còn chất thải công nghệ, nhằm tăng chuỗi giá trị của khoáng sản và không lãng phí tài nguyên. Sơ đồ công nghệ đề xuất sản xuất phèn nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ cho ở Hình H.3.

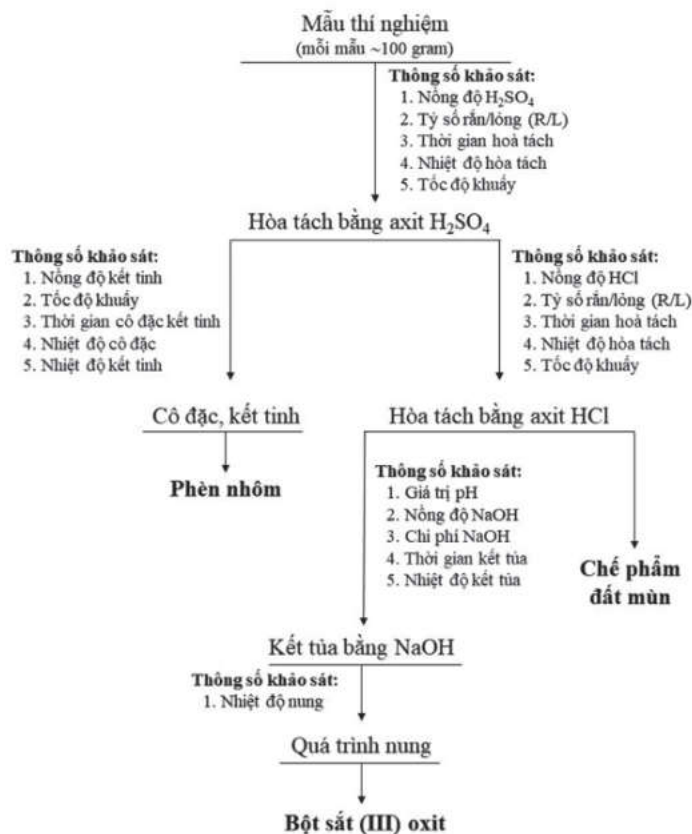
4. KẾT LUẬN

- Lượng bùn đỏ hiện nay của Công ty nhôm Đắc Nông ước tính khoảng 8 triệu tấn và sẽ còn tăng mạnh trong những năm tiếp theo khi các nhà máy có kế hoạch tăng sản lượng;

- Lượng chất có ích trong bùn đỏ còn tương đối nhiều, trong đó nổi bật có nhôm và sắt. Việc thu hồi các tạp chất này mang lại nguồn lợi không chỉ cho môi trường, tiết kiệm chi phí sản xuất mà còn đóng góp trong phát triển bền vững chế biến và sử dụng hợp lý tài nguyên khoáng sản trong bối cảnh kinh tế tuần hoàn;

- Phèn nhôm có thể được chế biến bằng cách sử dụng axit sunfuric để hòa tách. Sản phẩm này mang lại hiệu quả cao trong xử lý nước thải dân dụng và công nghiệp;

- Sắt (III) oxit có thể được sản xuất bằng cách tiếp tục hòa tách sản phẩm cặn của quá trình sản xuất phèn nhôm bằng HCl. Sản phẩm của quá trình này được sử dụng cho việc chỉ đạo màu



H.3. Sơ đồ công nghệ đề xuất sản xuất phèn nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ



trong lĩnh vực pha màu của ngành công nghiệp sơn, mực in, đồ gốm và vật liệu xây dựng;

- Bã thải còn lại được kiến nghị kết hợp với bã thải hữu cơ lên men, phục vụ cho nông nghiệp.

- Đề xuất được sơ đồ quá trình sản xuất thu hồi nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ (Hình 3);

- Quá trình nghiên cứu mới chỉ tiến hành ở quy mô thăm dò thí nghiệm, cần tiếp tục nghiên cứu sâu hơn trong phòng thí nghiệm. Sau đó, nghiên cứu phát triển tiếp ở quy mô bán công nghiệp và sản xuất công nghiệp □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Công ty trách nhiệm hữu hạn công trình quốc tế Ngành nhôm Trung Quốc (2015), Tập 18, Thuyết minh thiết kế kỹ thuật nhà máy Alumina Nhân Cơ - Vinacomin
2. Nhà máy nhôm Nhân Cơ (2020), Bảng thống kê chỉ tiêu kỹ thuật, sản lượng phân xưởng Lắng rửa
3. Nhà máy nhôm Nhân Cơ (2022), Bảng thống kê chỉ tiêu kỹ thuật, sản lượng phân xưởng Lắng rửa.
4. M.K. Sahu, R.K. Patel (2016), Methods for utilization of red mud and its management, Environmental Materials and Waste, National Institute of Technology, Rourkela, Odisha, India,
5. Yancun Qi (2021), The neutralization and recycling of red mud - a review Journal of Physics: Conference Series 1759 012004
6. <https://aqualife.vn/phen-nhom-la-gi-nhung-ung-dung-thu-vi-cua-phen-nhom/>
7. [https://vi.wikipedia.org/wiki/Sắt\(III\)_oxide](https://vi.wikipedia.org/wiki/Sắt(III)_oxide)
8. [https://en.wikipedia.org/wiki/Iron\(III\)_oxide](https://en.wikipedia.org/wiki/Iron(III)_oxide)

LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Công ty nhôm Đắk Nông - TKV đã tạo điều kiện để nhóm chuyên gia nghiên cứu thực địa, lấy mẫu gia công và tiến hành nghiên cứu.

PRELIMINARY RESEARCH ON RECOVERY OF ALUM AND IRON (III) OXIDE FROM RED MUD OF VINACOMIN- DAK NONG ALUMINUM COMPANY

Nguyen Ba Phong, Pham Thanh Hai

ABSTRACT

The Vinacomin- Dak Nong Aluminum Company belongs to Vietnam National Coal - Mineral Industries Holding Corporation Limited, which has the task of mining and processing bauxite ore into Alumina. The plant's technology is the Bayer process with a product capacity of 650000 tons of alumina/year and 1.4 million tons of disposal red mud. The amount of red mud being stored in the tailing pond leads to the waste of natural resources (including several valuable metals). This paper presents the studies on the material composition of red mud and the results of preliminary production and recovery of alum, iron (III) oxide from the mud of Vinacomin- Dak Nong Aluminum Company. Based on the results of exploratory research, a technological process is proposed for in-depth research at scale to recover useful substances from the tailing pond. This research activity shows positive signs to implement orientations on rational utilization of mineral natural resources in the context of the circular economy.

Keywords: bauxite ore, red mud, alumina, alum, iron (III) oxide

Ngày nhận bài: 10/9/2023;

Ngày gửi phản biện: 12/9/2023;

Ngày nhận phản biện: 05/10/2023;

Ngày chấp nhận đăng: 10/10/2023.

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.