



# NGHIÊN CỨU MỘT SỐ ĐẶC TRƯNG HÓA LÝ CỦA Bùn ĐỎ TÂN RAI, LÂM ĐỒNG

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

Trường Đại học Khoa học, Đại học Huế

**Tóm tắt:** Bài báo trình bày một số đặc trưng hóa lý: 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 bùn đỏ Tân Rai, 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 laze, 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 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) và gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Hàm lượng các oxit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (46,7%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19,1%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4,4%),  $\text{TiO}_2$  (5,9%) khá cao, có thể sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu để sản xuất sắt thép, gạch không nung, gạch nung, thu hồi  $\text{TiO}_2$ . Bùn đỏ có môi trường kiềm mạnh ( $\text{pH} > 11$ ), cấp hạt nhỏ, có khả năng gây ô nhiễm môi trường nước và không khí.

**Từ khóa:** bùn đỏ 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, tùy 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. Trong thành phần của bùn đỏ chứa chủ yếu 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 tỉnh Đắk 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 (Đắk Nông) đang được triển khai. Báo cáo đánh giá tác động môi trường cho thấy: dự án Nhân Cơ có công suất 600 nghìn tấn alumin/năm sẽ thải ra lượng

\* Liên hệ: [trntuyen@gmail.com](mailto:trntuyen@gmail.com)

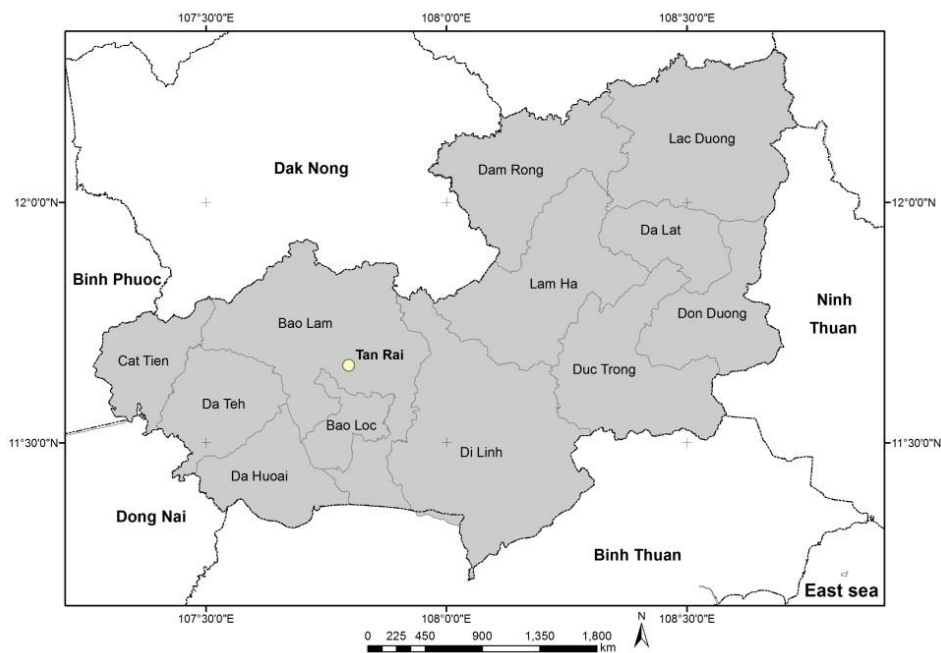
bùn đỏ khô khoảng gần 570 nghìn tấn/năm, cộng với dung dịch bóm theo bùn đỏ là khoảng 610 nghìn tấn/năm; dự án Tân Rai theo tính toán sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô khoảng 637 nghìn tấn/năm và dung dịch bóm theo bùn đỏ ước tính là gần 688 nghìn tấn/năm. Hằng năm, hai nhà máy alumin ở Tây Nguyên thải ra 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 bùn đỏ Tân Rai, Lâm Đồng: 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 (hình 1). 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 trực 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'x 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 Bruker D8 Advance (Đức), ống phát tia X với anod bằng Cu có bước sóng  $\lambda$  (Cu-K $\alpha$ ) = 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).



Hình 1. Bản đồ Tân Rai, Lâm Đồng

### 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  này sẽ tham gia vào phản ứng geopolimer với  $\text{SiO}_2$  trong tro bay, tro trấu [4-6, 9, 10]. Trong sản xuất gạch nung, các cấu tử  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ và đất sét sẽ tham gia phản ứng tạo pha mulite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) khi nung thiêu kết [8]. Hàm lượng  $\text{Na}_2\text{O}$  trong bùn đỏ cũng khá lớn (4,4%), điều này được giải thích là 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 chứa một lượng đáng kể  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  và một số chất bay hơi như  $\text{F}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ...

**Bảng 1.** Thành phần hóa học của bùn đỏ.

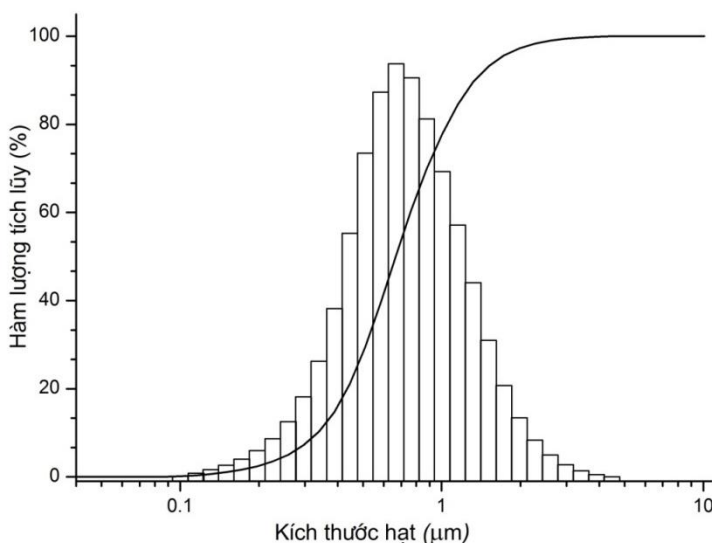
STT	Chỉ tiêu	Hàm lượng (%)
1	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,71 ± 0,25
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,10 ± 0,20
3	TiO <sub>2</sub>	5,93 ± 0,12
4	Na <sub>2</sub> O	4,41 ± 0,10
5	SiO <sub>2</sub>	4,27 ± 0,10
6	CaO	1,75 ± 0,07
7	F	0,604 ± 0,052
8	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,251 ± 0,013
9	SO <sub>3</sub>	0,211 ± 0,11
10	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,166 ± 0,008
11	ZnO	0,125 ± 0,006
12	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,108 ± 0,005
13	ZrO <sub>2</sub>	0,0752 ± 0,0038
14	MnO	0,0679 ± 0,0034
15	BaO	0,0083 ± 0,0024
16	MKN	16,01 ± 0,15

Bảng 2 trình bày giá trị pH của bùn đỏ trong nước cất ( $pH_{H_2O}$ ) 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 L. D. và cộng sự [7].

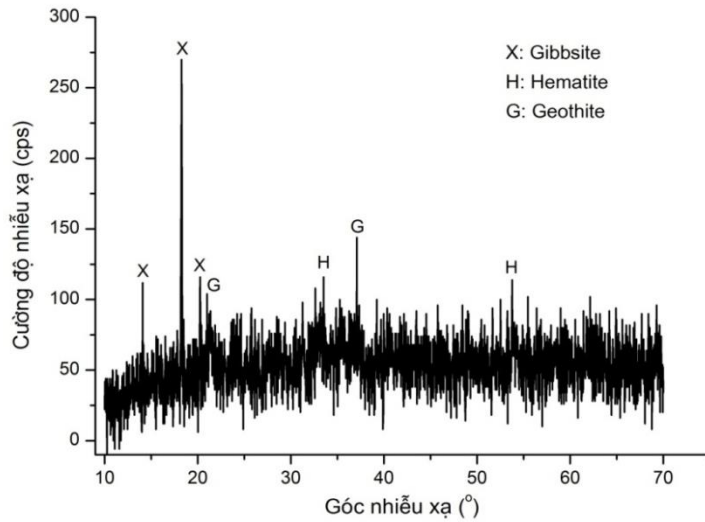
**Bảng 2.** Giá trị pH của bùn đỏ

STT	Thông số	Giá trị	TCVN7377-2004 (đối với đất trồng trọt)
1	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	11,35	4,4 - 6,87
2	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	11,18	3,73 - 5,82

Giản đồ phân bố thành phần cấp hạt của bùn đỏ được trình bày ở hình 2. Kết quả cho thấy kích thước hạt bùn đỏ dao động trong một khoảng khá rộng từ 0,1 đến 3,9  $\mu\text{m}$ , trong đó 50% khối lượng bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ hơn 0,78  $\mu\text{m}$ . 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, 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.

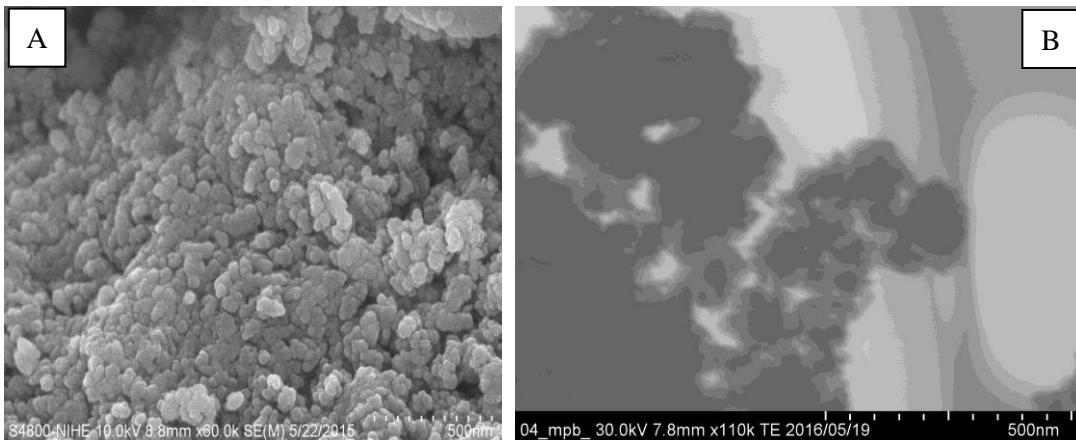
**Hình 2.** Giản đồ phân bố thành phần cấp hạt của bùn đỏ

Giản đồ XRD của bùn đỏ được trình bày ở hình 3. Kết quả thu được cho thấy: thành phần pha tinh thể của bùn đỏ chủ yếu là hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) và gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). 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. Ngoài ra, trong thành phần của bùn đỏ có chứa một lượng lớn pha vô định hình hoặc vi tinh thể.



**Hình 3.** Giảm đồ XRD của bùn đỏ.

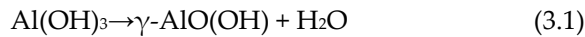
Ảnh SEM và TEM của bùn đỏ được trình bày ở hình 4. Kết quả thu được cho thấy: hạt bùn có dạng hình cầu, khá đồng đều, kích thước hạt khá nhỏ, dao động từ 50 - 100 nm (ảnh SEM). Các hạt bùn đỏ có xu hướng kết tụ lại với nhau thành từng mảng lớn có kích thước từ 0,5 - 1,0  $\mu\text{m}$  (ảnh TEM). Kết quả này khá phù hợp với việc phân tích phân bố thành phần cấp hạt theo phương pháp tán xạ laser.



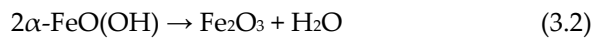
**Hình 4.** Ảnh SEM (A) và ảnh TEM (B) của bùn đỏ

Giảm đồ phân tích nhiệt TG-DSC của bùn đỏ từ nhiệt độ phòng đến 800°C được trình bày ở hình 5. Kết quả cho thấy: khi nhiệt độ nung đạt 92°C, trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu

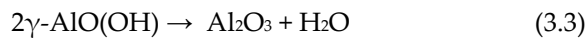
nhiệt thứ nhất, lượng mất khi nung tương ứng khoảng 3,3%. Đây là quá trình mất nước vật lý hấp phụ trong bùn đỏ. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ nung, tại 246°C trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ hai ứng với quá trình phân hủy khoáng gibbsite tạo thành boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) [2, 3] theo phản ứng (3.1):



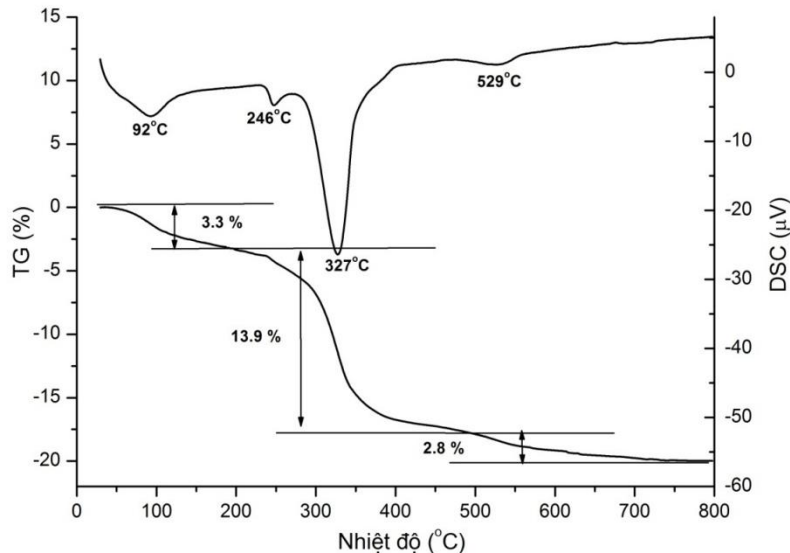
Khi nhiệt độ nung đạt 327°C, trên đường DSC xuất hiện các hiệu ứng thu nhiệt thứ ba ứng với quá trình phân hủy khoáng goethite tạo thành hematite ( $\alpha$ -FeO(OH)) [2] theo phản ứng (3.2):



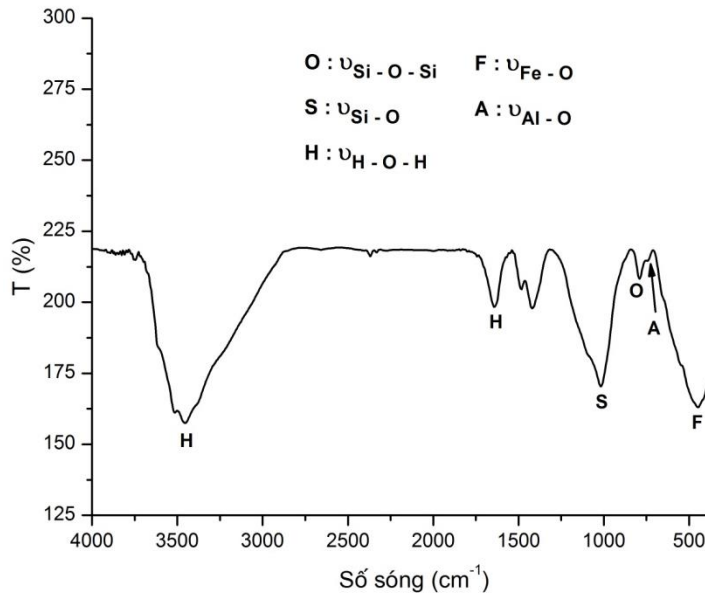
Độ giảm khối lượng trên đường TG trong giai đoạn từ 246 - 327°C lên tới 14%, chúng tỏ gibbsite, hematite, goethite là các khoáng chính trong bùn đỏ. Khi nhiệt độ nung đạt 529°C, đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt thứ tư, độ giảm khối lượng trên đường TG tương ứng khoảng 2,8%, đây là hiệu ứng nhiệt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



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



**Hình 5.** Giảm đồ TGA-DSC của bùn đỏ.



**Hình 6.** Phổ FT-IR của bùn đỏ

Giản đồ phổ hồng ngoại FT-IR của bùn đỏ được trình bày ở hình 6. Từ kết quả thu được, chúng tôi nhận thấy: trên giản đồ xuất hiện các pic dao động co giãn (stretching vibration) trong vùng 3510-3400  $\text{cm}^{-1}$ , dao động uốn cong (bending vibration) ở vùng 1640-1600  $\text{cm}^{-1}$  của nhóm -OH trong phân tử nước hấp phụ trong bùn đỏ. Các pic trong vùng 1018-1000  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm chức Si-O trong các tứ diện  $\text{SiO}_4$ . Các pic trong vùng 810-790  $\text{cm}^{-1}$  là dao động co giãn không đối xứng (asymmetric stretching) của nhóm chức Si-O-Si. Các pic tại 708  $\text{cm}^{-1}$  và 351  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng là dao động co giãn của liên kết Al-O và Fe-O [11, 12].

#### 4 Kết luận

Đã xác định thành phần hóa học của bùn đỏ Tân Rai, Lâm Đồng. Hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  khá cao (46,7%), có thể sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu để sản xuất sắt xộp. Hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lên tới 19,1%, chứng tỏ quá trình tách  $\text{Al}_2\text{O}_3$  đạt hiệu suất chưa cao, có thể tận dụng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  có trong bùn đỏ để sản xuất gạch không nung và gạch nung. Hàm lượng  $\text{Na}_2\text{O}$  trong bùn đỏ cao (4,4%), môi trường kiềm mạnh ( $\text{pH} > 11$ ). 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  $\mu\text{m}$ ), 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 bùn đỏ Tân Rai chủ yếu là hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) và goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) và gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). Ngoài ra, trong thành phần bùn đỏ có chứa một lượng lớn pha vô định hình hoặc vi tinh thể.

Các quá trình hóa lý xảy ra khi nung bùn đỏ từ nhiệt độ phòng đến  $800^\circ\text{C}$  đã được nghiên cứu. Kết quả cho thấy các khoáng gibbsite, goethite phân hủy hoàn toàn tạo thành  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ở  $529^\circ\text{C}$ . Do vậy, nhiệt độ nung hoạt hóa bùn đỏ khoảng  $530^\circ\text{C}$ .

### Tài liệu tham khảo

1. 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 Auginish red mud, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 81, p. 357-361.
3. 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, p. 773 – 782.
4. 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, p. 309-317.
5. 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, p. 21-28.
6. Dimas D. D., Giannopoulou I. P., Panias D. (2009), Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 30, p. 211-239.
7. 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), p. 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, p. 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, p. 108-118.
10. 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), p. 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, p. 865-871.
12. Lemougna P. N., Wang K., Tang Q., Cui X. (2017), Synthesis and characterization of low temperature ( $<800^\circ\text{C}$ ) ceramics from red mud geopolymer precursor, *Construction and Building Materials*, 131, p. 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), p. 1342-1347.
14. Meher S. N. (2014), Thermal Analysis of Nalco Red Mud. International Journal of Chemical Studies, 1(5), p. 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, p. 2299-2307.

## A STUDY ON PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF RED MUD DERIVED FROM ALUMINA PROCESSING PLANT IN TANRAI, LAMDONG PROVINCE

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

University of Sciences, Hue University

**Abstract:** In the present paper, physico-chemical characterizations including chemical composition, crystal phase composition, particle size distribution, particle morphology, physico-chemical processes during the sintering, functional groups on the surface of Tanrai red mud (Lamdong, Vietnam) were investigated. Tanrai red mud was characterized by 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) analyses. The results showed that main crystal phases of red mud were hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethite ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ) and gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). The amounts of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (46,7%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (19,1%),  $\text{Na}_2\text{O}$  (4,4%),  $\text{TiO}_2$  (5,9%) in red mud were rather high that were suitable for manufacturing iron and steel, unsintered bricks, sintered bricks, and recovering  $\text{TiO}_2$ . High alkaline amount ( $\text{pH} > 11$ ) of red mud with small particle size is a factor strongly concerning water and air pollutions.

**Keywords:** physico-chemical characterizations of red mud, Tanrai red mud, alumina