

Kết quả thực nghiệm xử lý chất thải bùn đỏ bằng công nghệ geopolimer

Phạm Tuấn Nhi*

Viện Địa lý tài nguyên TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 12.1.2015, ngày chuyển phản biện 20.1.2015, ngày nhận phản biện 19.3.2015, ngày chấp nhận đăng 26.3.2015

Bùn đỏ là chất thải trong quá trình sản xuất alumina (nhôm ôxyt) từ quặng bô xít. Trong bài báo này, tác giả sơ lược một số phương pháp xử lý được ứng dụng gần đây vào việc tái sử dụng bùn đỏ cho ngành công nghiệp vật liệu xây dựng và đề nghị một quy trình xử lý bùn đỏ bằng phương pháp geopolimer. Kết quả thực nghiệm bước đầu cho thấy tính khả thi của việc xử lý bùn đỏ kết hợp với tro bay và dung dịch hoạt tính kiềm tạo thành xi măng geopolimer, từ đó sử dụng nó để chế tạo bê tông và sản xuất vật liệu xây dựng không nung.

Từ khóa: bùn đỏ, tro bay, xi măng geopolime.

Chỉ số phân loại 2.5

The experimental results of treating red sludge by geopolimer technology

Summary

Red sludge is a waste product generated in the production process of alumina from bauxite ore. In this report, the author outlines some treatment methods recently applied to the re-use of red mud for the construction industry and proposes a treatment process of red mud by using of geopolimer. The initial experimental results indicated the feasibility of treating red mud and fly ash combined with an alkali-activated solution to form geopolimer cement which is used to manufacture concrete and unburned building materials.

Keywords: fly ash, geopolimer cement, red mud.

Classification number 2.5

Giới thiệu

Bùn đỏ là chất thải trong quá trình sản xuất alumina (nhôm ôxyt) từ quặng bô xít. Quá trình sản xuất alumina thực chất là quá trình làm giàu Al_2O_3 , nhằm tách lượng Al_2O_3 trong bô xít ra khỏi các hợp chất khác. Hiện nay khoảng 90% alumina trên thế giới được sản xuất bằng công nghệ Bayer (sáng chế của Bayer - 1888), đây là công nghệ thủy luyện.

Quy trình này bao gồm các khâu: nghiền quặng bô xít, trộn với sô đa, nung ở nhiệt độ và áp suất thích hợp. Ôxyt nhôm bị phân giải bằng sô đa, rồi kết tủa, rửa và nung để tách nước ra. Thành phẩm là chất bột màu trắng mịn hơn muối ăn, đó là alumina. Phần dung dịch loại bỏ có màu đỏ, chứa 20-40% lượng chất rắn không tan, đó là bùn đỏ. Bình quân để sản xuất 1 tấn alumina cần 2-2,5 tấn bô xít nguyên liệu và thải ra 1-1,5 tấn cặn trong 4-8 tấn bùn có tính kiềm. Mức độ sinh ra bùn đỏ khi sản xuất alumina phụ thuộc vào nguồn gốc và thành phần của bô xít. Ví dụ, bô xít ở Surinam: sản xuất ra 1 tấn alumina thì có 0,33 tấn bùn đỏ; bô xít ở Jamaica sản xuất ra 1 tấn alumina có 1 tấn bùn đỏ; bô xít ở Arkanas sản xuất mỗi tấn alumina thì có 2 tấn bùn đỏ [1].

Việc xử lý loại bỏ bùn đỏ là một vấn đề quan trọng đối với môi trường vì có hai lý do chính: một là có độc tính do pH cao, hai là khối lượng chất thải ra rất lớn - cứ mỗi tấn alumina sản xuất ra đồng nghĩa với việc thải ra môi trường 1 tấn cặn và 4 tấn bùn. Tác động của môi trường từ việc xử lý bùn đỏ có thể dẫn tới sự ô nhiễm tầng nước ngầm hay ảnh hưởng đến nguồn nước sinh hoạt, ảnh hưởng đến đất canh tác và thảm thực vật xung quanh khu vực khai thác và những nơi thấp hơn.

Với mục tiêu góp phần xử lý bùn đỏ, nhiều nghiên cứu ứng

*Email: ptuannhi@yahoo.com

dụng của các tác giả đi trước đã được thực hiện, đặc biệt trong công nghiệp vật liệu xây dựng: như sản xuất gạch, làm chất độn trong sản xuất xi măng, sử dụng bùn đỏ như là một vật liệu có tính puzoland, chất tạo màu, chất độn cho bê tông và những ứng dụng khác.

Sử dụng bùn đỏ để sản xuất gạch là một phương pháp đơn giản và kinh tế [2]. Bùn đỏ trộn với một lượng đất sét và tro bay, được đúc ép, sau đó đem nung ở nhiệt độ 1000-1100°C thì có độ kháng nén khá cao (40-70 Mpa). Do đặc trưng về màu (đỏ) và tỷ trọng (nhẹ) của những viên gạch này nên rất thích hợp cho xây dựng những nhà cao tầng [2], Trộn vôi, xi măng, chất độn vào bùn đỏ rồi đúc ép thành gạch, sản phẩm đạt cường độ kháng nén cao nhất là 26,32 Mpa [3].

Có 2 hướng sử dụng bùn đỏ vào sản xuất xi măng: hoặc trộn bùn đỏ vào xi măng portland thông thường như nguồn nguyên liệu oxyt sắt và nhôm; hoặc pha trộn trong xi măng đặc biệt. Việc sử dụng bùn đỏ để làm phụ gia cho xi măng như nguồn cung cấp Fe_2O_3 , nhưng cũng phần nào hạn chế do những vi cấu trúc của clinker [1, 4]. Trong một số trường hợp, bùn đỏ cũng được đề xuất làm nguyên liệu thô cho sản xuất xi măng ferrari [5]. Trộn bùn đỏ và silica theo tỷ lệ 1:1 với vôi, nung 3 lần ở nhiệt độ 1450°C để được xi măng ferrari. Cường độ kháng nén của bê tông làm từ xi măng này sau 3; 7; 14 và 28 ngày lần lượt là 7,4; 13; 15 và 29 Mpa.

Giải pháp hữu hiệu là hỗn hợp tro bay, xi măng portland và bùn đỏ theo tỷ lệ tương ứng 25:25:50 làm tăng độ cứng lên 27 Mpa trong 7 ngày [1].

Màu đỏ của bùn được tạo nên do có chứa ôxyt sắt và ôxyt titan. Sử dụng bùn đỏ như chất tạo màu cho gạch, hay để tạo những hiệu ứng kiến trúc đặc biệt. Nhiều quy trình chế biến làm nổi bật hoặc thay đổi màu cơ bản của bùn đỏ dựa trên sự thay đổi hóa học bằng cách kiểm soát độ pH hay pha trộn với các ôxyt khác [5]. Bùn đỏ chứa nước được trộn với ôxyt sắt vàng và hỗn hợp này được trộn vào xi măng để tạo màu cho bê tông hoặc gạch [6].

Ngoài ra, bùn đỏ còn được sử dụng với nhiều vai trò khác như: thay thế cho cốt liệu trong bê tông, sản phẩm có độ ổn định tốt hơn bê tông tiêu chuẩn trong những điều kiện xác định [7]; bùn đỏ có thể liên kết với một tác nhân giảm nước (phụ gia siêu dẻo), khi kết hợp với tro bay sẽ làm tăng cường độ kháng nén cho bê tông

[8]; bùn đỏ hoặc vữa bùn đỏ có thể được ứng dụng để sản xuất những cốt liệu nhẹ dùng để sản xuất bê tông nhẹ [9-11].

Những năm gần đây, với sự phát triển của công nghệ chất kết dính geopolymere, các nghiên cứu ứng dụng bùn đỏ ngày càng nhiều [11, 12].

Từ những khả năng ứng dụng chất thải bùn đỏ nêu trên, nhìn chung phần nào giải quyết được vấn đề bức xúc: ô nhiễm môi trường, xử lý chất thải rắn, nhưng không triệt để bởi những lý do sau: 1) xử lý pH của bùn đỏ đến mức sử dụng được thì tổn kém, chi phí cao, không kinh tế; 2) lượng thải bùn đỏ quá nhiều, không thể sử dụng hết nếu chỉ đơn thuần sản xuất 1 sản phẩm duy nhất phục vụ xây dựng (gạch, bê tông, bột màu...); 3) một số quy trình đòi hỏi phải qua nung ở nhiệt độ cao, đầu tư tổn kém, nhưng lại gây ô nhiễm (vì quá trình đốt sẽ thải khí CO_2).

Do nhu cầu sản xuất lớn, nên chất thải đưa ra môi trường ngày càng nhiều. Vấn đề cấp bách đặt ra là việc tái sử dụng các chất thải và xây dựng một hệ thống xử lý phù hợp, kinh tế. Trong bài báo này tác giả tổng hợp một số phương pháp xử lý được ứng dụng gần đây vào việc tái sử dụng bùn đỏ cho ngành công nghiệp vật liệu xây dựng và đề nghị một quy trình xử lý bùn đỏ nửa khép kín dựa vào công nghệ geopolymere gắn trong quy trình sản xuất alumina theo phương pháp Bayer.

Vật liệu nghiên cứu

Bô xít bao gồm chủ yếu là các khoáng hydroxyt nhôm như gibbsite ($Al(OH)_3$), boehmite ($AlO(OH)$), diaspor ($HAIO_2$), các tạp chất cặn của bô xít bao gồm các khoáng aluminum silicate (khoáng sét), các ôxyt titan, ôxyt sắt. Tỷ lệ các tạp chất này khác nhau do thành phần bô xít.

Về nguồn gốc, quặng bô xít ở Việt Nam thuộc 2 loại chính là bô xít nguồn gốc trầm tích tập trung ở các tỉnh phía Bắc như Hà Giang, Cao Bằng, Lạng Sơn, Bắc Giang, Sơn La, Nghệ An và bô xít nguồn gốc phong hóa laterite từ đá bazan tập trung ở các tỉnh phía Nam như Kom Tum, Đắc Nông, Lâm Đồng, Đồng Nai, Bình Dương, Phú Yên, Quảng Ngãi [13, 14].

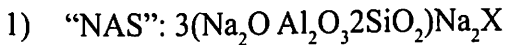
Thành phần hóa học của bùn đỏ tùy thuộc vào nguồn gốc, thành phần của các mỏ bô xít và quy trình sản xuất. Bảng 1 cho thấy thành phần hóa học của bùn đỏ khác nhau ở các vùng địa lý khác nhau trên thế giới.

Bảng 1: thành phần hóa học (%) của bùn đỏ ở một số nước trên thế giới [1]

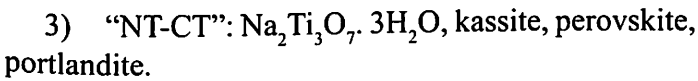
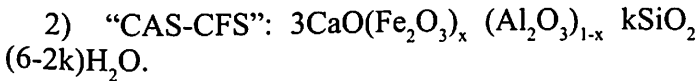
	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	SiO ₂	CaO	LOI*
Pháp	40-43	18	5	8	12-14	6-11	0
Nhật	49	19	9	3	9,14	2,5	8,5
Mỹ	41,6	16,40	5,5	6,8	1,3	6,7	
Úc	32,82	25,29	8,68	16,77	16,77	2,11	7,66
Brazil	43,7	16,74	4	9,8	9,8		
Jamaica	53,8	10,33	8,58	8,25	8,25		
Việt Nam	53,23	25,85	6,81	9,52	4,91	0,59	11,35

LOI*: mất khi nung

Về khoáng học, bùn đỏ chứa những thành phần gần như bột xít như anatase, boehmite, canxite, gibbsite, hematite, goethite, calcium ferrite, kaolinite và một số khoáng khác sinh ra từ quá trình thủy luyện, được chia làm 3 nhóm:



Trong đó X là: CO₂²⁻, 2OH⁻, SO₄²⁻, 2Cl⁻.



Bùn đỏ có thành phần các ôxyt như ở bảng 1. Trong thành phần % các ôxyt của bùn đỏ còn chứa một lượng đáng kể Al₂O₃ (từ 10-25%) và Fe₂O₃ (32-53%). Sau khi được lọc tách phần rắn không tan dạng vữa nhão, dung dịch chứa bùn đỏ có độ pH 11-12. Kích thước hạt đường kính d<13,25 μm chiếm 68%, d từ 13,25-51,47 μm chiếm 28,2% và d>51,47 μm chiếm 3,3% [8, 5]. Nhìn chung kích thước hạt bùn đỏ tương đương với kích thước hạt xi măng. Thành phần hóa học và cơ giới của bùn đỏ thuận lợi cho quá trình polymer hóa theo cơ chế geopolymer vì: môi trường pH cao (pH = 11-12) phù hợp với môi trường trong quy trình đông rắn theo cơ chế geopolymer; kích thước hạt khá mịn, thuận lợi cho phản ứng thủy nhiệt để hình thành những pha vô định hình.

Trong quy trình sản xuất alumina theo công nghệ Bayer, thường kết hợp với một nhà máy nhiệt điện để cung cấp cho quá trình thủy luyện. Quá trình đốt sẽ thải ra một lượng tro bay và xỉ. Đây là nguyên liệu quan trọng được tái sử dụng trong quy trình xử lý bùn đỏ.

Tro bay được sử dụng trong thí nghiệm có thành phần các ôxyt thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2: phân trăm các thành phần của tro bay

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	LOI
43,39	29,92	10,28	2,59	0,46	0,55	1,32	1,19	1,34	0,12	2,97

Dung dịch hoạt tính kiềm sử dụng trong thí nghiệm là dung dịch sodium silicate với modul silic (tỷ lệ số mol SiO₂/Na₂O) là MR = 1,8.

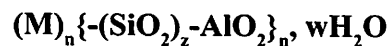
Đất tạt là lớp phủ bề mặt có hàm lượng sét gần 20%, còn lại là thành phần cát hạt thô đóng vai trò cốt liệu thêm vào.

Kết quả và thảo luận

Phương pháp quang phổ nguyên tử dùng để xác định thành phần các ôxyt kim loại của mẫu nguyên liệu. Ở đây được xác định bằng máy quang phổ Plasma ICP-EOS, Optima 2100, Perkin Elmer.

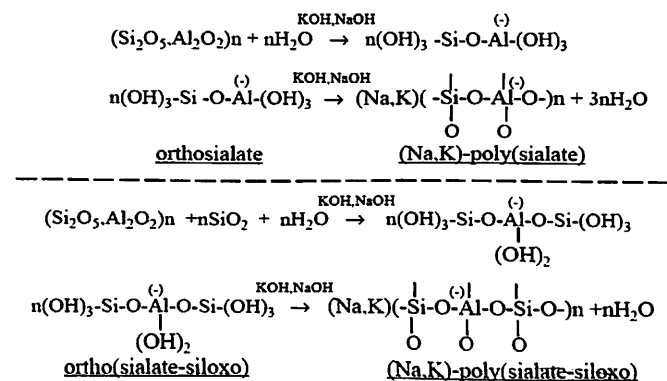
Geopolymer là phương pháp tổng hợp nên loại vật liệu mới [15]. Bản chất cơ bản của nó là một polymer vô cơ, tổng hợp từ các aluminosilicate, có xương là các nguyên tố Si-O-Al. Bản chất là phản ứng thủy nhiệt, xảy ra trong môi trường cực kiềm, ở nhiệt độ nhỏ hơn 100°C. Những polymer cơ bản dựa trên những silicate nhôm là poly(sialate). Khung sialate bao gồm những tứ diện SiO₄ và AlO₄ được nối xen kẽ với nhau bằng các nguyên tử ôxy. Những ion dương (Na⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Ba²⁺, NH₄⁺, H₃O⁺) hiện diện trong các hốc của khung để cân bằng điện tích của Al³⁺.

Công thức kinh nghiệm của poly(sialate):



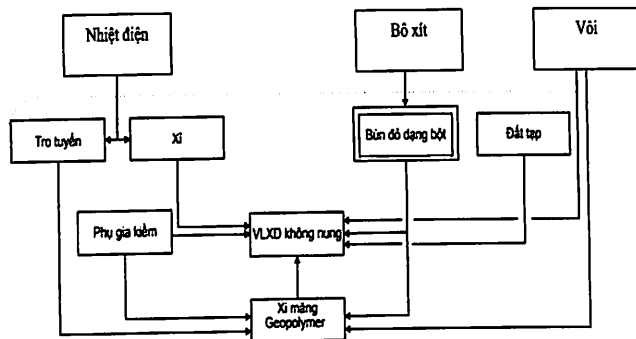
Trong đó: M là các cation kim loại kiềm hay kiềm thổ; n: mức độ polyme hoá; z, w: 1, 2, 3.

Cơ chế phản ứng được minh họa theo các phương trình sau:



Quá trình đông rắn của một geopolymer dựa trên những phản ứng này.

Ở đây, bùn đỏ và tro xỉ và dung dịch hoạt tính kiềm là những nguồn nguyên liệu chính để tổng hợp nên một geopolymer. Đây là sản phẩm kết quả của một quá trình được đề nghị theo một quy trình nửa khép kín như sơ đồ 1.



Sơ đồ 1: quy trình xử lý bùn đỏ gắn trong quy trình sản xuất alumina

Mẫu được phối trộn theo tỷ lệ 3:3:1 giữa 3 thành phần tro bay, bùn đỏ và dung dịch hoạt tính kiềm để chế tạo xi măng geopolymer. Hỗn hợp này được trộn đều trong 5 phút. Sau đó thêm vào một phần cốt liệu là mật đá hoặc đất sét tap, để chế tạo bê tông geopolymer.

Phần trăm từng thành phần để chế tạo bê tông geopolymer được trình bày ở bảng 3. Hỗn hợp trong khi trộn có thêm nước vào để đạt độ ẩm 18%. Sau khi phối trộn, hỗn hợp được nén để tạo hình theo khuôn 5 x 5 x 5 cm và 5 x 5 x 20 cm. Tổng cộng có 2 nhóm mẫu bê tông geopolymer: một nhóm có cốt liệu là đá mật (BX02), nhóm còn lại cốt liệu thêm vào là đất tạp (BX01). Trong mỗi nhóm, gia công 3 tổ mẫu, mỗi tổ gồm 5 mẫu để kiểm tra các chỉ tiêu cơ lý.

Bảng 3: tỷ lệ phối trộn các thành phần (%)

Ký hiệu mẫu	Tro bay	Bùn đỏ	Mật đá	Đất tạp	Dung dịch kiềm	Ca(OH) ₂
BX01	29,28	29,28	0	29,28	10	2
BX02	29,28	29,28	29,28	0	10	2

Sau khi tháo khuôn, mẫu được sấy ở nhiệt độ 100°C trong 8 giờ và để ở nhiệt độ phòng đến 28 ngày tuổi. Sau đó tiến hành kiểm tra cường độ kháng nén, kháng uốn và độ hút nước các tiêu chuẩn quy định. Kết quả thử nghiệm về cường độ kháng nén, cường độ kháng uốn và độ hút nước của các mẫu được tổng hợp trong bảng 4 với giá trị trung bình.

Bảng 4: kết quả thử nghiệm về các đặc tính cơ lý của mẫu

Ký hiệu mẫu	Cường độ kháng nén (kg/cm ²)	Cường độ kháng uốn (kg/cm ²)	Độ hút nước (%)
BX01	150	45	16
BX02	256	40	8

Kết quả trên cho thấy, mẫu thử làm từ bùn đỏ dựa vào chất kết dính geopolymer có thêm cốt liệu mật đá có cơ tính đạt tiêu chuẩn TCVN 6477-2011 áp dụng cho gạch bê tông. Mẫu thử có cốt liệu thêm vào là đất tạp có cường độ kháng nén thấp hơn và độ hút nước cao, nhưng cường độ kháng uốn cao hơn mẫu có cốt liệu mật đá.

Qua kết quả thí nghiệm cho thấy, có thể tổng hợp xi măng geopolymer từ 3 thành phần bùn đỏ, tro bay và dung dịch hoạt tính kiềm có MR 1,8 theo tỷ lệ % khối lượng là bùn đỏ: tro bay: kiềm = 3:3:1. Từ đó, có thể sử dụng chúng như một loại xi măng để kết dính các thành phần cốt liệu tro.

Kết luận

Việc xử lý bùn đỏ bằng công nghệ geopolymer theo một quy trình kết hợp trong quá trình khai thác alumina là khả thi. Sản phẩm chủ yếu là xi măng geopolymer phục vụ cho công nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng không nung. Xi măng geopolymer được tổng hợp từ 3 thành phần bùn đỏ, tro bay, dung dịch hoạt tính kiềm theo tỷ lệ tương ứng 3:3:1 ứng dụng làm bê tông geopolymer, sản phẩm có một số đặc tính cơ lý phù hợp với yêu cầu cho vật liệu xây không nung.

Việc xử lý kết hợp như thế có ý nghĩa quan trọng đối với việc bảo vệ môi trường. Tuy nhiên, đây chỉ là kết quả bước đầu, cần đầu tư nghiên cứu kỹ hơn về các đặc tính của sản phẩm xử lý như xi măng geopolymer, vật liệu xây dựng sản xuất từ xi măng này và những yếu tố tác động môi trường liên quan trong quá trình xử lý để có được kết quả như mong muốn.

Tài liệu tham khảo

- [1] Wieslaw K, Francois S (1996), "Red Mud and Phosphogypsum and their fields of application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, pp.290-351.
- [2] Das A, et al (1990), "Materials and Structures", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, pp.29-305.
- [3] Đỗ Quang Minh (2010), "Chế tạo gạch không nung từ bùn đỏ", *Hội nghị Quốc tế về vật liệu xây không nung tại TP Hồ Chí Minh*.
- [4] Tonak T, et al (1994), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, pp.290-305.
- [5] Kawai M (1993), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, pp.290-305.
- [6] Kneidinger W (1989), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete*

Manufacturing, pp.290-305.

[7] Buraev M.I, et al (1983), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, p.304.

[8] Kanazawa H, et al (1989), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, p.304.

[9] Casanova J (1972), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, p.304.

[10] Rivera F.G, et al (1993), "Red Mud and Phosphogypsum and Their Fields of Application", *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, p.305.

[11] Mira V, Danka T, et al (2013), "Utilization of

Geopolymerization For Obtaining Construction Materials Based On Red Mud", *Professional atticle*.

[12] He J and Zhang G (2011), "Geopolymerization of Red Mud and Fly Ash for Civil Infrastructure Applications", *Geo-Frontier*, pp.1297-1286.

[13] Trần Minh Huân (2006), "Công nghệ sản xuất alumina", *Tạp chí Công nghiệp*, số tháng 9, tr.23-24.

[14] Trần Minh Huân (2006), "Suy nghĩ về phát triển bô xít ở Việt Nam", *Tạp chí Công nghiệp*, số tháng 9, tr.7-9.

[15] J Davidovits (1994), "Global Warning Impact on the Cement and Aggregates Industries", *World resource review*, 2(6), pp.263-278.