

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG Bùn ĐỎ Tân Rai ĐỂ THAY THẾ MỘT PHẦN XI MĂNG

TS. NGUYỄN VĂN HƯƠNG, KS. PHẠM LÝ TRIỀU

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng

ThS. NGUYỄN THỊ LỘC

Trường Cao đẳng Giao thông Vận tải Trung Ương V

ThS. LÊ TRUNG THÀNH

Bộ Tư lệnh Quân khu 5 - Bộ Quốc Phòng

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo phụ gia khoáng từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng bằng phương pháp hoạt hóa ở nhiệt độ 650°C và 750°C (gọi tắt là RM650 và RM750). Kết quả nghiên cứu cho thấy, so với mẫu 100% xi măng, khi thay thế 5% xi măng bằng các phụ gia khoáng này, mẫu vữa về cơ bản bảo toàn được cường độ, nhưng khi thay thế từ 10% xi măng trở lên cường độ vữa bị giảm mạnh, 33 - 44% khi dùng RM650 thay thế 15 - 20% xi măng và 64 - 67% khi dùng RM750 thay 15 - 20% xi măng.

Từ khóa: Bùn đỏ Tân Rai, bauxite Tân Rai, phụ gia khoáng, hoạt hóa nhiệt.

Abstracts: The paper presents results of the research on manufacturing of mineral addition from Tan Rai red mud (RM) by thermal activation method at 650°C and 750°C (abbreviated as RM650 and RM750). Results showed that, compared with sample that contained 100% of cement, as replacing cement by 5% of this mineral addition, the strength of the mortar samples were almost unchanged but the strength of mortars were greatly reduced when replacement ratios of cement are greater than or equal to 10% specifically, the decreases in strength were of 33 - 44% and 64 - 67% as 15 - 20% of cement is replaced with RM650 and RM750 respectively.

Keywords: Tan Rai red mud, Tan Rai bauxite, mineral addition, thermal activation.

1. Đặt vấn đề

Hiện nay, hơn 95% lượng nhôm trên toàn thế giới được sản xuất từ quặng bauxite. Trên toàn thế giới ước tính có 55 đến 75 tỷ tấn quặng bauxite. Các quốc gia có trữ lượng quặng bauxite lớn theo thứ tự: Guinea, Australia, Việt Nam, Brazil, Jamaica, China, India, Guyana,...[1]. Việt Nam ước tính có khoảng 5,5 tỷ tấn quặng bauxite, tập trung ở vùng Tây Nguyên [2].

Bùn đỏ là chất thải trong quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxite. Bùn đỏ gây ô nhiễm môi trường do chứa lượng kiềm dư Na(OH) lớn (pH 10.5-13.0) [3]. Hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ của Việt Nam có lượng bùn thải hàng năm khoảng 1,2 – 1,3 triệu tấn nên vấn đề xử lý ô nhiễm môi trường do bùn thải này gây ra rất nhiều cấp bách.

Hiện nay, trên thế giới chưa có nước nào xử lý triệt để vấn đề bùn đỏ. Cách phổ biến thường làm là chôn lấp trong hồ chứa bùn đỏ. Một số quốc gia như Pháp, Vương Quốc Anh, Jamaica, Nhật Bản, Ý, Hoa Kỳ đã đổ bùn đỏ trực tiếp ra biển [4]. Một số nước, trong đó có Việt Nam đã có các nghiên cứu tái chế bùn đỏ thành vật liệu có ích như: sử dụng làm nguyên liệu cho sản xuất gạch, xi măng, vật liệu pu-zơ-lan-nic, chất tạo màu, cốt liệu cho bê tông, vật liệu làm nền đường, vật liệu hấp thu chất ô nhiễm, chất làm đông, chất xúc tác, làm trung hòa chất thải có tính axit [5]. Tuy nhiên, việc sử dụng bùn đỏ trong các lĩnh vực kể trên chỉ chiếm một phần rất nhỏ so với lượng bùn đỏ khổng lồ thải ra hàng năm ở Việt Nam và trên thế giới [6].

Theo Vũ Đức Lợi và cộng sự [7], bùn đỏ tại nhà máy Alumina Lâm Đồng chứa các thành phần hóa học chủ yếu gồm: Fe₂O₃ (51%), Al₂O₃ (16,71%), SiO₂ (5,98%), TiO₂ (5,83%), Na₂O (3,32%). CaO thường chiếm khối lượng nhỏ (≤ 1%) [7, 8]. Điều này dẫn đến một trong các hướng nghiên cứu xử lý bùn đỏ là hoạt hóa nhiệt chúng để chuyển hóa các khoáng chứa Al₂O₃ và SiO₂ thành dạng phụ gia khoáng hoạt tính cho xi măng poocăng. Đây cũng là nội dung nghiên cứu của bài báo này.

2. Nghiên cứu thực nghiệm

2.1 Vật liệu và thiết bị thí nghiệm

- Vật liệu: bùn đỏ nhà máy Alumina Tân Rai, Lâm Đồng; xi măng (X) poocăng Sông Gianh PC40; cát sông tại mỏ Túy Loan, Hòa Phong - Hòa Vang - Đà

Nặng có mô đun độ lớn 2.65, khối lượng riêng 2,64 kg/dm³;

- Thiết bị chính đã sử dụng gồm: máy đo độ mịn theo phương pháp BET loại ASAP 2020, máy nhiễu xạ tia X (XRD) loại Rigaku SmartLab, thiết bị kính hiển vi điện tử (Scanning Electron Microscopy: SEM) loại JEOL JSM-6010PLUS/LA và thiết bị xác định cường độ nén mẫu vữa Matest E160-01D.



Hình 1. Chất thải bùn đỏ từ nhà máy nhôm Tân Rai – tỉnh Lâm Đồng

2.2 Chế biến bùn đỏ thành phụ gia khoáng

Bùn đỏ được lấy trực tiếp từ hồ chứa bùn của nhà máy nhôm Tân Rai – tỉnh Lâm Đồng (hình 1). Sau đó được hoạt hóa ở nhiệt độ 650°C và 750°C, nghiền mịn theo các bước như ở bảng 1. Sản phẩm thu được là các phụ gia khoáng cho xi măng ký hiệu tương ứng là RM650 và RM750.



Bảng 1. Các bước chế tạo RM650 và RM750

RM 650	RM 750
1. Bùn đỏ lấy từ hồ chứa bùn đỏ	1. Bùn đỏ lấy từ hồ chứa bùn đỏ
2. Phơi khô tự nhiên	2. Phơi khô tự nhiên
3. Sấy ở nhiệt độ 105°C trong 12 giờ	3. Sấy ở nhiệt độ 105°C trong 12 giờ
4. Nung ở nhiệt độ 650°C trong 5 giờ	4. Nung ở nhiệt độ 750°C trong 5 giờ
5. Nghiền 20 phút	5. Nghiền 20 phút

2.3 Thí nghiệm dùng RM650 và RM750 thay thế một phần xi măng

- Cấp phối thí nghiệm: các mẫu vữa được chế tạo với cùng tỷ lệ X/C = 1:3 và N/X=0.5

theo khối lượng, tỷ lệ RM650 và RM750 thay thế xi măng lần lượt là 0 % (đối chứng/Ref), 5%, 10%, 15% và 20% theo khối lượng như ở bảng 2;

Bảng 2. Cấp phối mẫu vữa thí nghiệm

Thành phần (g)	Ký hiệu cấp phối								
	Ref	5RM650	10RM650	15RM650	20RM650	5RM750	10RM750	15RM750	20RM750
Xi măng	600	570	540	510	480	570	540	510	480
RM650		30	60	90	120				
RM750						30	60	90	120
Cát (C)	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800	1800
Nước (N)	300	300	300	300	300	300	300	300	300

Lưu ý: Lượng nước ghi trong bảng cấp phối đã bao gồm lượng nước tạo ẩm trong cát.

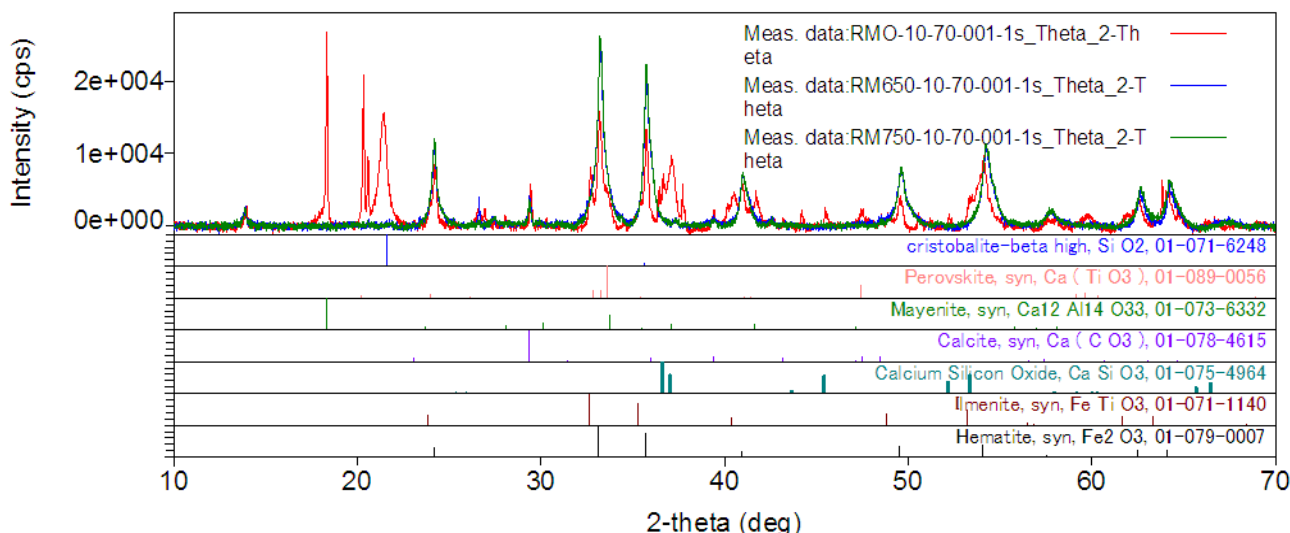
- Các mẫu được đúc trong khuôn gang kích thước 5x5x5 cm³, mỗi cấp phối chế tạo 3 khuôn (mỗi khuôn 3 viên mẫu). Qui trình trộn, đúc mẫu, bảo dưỡng mẫu vữa được thực hiện theo ASTM C1329/C1329M-16 [9].

3. Kết quả và bình luận

3.1 Kết quả thí nghiệm phụ gia khoáng chế biến từ bùn đỏ

- Độ mịn: RM650 và RM750 được nghiền mịn bằng máy nghiền bi tới độ mịn (xác định theo phương pháp BET bằng máy đo ASAP 2020) tương ứng là 1.55 m²/g, 1.57 m²/g và 1.60 m²/g;

- Thành phần khoáng của bùn đỏ và phụ gia chế biến từ bùn đỏ: kết quả phân tích nhiễu xạ X của bùn đỏ sấy khô RM0 và phụ gia RM650 và RM750 được thể hiện trên đồ thị hình 2.



Hình 2. Kết quả phân tích thành phần khoáng của RM0, RM650 và RM750 bằng nhiễu xạ tia X

Kết quả ở hình 2 cho thấy:

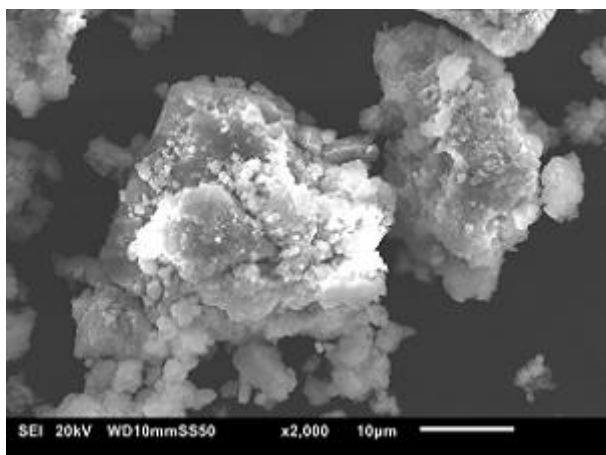
- Trên đường bùn đồ khô (RM0) xác định được bảy loại khoáng chứa các pha chính là: calcite (CaCO_3), hematite (Fe_2O_3), mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), β -cristobalite dạng tinh thể kết tinh, có công thức hóa học như thạch anh (quartz: SiO_2), calcium silicate (CaSiO_3), perovskite (CaTiO_3), ilmenite (FeTiO_3);

- Trong khi đó trên đường RM650 và RM750 chỉ xác định được ba loại khoáng là: hematite (RM0 cũng tồn tại khoáng này do hematite không bị ảnh hưởng bởi xử lý nhiệt lên đến 900°C); calcite (CaCO_3). Chiều cao pic (peak) calcite của RM650 và RM750 thấp so với RM0 do ở nhiệt độ nung 650°C và 750°C một phần CaCO_3 có thể bị phân hủy thành CaO và CO_2 ; và khoáng rutile (TiO_2). RM650 và RM750 thể hiện các pic ở các vị trí

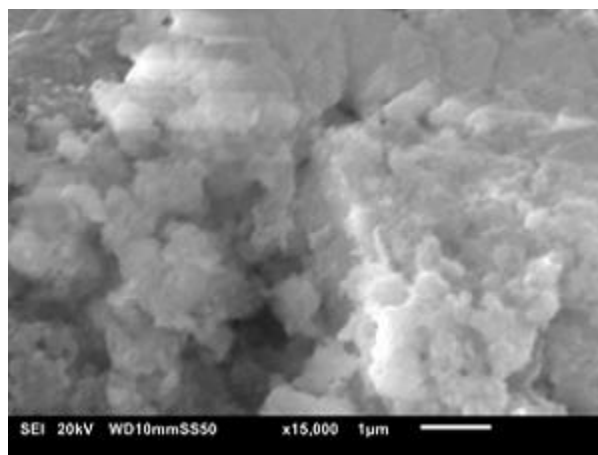
tương tự nhau chỉ khác nhau về chiều cao của pic (intensity).

Quan sát mẫu bằng kính hiển vi điện tử SEM: Ảnh SEM chụp các mẫu RM0, RM650 và RM750 ở các mức phóng đại 2000 và 15000 lần như ở hình 3.

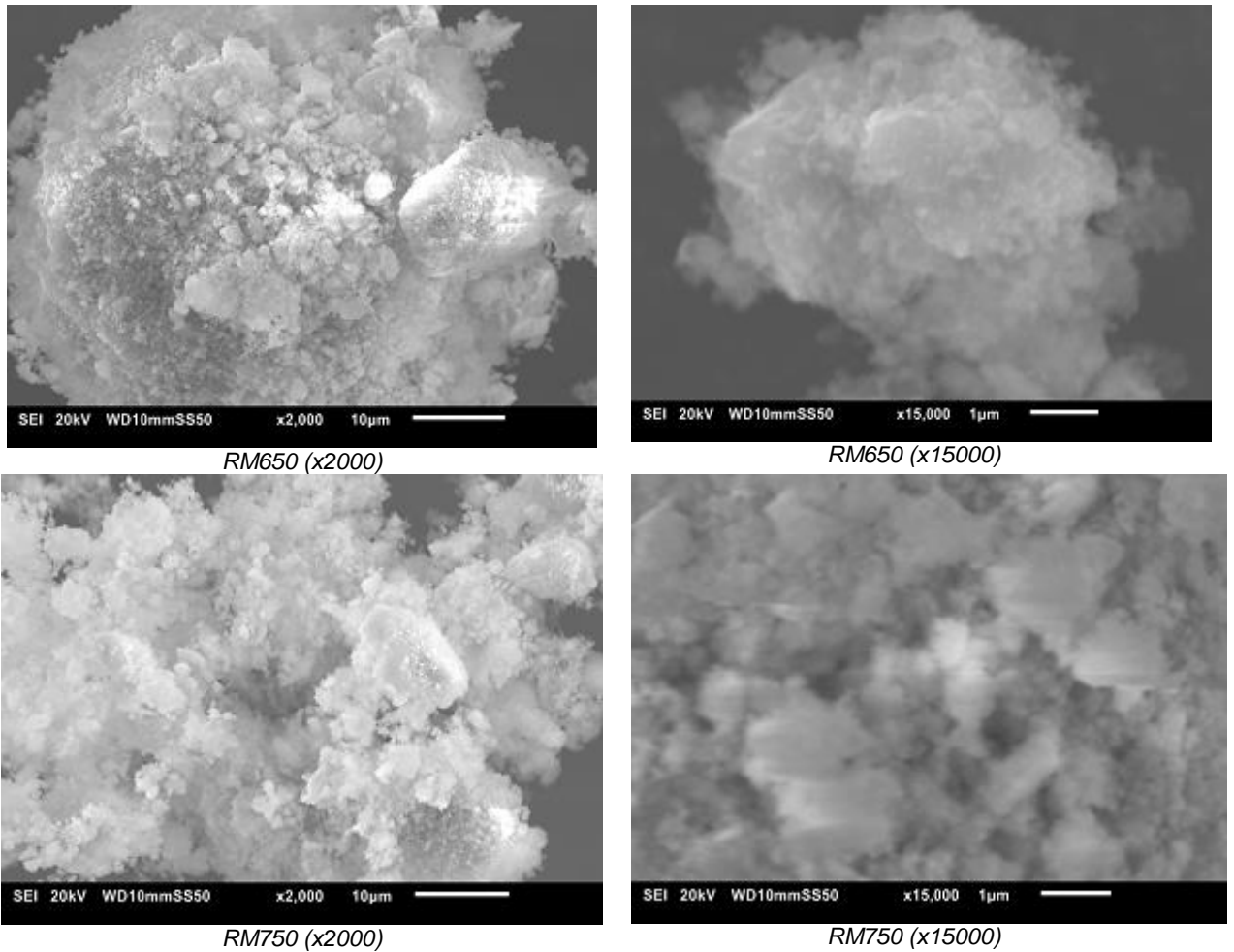
Kết quả cho thấy: cả RM0, RM650 và RM750 có dạng khối kết tập không đều (aggregete of irregulars), mỗi khối kết tập gồm nhiều hạt có kích thước nhỏ hơn. So với RM0 thì RM650 và RM750 có kích thước các hạt nhỏ cũng như khối kết tập có kích thước nhỏ hơn đáng kể, điều này có thể là do chúng được nung ở nhiệt độ 650°C và 750°C sau đó được nghiền mịn. Các hạt nhỏ của RM650 và RM750 có dạng từ không qui cách đến dạng đĩa dẹt (irregular to semi platy structure) giống như hình thái học của metakaolan.



RM0 (x2000)



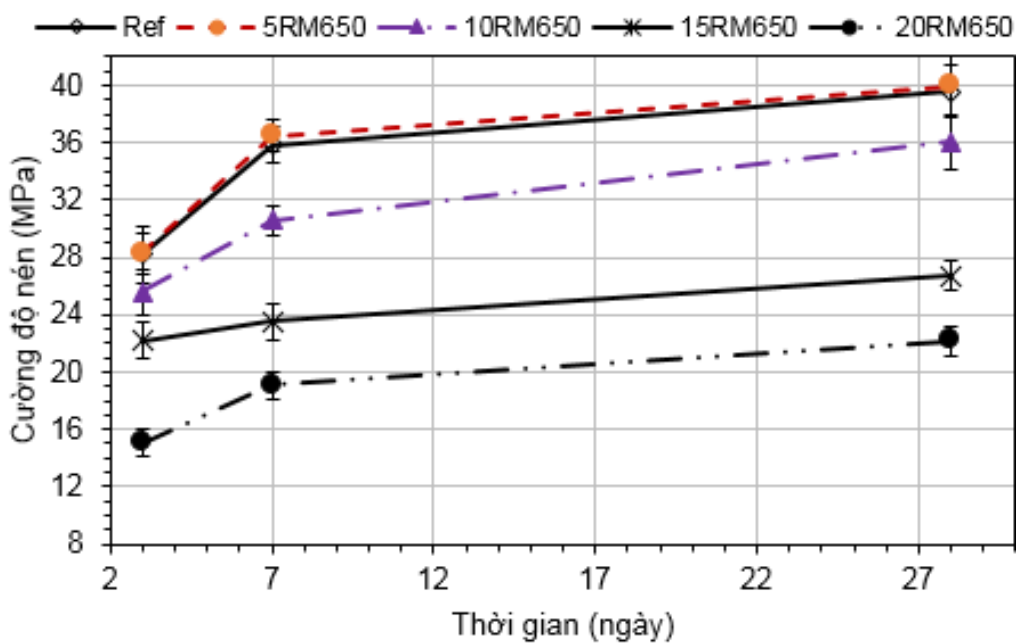
RM0 (x15000)



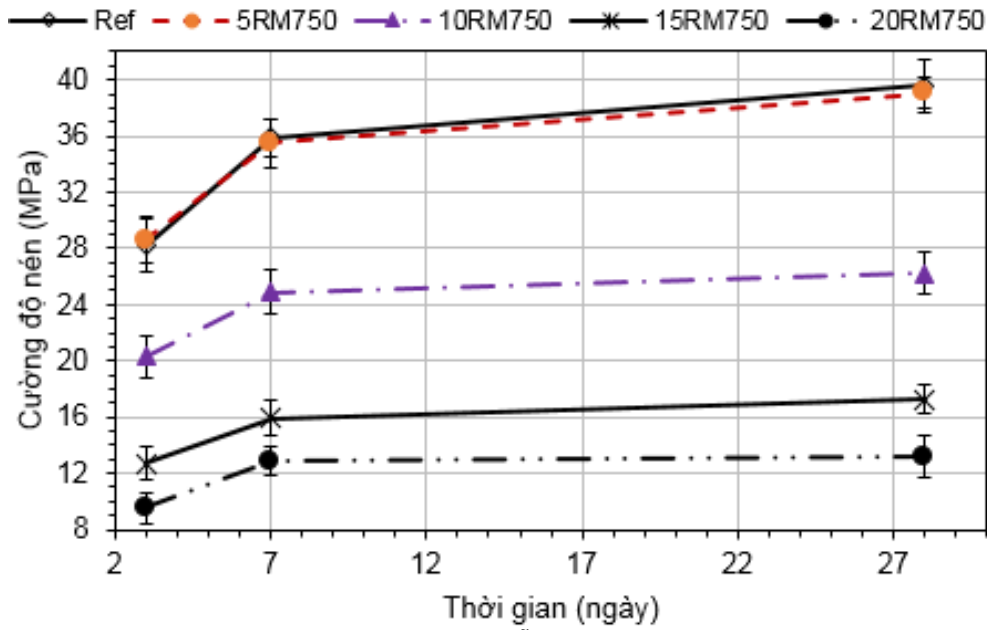
Hình 3. Ảnh SEM của RM0, RM650 và RM750

3.2 Kết quả xác định cường độ của mẫu vữa

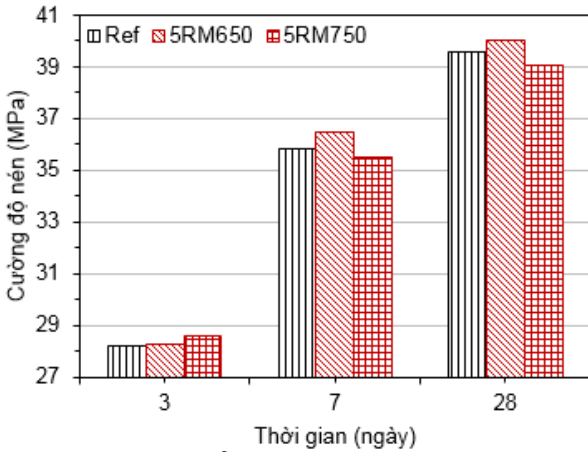
Kết quả xác định cường độ nén của 9 cấp phối vữa (Ref, 5RM650, 10RM650, 15RM650, 20RM650, 5RM750, 10RM750, 15RM750 và 20RM750) ở tuổi 3, 7 và 28 ngày được thể hiện trên các hình 4, 5, 6 và 7.



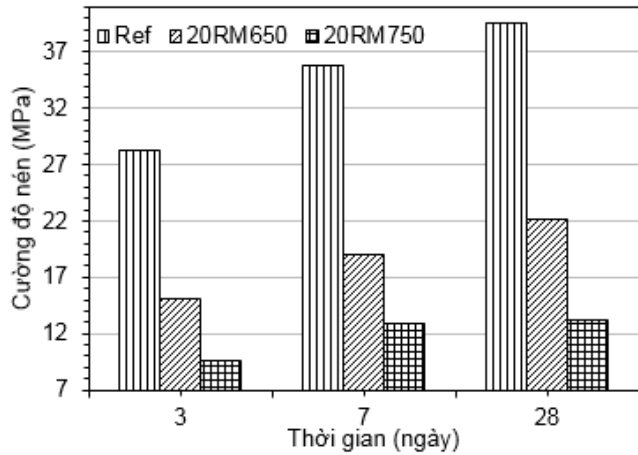
Hình 4. Cường độ của các mẫu vữa pha RM650 và Ref



Hình 5. Cường độ của các mẫu vữa pha RM750 và Ref



Hình 6. Sự phát triển cường độ của các mẫu 5RM650, 5RM750 và Ref



Hình 7. Sự phát triển cường độ của các mẫu 20RM650, 20RM750 và Ref

Kết quả xác định cường độ nén cho thấy:

- Khi thay thế 5% xi măng bằng RM650 và RM750, so với mẫu đối chứng (100% xi măng) ở các tuổi 3, 7, 28 ngày, cường độ nén của mẫu vữa dùng RM650 cao hơn so với mẫu đối chứng 1 - 1.8%, còn cường độ nén của mẫu vữa dùng RM750 thấp hơn so với mẫu đối chứng 2 - 3% (hình 6). Chứng tỏ RM650 tạo cường độ vữa tốt hơn RM750;

- Với tỷ lệ thay thế 10% xi măng bằng RM650 thì cường độ nén của mẫu 10RM650 ở tuổi 3, 7 và 28 ngày so với mẫu đối chứng (Ref) giảm tương ứng là 9.4%, 14.8% và 8.9% (hình 4). Trong khi đó, ở mẫu 10RM750, cường độ nén ở các tuổi trên giảm tương ứng tới 21.8%, 30.5% và 33.% (hình 5);

- Với các tỷ lệ thay thế 15% và 20% thì khi tỷ lệ thay thế càng cao, cường độ nén càng giảm. Ở các

tuổi 3, 7 và 28 ngày so với mẫu Ref, cường độ nén của mẫu 20RM650 giảm tương ứng là 44.6%, 46.8% và 44.0%, của mẫu 20RM750 giảm tương ứng là 66.3%, 64.1% và 66.7% (hình 7).

3.3 Bình luận kết quả thí nghiệm

Khi thay 5% xi măng bằng RM650 hoặc RM750, cường độ nén của mẫu vữa ở các tuổi 3,7,28 ngày tương đương với mẫu không pha phụ gia. Điều này có thể được giải thích do sự kết hợp của hai hiệu ứng:

(1) Hiệu ứng lấp đầy (filler effect): nhờ các hạt mịn RM650, RM750 phân tán lấp vào khoảng trống làm chặt cấu trúc đá xi măng;

(2) Hiệu quả của phản ứng puzolanic: do RM650, RM750 có chứa Al_2O_3 và SiO_2 vô định hình

tác dụng với portlandite sinh ra trong quá trình thủy hóa của xi măng tạo thành các silicat C-A-H và C-S-H thứ cấp, có tác dụng tăng cường độ của đá xi măng. Hiệu ứng này ở RM650 tốt hơn so với RM750.

Tuy nhiên, khi lượng thay thế từ 15% trở lên thì điều đặc biệt đã xảy ra. Nếu như với các phụ gia khoáng hoạt tính như puzolan hoạt hóa nhiệt từ đất hoặc tro nhiệt điện, ở các tuổi trước 28 ngày, cường độ vữa (cùng X/C và N/X) thường giảm 15 - 20% khi pha phụ gia khoáng với tỷ lệ 15 - 20 %, thì đối với RM650 và RM750 mức độ giảm cường độ gần như gấp đôi, tương ứng 33 - 44% và 55 - 66,7%. Điều này cho thấy so với các phụ gia khoáng thông thường, có thể có sự khác biệt về cơ chế tác dụng của RM650, đặc biệt là RM750 đối với cấu trúc và cường độ của đá xi măng.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu cho phép đưa ra các kết luận sau:

- Từ bùn đỏ Tân Rai, Lâm Đồng, sau khi được hoạt hóa ở nhiệt độ 650°C và 750°C và nghiền mịn theo quy trình đề xuất của tác giả, đã tạo ra được hai loại phụ gia khoáng cho xi măng, ký hiệu RM650 và RM750;

- Cường độ các mẫu vữa (với cùng tỷ lệ X/C = 1:3, N/X = 0,5), ở các tuổi 3, 7 và 28 ngày so với mẫu vữa 100% xi măng: cao hơn 1% -1.8% khi dùng 5 % RM650 thay xi măng và nhỏ hơn 2 - 3% khi dùng 5% RM750 thay xi măng. Kết quả này cũng cho thấy RM650 làm tăng cường độ vữa tốt hơn so với RM750;

- Cường độ các mẫu vữa (X/C = 1:3, N/X = 0,5), ở các tuổi 3, 7 và 28 ngày so với mẫu vữa 100% xi măng giảm mạnh: 33 - 44% khi thay 15 - 20% xi măng bằng RM650 và 55- 67% khi thay 15 - 20% xi măng bằng RM750. Điều này cho thấy, phụ gia khoáng hoạt hóa nhiệt từ bùn đỏ có mức làm giảm cường độ vữa mạnh hơn so với khoáng puzolan thông thường. Cơ chế tác động này cần được nghiên cứu thêm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Samal, A. K. Ray, and A. Bandopadhyay (2013), "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India-a review", *Int. J. Miner. Process.*, vol. 118, pp. 43-55.
2. Vũ Đức Lợi, Châu Văn Minh, Nguyễn Văn Tuyền, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Văn Tuấn, Nguyễn Văn Lang (2014), "Kết quả nghiên cứu thử nghiệm quy mô công nghiệp công nghệ sản xuất thép từ bùn đỏ", *Hội thảo quốc tế Hợp tác khoa học công nghệ vì sự phát triển bền vững nông nghiệp Lâm Đồng Tây Nguyên*, tr. 340 - 345.
3. Y. Liu, C. Lin, and Y. Wu (2007), "Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method", *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, no. 1, pp. 255-261.
4. V. Dethlefsen and H. Rosenthal (1973), "Problems with dumping of red mud in shallow waters. A critical review of selected literature", *Aquaculture*, vol. 2, pp. 267-280.
5. M. A. Khairul, J. Zanganeh, and B. Moghtaderi (2019), "The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 141, pp. 483-498.
6. K. Evans (2016), "The history, challenges, and new developments in the management and use of bauxite residue", *J. Sustain. Metall.*, vol. 2, no. 4, pp. 316-331.
7. Vũ Đức Lợi, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Thị Vân (2015), "Nghiên cứu khả năng hấp phụ chì (Pb) trong dung dịch từ bùn đỏ biến tính", *Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học - Tập 20, số 4*, tr. 117-129.
8. Nguyễn Trung Minh (2011), "Hạt vật liệu chế tạo từ bùn đỏ bauxit Bảo Lộc và định hướng ứng dụng trong xử lý ô nhiễm nước thải", *Vietnam journal of earth sciences*, 33(2), tr. 231-237.
9. ASTM International (2016), Standard Specification for Mortar Cement. *West Conshohocken*.

Ngày nhận bài: 06/6/2019.

Ngày nhận bài sửa lần cuối: 28/6/2019.