

**ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

**Đỗ Hồng Nga**

**Nghiên cứu khả năng lắng bùn đỏ sau hòa tách  
bauxit Gia Nghĩa, Tây Nguyên**

**Chuyên ngành: Kỹ thuật vật liệu Mã số: 62520309**

**Nghiên cứu sinh: Đỗ Hồng Nga**

**Người hướng dẫn khoa học:**

**1. GS.TS. Trương Ngọc Thận**

**2. PGS.TS. Vũ Chất Phác**

**2014**

## MỞ ĐẦU

Theo kết quả thăm dò địa chất, nước ta được xếp vào quốc gia có trữ lượng bauxit lớn trên thế giới, chủ yếu tập trung tại Tây Nguyên. Đây là tiền đề quan trọng cho xây dựng nền công nghiệp alumin - nhôm Việt Nam trong tương lai.

Đặc trưng nổi bật của bauxit Tây Nguyên là nhôm oxit tồn tại dạng khoáng vật gipxit, còn sắt chủ yếu ở dạng gotit. Theo các nhà khoa học trong và ngoài nước, bauxit vùng này dễ hòa tách cho phép áp dụng công nghệ Bayer châu Mĩ để sản xuất alumin. Tuy nhiên, hạn chế lớn là bùn đỏ hình thành sau hòa tách bauxit này rất khó lắng. Đây là đánh giá đáng quan tâm đối với những người làm công nghệ sản xuất alumin.

Lắng bùn đỏ là công đoạn quan trọng trong sản xuất alumin bằng công nghệ Bayer với chức năng tách cặn đỏ ra khỏi dung dịch natri aluminat. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng trực tiếp cũng như gián tiếp đến quá trình lắng bùn đỏ, trong đó phải kể đến như: thành phần vật chất và kích thước hạt của bauxit, chế độ công nghệ hòa tách, chế độ lắng bùn đỏ và đặc biệt là chất trợ lắng sử dụng.

Với tầm quan trọng, ý nghĩa khoa học và thực tiễn của quá trình lắng trong công nghệ alumin, đề tài nghiên cứu của luận án được chọn với tên gọi "***Nghiên cứu khả năng lắng bùn đỏ sau hòa tách bauxit Gia Nghĩa, Tây Nguyên***". Nội dung trọng tâm của đề tài là nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình lắng và khả năng cường hóa quá trình lắng bùn đỏ bauxit Gia Nghĩa bằng các chất trợ lắng là chất hữu cơ tự nhiên và chất hữu cơ tổng hợp biến tính.

### **Mục tiêu của luận án:**

- Xác định các yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến khả năng lắng bùn đỏ.
- Xác định khả năng cường hóa quá trình lắng bùn đỏ bằng các chất trợ lắng hữu cơ tự nhiên, hữu cơ tổng hợp biến tính ở dạng độc lập hoặc kết hợp, đồng thời làm rõ cơ chế tương tác của chúng với bùn đỏ.
- Đề xuất phương án sử dụng chất trợ lắng với hàm lượng lựa chọn và chế độ tương ứng.

### **Đối tượng và phương pháp nghiên cứu:**

- Đối tượng nghiên cứu là bùn đỏ của bauxit Gia Nghĩa – một trong những nguồn quặng có tính đại diện về trữ lượng và thành phần vật chất cho bauxit khu vực Tây Nguyên.
- Đã sử dụng phương pháp nghiên cứu sau đây để thực hiện nội dung của luận án: phương pháp tổng hợp, phân tích đánh giá, phương pháp thực nghiệm và các phương pháp xử lý kết quả thực nghiệm.

### **Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án:**

*Đây là công trình nghiên cứu cơ bản, toàn diện đầu tiên ở nước ta về lắng bùn đỏ trong công nghệ sản xuất alumin bằng phương pháp Bayer châu Mỹ từ quặng tinh bauxit Gia Nghĩa.*

+ Làm rõ căn cứ khoa học của một số yếu tố ảnh hưởng đáng kể tới khả năng lắng của bùn đỏ: thành phần vật chất (hàm lượng gotit), kích thước hạt và lượng nạp bauxit cho hòa tách, hệ số pha loãng huyền phù, nhiệt độ lắng.

+ Khảo sát khả năng trợ lắng bùn đỏ của các chất hữu cơ tự nhiên (tinh bột mì, tinh bột DR), hữu cơ tổng hợp biến tính (HX400, HX600) và phương án kết hợp (tinh bột DR với HX600).

- Đối với chất trợ lắng hữu cơ tự nhiên, đã phát hiện ra tinh bột DR – nguồn nguyên liệu sẵn có trong nước, có khả năng trợ lắng cao hơn tinh bột mì - chất trợ lắng truyền thống. Đây là một phát hiện mới đóng góp đáng kể vào việc phát triển loại chất trợ lắng hữu cơ tự nhiên. Còn với hai chất trợ lắng hữu cơ tổng hợp biến tính HX400 và HX600 thì HX600 cho kết quả lắng cao hơn.

- Phương án kết hợp giữa chất hữu cơ tổng hợp biến tính (HX600) và hữu cơ tự nhiên (tinh bột DR) với hàm lượng được chọn đạt hiệu quả kinh tế - kỹ thuật tốt. Sự kết hợp này cũng là một đóng góp mới trong việc đa dạng hóa phương án sử dụng chất trợ lắng hữu cơ tự nhiên và tổng hợp biến tính.

*Kết quả lựa chọn phương án sử dụng độc lập chất trợ lắng hữu cơ tự nhiên (tinh bột DR) hay hữu cơ tổng hợp biến tính (HX600) hoặc phương án kết hợp cả hai loại trên không chỉ có ý nghĩa lớn đối với thực tiễn lắng trong công nghệ sản xuất alumin mà còn giảm được mức độ gây ô nhiễm môi trường.*

### **Nội dung và bố cục của luận án:**

Ngoài phần mở đầu và phần kết luận chung, nội dung của luận án được trình bày trong 4 chương.

Chương 1. Tổng quan về bùn đỏ và quá trình lắng bùn đỏ

Chương 2. Cơ sở lý thuyết quá trình lắng tách bùn đỏ

Chương 3. Chuẩn bị mẫu và các phương pháp nghiên cứu

Chương 4. Kết quả và thảo luận

# Chương 1

## TỔNG QUAN

### 1.1. Sự hình thành và những tính chất đặc trưng của bùn đỏ

Kể từ khi được phát minh vào năm 1888 và năm 1894 cho đến nay, công nghệ Bayer (mang tên nhà phát minh Dr.Karl Josep Bayer) vẫn chiếm vị trí chủ đạo trong công nghiệp sản xuất alumin -  $Al_2O_3$  của thế giới. Hiện nay và dự báo trong tương lai, khoảng 90% sản lượng alumin của thế giới vẫn được sản xuất bằng công nghệ này.

Nguồn nguyên liệu chính cho sản xuất alumin là bauxit. Thành phần của bauxit thay đổi trong phạm vi rất rộng không chỉ giữa các mỏ mà ngay chính trong một địa điểm khai thác. Theo độ sâu khác nhau, thành phần vật chất của bauxit đã có sự khác biệt rõ rệt.

Thành phần hoá học và khoáng vật cơ bản của bauxit ở một số nước được xử lý bằng công nghệ Bayer nêu trong bảng 1.1 và bảng 1.2.

*Bảng 1.1. Thành phần hóa học và khoáng vật cơ bản của bauxit [76]*

Thành phần hoá học, %	Thành phần khoáng vật
$Al_2O_3$ : 40÷65	diaspo $\alpha$ - $Al_2O_3.H_2O$ bomit $\gamma$ - $Al_2O_3.H_2O$ gipxit $\gamma$ - $Al_2O_3.3H_2O$
$SiO_2$ : 0,5÷10	kaolinit $Al_4(OH)_8.SiO_2.O_{10}$ thạch anh $SiO_2$
$Fe_2O_3$ : 3÷30	hematit $\alpha$ - $Fe_2O_3$ gotit $\alpha$ - $Fe_2O_3.H_2O$
$TiO_2$ : 0,5÷8	anatat $TiO_2$ rutin $TiO_2$
$H_2O$ : 10÷34	hydrat trong diaspo, bomit, gipxit, gotit...

*Bảng 1.2. Thành phần hóa học cơ bản của bauxit ở một số nước [49]*

Tên nước	Thành phần hóa học, %				
	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	$TiO_2$	MKN
Liên Xô (cũ)	52	25	4,0	2,2	11
Guinea	41-43	23-28	1,9-2,3	1,5-3,0	23-25
Jamaica	49-50	20-24	1-3	2,3	24-28

Như vậy,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là hợp chất chính tồn tại trong bauxit. Quá trình sản xuất nhôm bằng công nghệ Bayer từ quặng bauxit thực chất là quá trình hòa tan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong dung môi kiềm -  $\text{NaOH}$ , nhằm tách thành phần  $\text{Al}_2\text{O}_3$  có trong bauxit ra khỏi các tạp chất khác không bị hòa tan, tạp chất này chủ yếu là các ôxit.

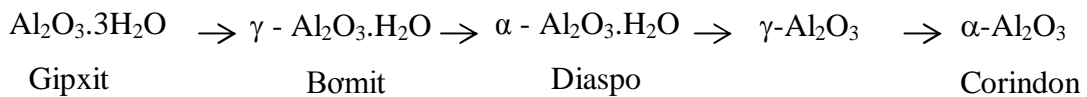
Chất lượng của bauxit không chỉ được đánh giá qua hàm lượng thành phần có ích  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mà còn phải căn cứ vào cả tạp chất rất có hại là  $\text{SiO}_2$ . Bauxit được coi là tốt nhất nếu chúng có hàm lượng nhôm ôxit cao và silic ôxit thấp. Trong thực tế, chất lượng bauxit được đánh giá bằng môđun silic -  $M_{\text{Si}}$ .

$M_{\text{Si}} > 7$ : bauxit có chất lượng tốt, thích hợp với công nghệ Bayer.

$3 < M_{\text{Si}} < 7$ : bauxit có chất lượng trung bình, thích hợp với công nghệ thiêu kết hoặc kết hợp hai công nghệ: Bayer và thiêu kết.

$M_{\text{Si}} < 3$ : bauxit có chất lượng kém, không phù hợp cho sản xuất nhôm.

Hàm lượng hydrat - nước kết tinh quyết định cấu trúc tinh thể của nhôm ôxit. Về phương diện này, có các khoáng vật chứa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tương ứng: gipxít -  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  hay còn gọi là hydragilit, bomit và diaspo ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Độ hòa tan của các khoáng vật này trong dung dịch kiềm xếp theo thứ tự từ cao đến thấp. Mặt khác, các tính chất vật lý, hoá học cũng khác nhau.

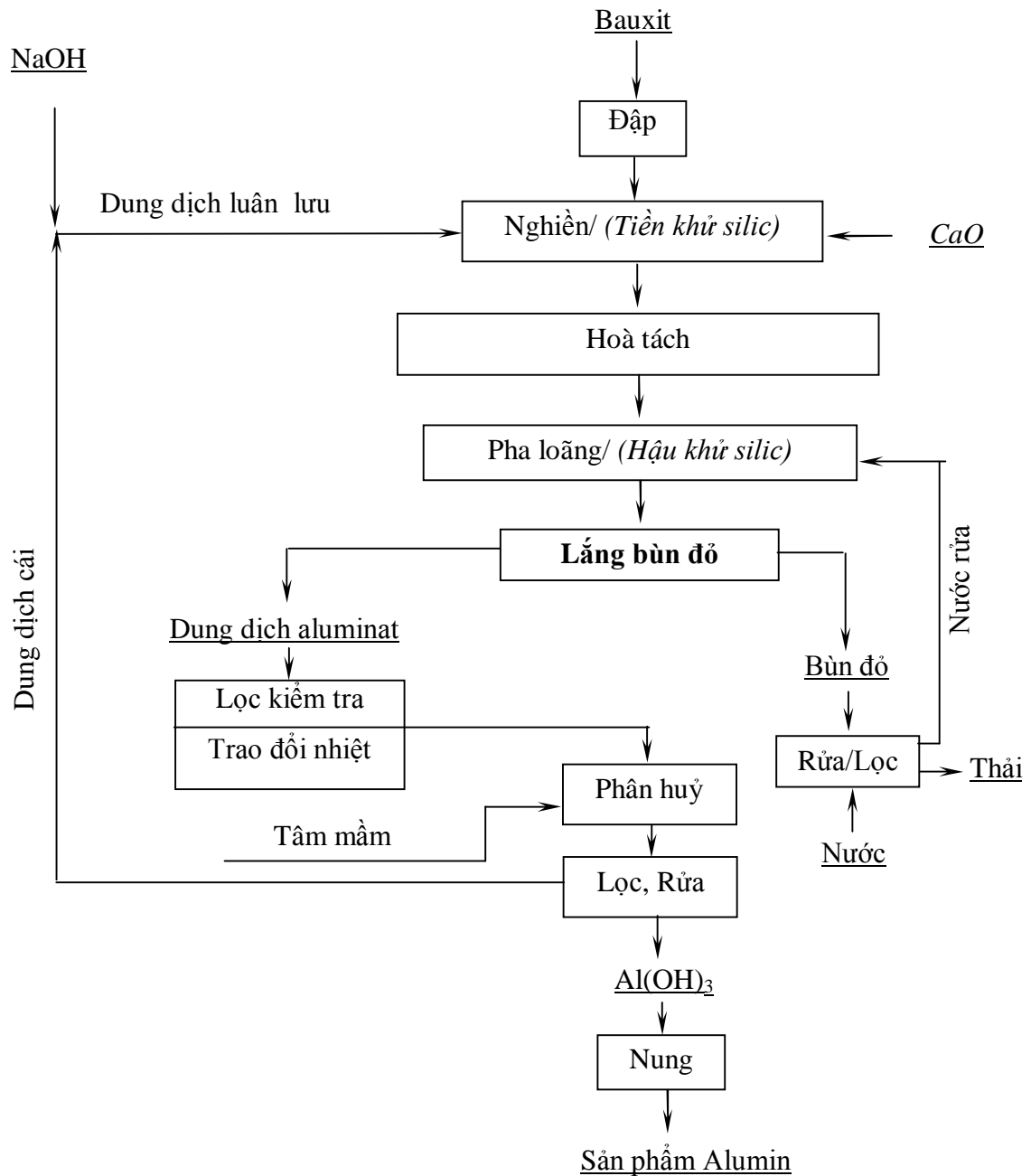


Tùy thuộc vào dạng tồn tại của khoáng vật chứa nhôm trong bauxit, người ta chia công nghệ Bayer thành hai loại: công nghệ Bayer châu Âu và công nghệ Bayer châu Mỹ.

Công nghệ Bayer châu Mỹ: áp dụng cho loại bauxit chứa chủ yếu khoáng vật dạng gipxít để hòa tách, nhiệt độ hòa tách cao nhất đạt  $140 \div 145^\circ\text{C}$ .

Công nghệ Bayer châu Âu: áp dụng cho loại bauxit chứa chủ yếu khoáng vật dạng bomit hoặc diaspor, nhiệt độ hòa tách  $>200^\circ\text{C}$  có khi đạt tới  $\sim 300^\circ\text{C}$  [85].

Tuy không ngừng được hoàn thiện về công nghệ, kỹ thuật và đã có nhiều bổ sung, cải tiến, song về nguyên lý cơ bản của công nghệ này thì không thay đổi. Hình 1.1 giới thiệu sơ đồ công nghệ Bayer sản xuất nhôm tổng quát và rút gọn.



Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất alumin từ bauxit bằng phương pháp Bayer tổng quát và rút gọn [4]

Công nghệ Bayer gồm các công đoạn chủ yếu sau:

Gia công quặng tinh bauxit: quặng tinh bauxit được đập, nghiền đến cỡ hạt thỏa mãn các công đoạn tiếp theo. Tùy thuộc vào hàm lượng silic có trong quặng mà công đoạn khử silic được thực hiện trước công đoạn hòa tách - tiền khử silic. Thông thường, công đoạn tiền khử silic được thực hiện cùng công đoạn nghiền ướt quặng trên một thiết bị nghiền.

Hòa tách: quặng tinh bauxit sau khi nghiền và khử silic được hòa tách trong dung dịch kiềm tạo thành hệ huyền phù gồm: pha lỏng là dung dịch natri aluminat –  $\text{NaAlO}_2$  và pha rắn – **bùn đỏ**.

Huyền phù được pha loãng nhằm tăng tỷ lệ lỏng/rắn, một mặt giúp cho xử lý những công đoạn sau được dễ dàng hơn, mặt khác tránh hiện tượng nhôm hydroxit phân hủy sớm. Tuy nhiên, nếu trong dung dịch natri aluminat vẫn chứa hàm lượng silic ôxit cao thì cần phải thêm công đoạn khử silic sau hòa tách - hậu khử silic.

Phân chia pha rắn và lỏng hay còn gọi là lắng bùn đỏ nhằm tách bùn đỏ ra khỏi dung dịch natri aluminat.

Phân hủy dung dịch: Dung dịch natri aluminat sạch được phân hủy ở nhiệt độ thích hợp với việc cho thêm mầm nhôm hydroxit để kết tủa  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Nung  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : Sản phẩm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  cuối cùng được lọc, rửa và nung để tạo thành alumin.

### *Quá trình khử silic của bauxit*

Trong công nghệ Bayer, khi hoà tan bauxit với dung dịch kiềm, các khoáng vật chứa  $\text{SiO}_2$  có trong bauxit như caolinit, halloysit, illit...sẽ tham gia phản ứng với kiềm và tạo ra hợp chất mới  $3(\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2)\text{Na}_2\text{X}.\text{aH}_2\text{O}$  với X có thể là  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $2\text{OH}^-$ ,  $2\text{AlO}_2^-$ ....hợp chất này không tan, tích tụ thành bùn bám vào các đường ống, thiết bị trao đổi nhiệt, các ô tô-cla, thiết bị cô đặc và ở nhiều vị trí khác nhau trên dây chuyền dẫn đến nhiều sự cố ách tắc hoạt động nhà máy sản xuất alumin. Để giảm bớt những sự cố này, công đoạn tiền khử silic và hậu khử silic được đưa vào dây chuyền công nghệ Bayer.

Những phương pháp công nghiệp dùng để khử  $\text{SiO}_2$  của dung dịch natri aluminat bao gồm [3]:

Khử trong ô tô-cla ở  $150\div 170^\circ\text{C}$

Khử trong ô tô-cla có thêm vôi

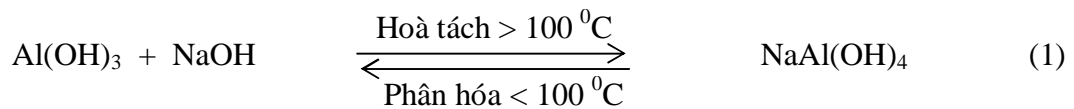
Khử ở áp suất thường không có chất cho thêm

Khử ở áp suất thường có cho thêm vôi hoặc chất phụ gia khác

Trong quá trình khuấy trộn dung dịch, không phải toàn bộ  $\text{SiO}_2$  đều tạo thành aluminosilicat không tan và không phải lắng ra ngay lập tức. Dung dịch càng đậm đặc thì  $\text{SiO}_2$  còn lại trong dung dịch càng nhiều, còn khi dung dịch ở nhiệt độ càng cao và lắng càng lâu thì  $\text{SiO}_2$  trong dung dịch càng ít.

### *Quá trình hòa tách bauxit bằng phương pháp Bayer*

Công nghệ Bayer được dựa trên cơ sở của phản ứng thuận nghịch sau [3]:



Lúc đầu phản ứng xảy ra nhanh, sau đó chậm dần và không thể hòa tách triệt để  $\text{Al}_2\text{O}_3$  từ bauxit kể cả khi kéo dài thời gian mà vẫn giữ nguyên nhiệt độ hòa tách.

Hiệu suất của quá trình hòa tách phụ thuộc nhiều vào yếu tố như: nhiệt độ, thời gian hòa tách, nồng độ dung dịch, tỷ lệ rắn/lỏng, bản chất của bauxit...

Để tính hiệu suất hoà tách lý thuyết cần dựa trên cơ sở phân tích hoá và phân tích pha (dạng tồn tại của khoáng vật chứa nhôm). Tuy nhiên, để đơn giản hóa, hiệu suất hoà tách lý thuyết ( $\eta_{lt}$ ) thường được tính theo công thức sau [3]:

$$\eta_{lt} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 100\% \quad (1.1)$$

Trong đó:

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - hàm lượng nhôm ôxit trong tinh quặng bauxit

$\text{SiO}_2$  - hàm lượng silic ôxit trong tinh quặng bauxit

Còn hiệu suất hoà tách thực tế ( $\eta_{tt}$ ) được tính theo công thức [3]:

$$\eta_{tt} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3^{bx} - \text{Al}_2\text{O}_3^{bd} \times \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{bx}}{\text{Fe}_2\text{O}_3^{bd}}}{\text{Al}_2\text{O}_3^{bx}} 100\% = \left( 1 - \frac{\text{Al}_2\text{O}_3^{bd}}{\text{Al}_2\text{O}_3^{bx}} \times \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3^{bx}}{\text{Fe}_2\text{O}_3^{bd}} \right) 100\% \quad (1.2)$$

Trong đó:

$\text{Al}_2\text{O}_3^{bx}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3^{bd}$  là hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong bauxit và trong bùn đỏ

$\text{Fe}_2\text{O}_3^{bx}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3^{bd}$  là hàm lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trong bauxit và trong bùn đỏ

### *Quá trình lắng tách bùn đỏ ra khỏi dung dịch natri aluminat*

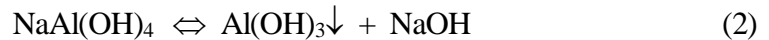
Sau khi hòa tách bauxit, việc tách dung dịch natri aluminat ra khỏi bùn đỏ là một trong các khâu rất quan trọng trong dây chuyền công nghệ Bayer, nó phụ thuộc chủ yếu vào thành



phần vật chất của bauxit và điều kiện hòa tách. Đối với những loại quặng chứa nhiều sắt ở dạng gotit thì việc lắng, lọc là rất khó khăn. Thông thường khi tiến hành quá trình này phải cho thêm chất trợ lắng.

### *Phân hủy dung dịch natri aluminat*

Sau khi lắng, lọc, dung dịch natri aluminat được phân hủy để kết tủa ra nhôm hydroxit theo phản ứng sau:



Phân hủy là một trong những quá trình hóa học phức tạp. Hiện nay, tồn tại nhiều lý thuyết với những cách giải thích khác nhau về cơ chế của quá trình này. Nói chung, quá trình phân hủy gồm hai giai đoạn: Tạo mầm kết tinh và phát triển mầm.

Hiệu suất của quá trình phân hủy được tính bằng công thức [3]:

$$\eta = \frac{\alpha_c - \alpha_a}{\alpha_c} \cdot 100 = \left[ 1 - \frac{\alpha_a}{\alpha_c} \right] \cdot 100, \% \quad (1.3)$$

Trong đó:

$\alpha_c$ : tỷ số costic của dung dịch cái

$\alpha_a$ : tỷ số costic của dung dịch aluminat trước khi phân hủy

### *Nung nhôm hydroxit*

Nung là công đoạn cuối cùng trong sản xuất alumin. Mục tiêu của quá trình nung là làm mất nước của nhôm hydroxit -  $\text{Al(OH)}_3$  để nhận được alumin -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Quá trình nung có sự biến đổi trải qua từng giai đoạn nhiệt độ khác nhau [3]:

- Ở nhiệt độ 110÷120 °C: nhôm hydroxit mất hết nước ẩm.
- Ở nhiệt độ 500÷550 °C diaspor mất phân tử nước kết tinh và biến thành alumin không ngậm nước dạng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dễ hút ẩm.
- Ở nhiệt độ 850 °C,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bắt đầu chuyển pha thành  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Quá trình này kết thúc ở nhiệt độ 1150÷1200 °C.

Như vậy, bùn đỏ được hình thành trong quá trình sản xuất alumin trực tiếp từ quặng tinh bauxit. Bùn đỏ là hỗn hợp các oxit không hòa tan trong môi trường kiềm, bao gồm: sắt oxit, silic oxit, titan oxit, nhôm oxit...

Do thành phần vật chất của bauxit khác nhau và công nghệ sản xuất từ chúng cũng có sự thay đổi nên thành phần hóa học của bùn đỏ thường có sự khác biệt (bảng 1.3).

Bảng 1.3. Thành phần hóa học của một số loại bùn đỏ [49]

Thành phần, %	Trombetas (Brasil)	Darling Range (Australia)	South Manch (Jamaica)
	Nhiệt độ hòa tách, °C		
	143	143	245
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,0	14,9	10,7
SiO <sub>2</sub>	12,9	42,6	3,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52,1	28,0	61,9
TiO <sub>2</sub>	4,2	2,0	8,1
MKN	6,4	6,5	8,4
Na <sub>2</sub> O	9,0	1,2	2,3
CaO	1,4	2,4	2,8
Khác	1,0	2,4	2,8

Về định tính, bùn đỏ có thành phần khoáng vật (bảng 1.4) tương tự như thành phần khoáng vật của bauxit, nhưng có sự thay đổi về định lượng và có thêm hai pha mới:

- Na<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O tạo thành trong quá trình khử silic
- Hợp chất có thành phần dao động của CaO với các cấu tử Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O và SiO<sub>2</sub>, tạo thành khi trong công nghệ sản xuất alumin có bổ sung thêm vôi.

Bảng 1.4. Thành phần khoáng vật của các loại bùn đỏ khác nhau [49]

Hợp chất	Trombetas	Darling Range	South Manch
Gipxit	-	5,6	33
Bomit	0,6	3,5	2
Diaspor	1,2	2,5	2
Hematit	38	14,5	3,5
Gotit	19	14,5	10
Illit	-	4,7	2
Natrititanat	-	0,6	-
Quartz	2,2	37,1	6
Rutin	0,8	-	6
CaTiO <sub>2</sub>	1,5	-	-
Canxit	1,4	2,3	0,5
Sodalit	-	-	-