

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
VIỆN TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Trương Mạnh Tuấn

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ TẠO HẠT TẦNG SÔI
ĐỂ THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ CỦA QUÁ TRÌNH
SẢN XUẤT ALUMIN GÓP PHẦN BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2025

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
VIỆN TÀI NGUYÊN VÀ MÔI TRƯỜNG

Trương Mạnh Tuấn

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ TẠO HẠT TÀNG SÔI
ĐỂ THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ CỦA QUÁ TRÌNH
SẢN XUẤT ALUMIN GÓP PHẦN BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

Chuyên ngành: Môi trường và phát triển bền vững
Mã số: 9440301.04

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
GS.TS. Nguyễn Ngọc Minh
TS. Lê Văn Giang

Hà Nội - 2025

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu khoa học độc lập của riêng tôi. Các số liệu và nhận định sử dụng trong luận án có nguồn gốc rõ ràng, đã được trích dẫn theo đúng quy định. Các kết quả nghiên cứu trong luận án do tôi tự điều tra, thu thập và phân tích một cách trung thực, khách quan. Các kết quả này chưa từng được công bố trong bất kỳ nghiên cứu nào khác.

Nghiên cứu sinh

Trương Mạnh Tuấn

LỜI CẢM ƠN

Trước hết, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Lưu Đức Hải, Hội Kinh tế Môi trường Việt Nam, người đã nhiệt tình hỗ trợ, khuyến khích và định hướng cho tôi tiếp cận, nghiên cứu các vấn đề liên quan đến bôxít Tây Nguyên - tiền đề quan trọng giúp tôi xác định hướng đi cho luận án tiến sĩ này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn GS.TS. Nguyễn Ngọc Minh, Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội, Người hướng dẫn chính, đã luôn tận tâm đồng hành, định hướng khoa học, và dành nhiều thời gian góp ý, chỉnh sửa để tôi hoàn thiện luận án.

Xin chân thành cảm ơn TS. Lê Văn Giang, Trưởng phòng Công nghệ Xanh và Phân tích Môi trường, Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội là người đồng hướng dẫn, đã trực tiếp hướng dẫn tôi trong việc xây dựng quy trình thực nghiệm, đặc biệt trong hỗ trợ và tạo điều kiện triển khai các thí nghiệm về công nghệ tạo hạt tầng sôi. Sự chỉ dẫn tận tình, sắc sảo của Thầy đã giúp tôi vượt qua nhiều khó khăn trong quá trình nghiên cứu.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến PGS.TS. Lưu Thế Anh, Viện trưởng Viện Tài nguyên và Môi trường, Người đã luôn động viên, khích lệ tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án, đồng thời đóng góp những tư vấn chuyên môn quý báu để tôi hoàn thiện luận án đúng định hướng khoa học và thực tiễn.

Tôi xin chân thành cảm ơn tập thể cán bộ Viện Tài nguyên và Môi trường, nơi tôi theo học nghiên cứu sinh, đã hỗ trợ tôi tận tình trong các thủ tục hành chính, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi được tham gia học tập, nghiên cứu, giảng dạy và kết nối với các hoạt động chuyên môn trong suốt quá trình đào tạo.

Tôi xin ghi nhận và cảm ơn Cục Môi trường, Bộ Nông nghiệp và Môi trường (trước đây là Cục Kiểm soát ô nhiễm môi trường, Bộ Tài nguyên và Môi trường), nơi tôi đang công tác, đã tạo điều kiện về thời gian và công việc, giúp tôi có thể tập trung hoàn thành chương trình nghiên cứu sinh.

Tôi cũng xin trân trọng cảm ơn Nhà máy sản xuất Alumin Nhân Cơ và Nhà máy sản xuất Alumin Tân Rai (tỉnh Lâm Đồng) đã tạo điều kiện để tôi thực hiện các

chuyến khảo sát thực địa, đồng thời cung cấp mẫu bùn đỏ phục vụ phân tích và thử nghiệm, cung cấp những dữ liệu thực tế hết sức quý giá góp phần quan trọng vào việc xây dựng và hoàn thiện luận án này.

Sau cùng, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất đến gia đình thân yêu của tôi - vợ, các con, bố tôi, bố mẹ vợ, cùng gia đình chị gái vợ - những người đã luôn yêu thương, động viên, và âm thầm gánh vác phần lớn công việc gia đình trong suốt những năm tháng tôi miệt mài theo đuổi hành trình học thuật này.

Một lần nữa, tôi xin trân trọng cảm ơn tất cả những người đã đồng hành, giúp đỡ và tạo điều kiện để tôi có thể hoàn thành luận án tiến sĩ này.

Nghiên cứu sinh

Trương Mạnh Tuấn

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	
LỜI CẢM ƠN	
MỤC LỤC	1
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	4
DANH MỤC CÁC BẢNG	5
DANH MỤC CÁC HÌNH	6
MỞ ĐẦU	8
1. TÍNH CẤP THIẾT	8
2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU	10
3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU	10
4. CÂU HỎI NGHIÊN CỨU	11
5. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU	11
6. NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN	12
7. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN	13
8. CẤU TRÚC CỦA LUẬN ÁN	13
Chương 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU	14
1.1. HIỆN TRẠNG PHÁT SINH VÀ QUẢN LÝ Bùn đỏ TRÊN THẾ GIỚI	14
1.1.1. Quặng bôxít và quy trình sản xuất nhôm theo công nghệ Bayer	14
1.1.2. Hiện trạng phát sinh bùn đỏ từ công nghệ Bayer	17
1.1.3. Thành phần và các tính chất lý hóa của bùn đỏ	20
1.1.4. Rủi ro môi trường của bùn đỏ	26
1.1.5. Phương thức quản lý bùn đỏ và những thách thức đặt ra	26
1.1.6. Thảm họa môi trường điển hình do bùn đỏ gây ra	28
1.2. HIỆN TRẠNG SẢN XUẤT ALUMIN, PHÁT SINH VÀ QUẢN LÝ Bùn đỏ TẠI VIỆT NAM	29
1.2.1. Tiềm năng bôxít ở Việt Nam	29
1.2.2. Hoạt động của Nhà máy sản xuất Nhôm Nhân Cơ và Tân Rai	31
1.2.3. Công nghệ sản xuất nhôm từ quặng bôxít của hai Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ	33
1.2.4. Hiện trạng phát sinh và quản lý bùn đỏ tại Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ	38
1.2.5. Thành phần hóa học chính của bùn đỏ của hai Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ	41

1.3. NHỮNG VẤN ĐỀ MÔI TRƯỜNG CHÍNH TẠI HAI NHÀ MÁY ALUMIN TÂN RAI VÀ NHÂN CỐ	45
1.4. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Bùn ĐỎ THEO HƯỚNG THU HỒI SẮT VÀ NHÔM.....	47
1.4.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới.....	47
1.4.2. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam.....	55
1.4.3. Xu hướng nghiên cứu tái sử dụng bùn đỏ trong thời gian gần đây	60
1.5. GIỚI THIỆU CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG.....	61
1.5.1. Giới thiệu nguyên lý công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi.....	61
1.5.2. Khả năng ứng dụng công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi để thu hồi tài nguyên từ chất thải.....	66
1.5.3. Lý do lựa chọn nghiên cứu áp dụng công nghệ FBHC	68
Tiểu kết chương 1.....	72
Chương 2. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	74
2.1. CÁCH TIẾP CẬN	74
2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	76
2.2.1. Phương pháp kế thừa và tổng hợp tài liệu thứ cấp.....	76
2.2.2. Phương pháp khảo sát thực địa và lấy mẫu bùn đỏ.....	76
2.2.3. Phương pháp phân tích trong thí nghiệm.....	78
2.2.4. Phương pháp thiết kế và chạy mô hình thực nghiệm thu hồi sắt và nhôm trong bùn đỏ.....	82
2.2.5. Phương pháp phân tích hiệu quả môi trường và các yếu tố ảnh hưởng...	86
2.2.6. Phương pháp chuyên gia.....	86
2.2.7. Phương pháp xử lý thống kê.....	87
2.2.8. Phương pháp phân tích chi phí lợi ích.....	87
2.3. SƠ ĐỒ QUY TRÌNH NGHIÊN CỨU	87
Tiểu kết chương 2.....	89
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	90
3.1. CÁC DẠNG TỒN TẠI VÀ HÀM LƯỢNG SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ	90
3.2. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI ĐỂ THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ.....	99

3.3. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH THU HỒI KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÒA TÁCH VÀ KẾT TỦA HÓA HỌC THÔNG THƯỜNG....	101
3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách.....	101
3.3.2. Ảnh hưởng của pH đến độ hòa tan kim loại.....	102
3.3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi và độ tinh khiết của Fe.....	103
3.3.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi và độ tinh khiết của Al.....	104
3.3.5. Đánh giá chung quá trình hòa tách và thu hồi Fe, Al bằng phương pháp kết tủa thông thường.....	105
3.4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG BÙN ĐỎ.....	105
3.4.1. Ảnh hưởng của các loại ion khác.....	105
3.4.2. Thu hồi sắt qua hệ phản ứng kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi quy mô thử nghiệm.....	107
3.4.3. Tính chất vật lý của các kết tủa dựa trên sắt.....	110
3.4.4. Thu hồi nhôm bằng phản ứng kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi quy mô pilot.....	112
3.4.5. Tính chất vật lý của các kết tủa dựa trên nhôm.....	114
3.5. HIỆU SUẤT THU HỒI VÀ THÀNH PHẦN CẤU TRÚC SẢN PHẨM SẮT, NHÔM THU HỒI.....	117
3.6. ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ CỦA CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI TRONG THU HỒI SẮT, NHÔM TỪ BÙN ĐỎ.....	120
3.7. TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG VÀ TÍNH KHẢ THI CỦA CÔNG NGHỆ.....	124
3.7.1. Xử lý bùn sau hòa tách.....	124
3.7.2. Nước thải chứa axit.....	125
3.8. SỰ BIẾN ĐỘNG CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ NHỮNG ẢNH HƯỞNG.....	126
3.9. TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG VÀ TÍNH KHẢ THI CỦA CÔNG NGHỆ.....	127
Tiểu kết chương 3.....	130
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	131
1. KẾT LUẬN.....	131
2. KIẾN NGHỊ.....	134
DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN.....	135
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	136
PHỤ LỤC	

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Al	:	Nhôm
BVMT	:	Bảo vệ môi trường
FBHC	:	Kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi (Fluidized-Bed Homogeneous Crystallization)
Fe	:	Sắt
KT-XH	:	Kinh tế - xã hội
Mn	:	Mangan
PAC	:	Poly nhôm clorua (Poly Aluminum Chloride)
PTBV	:	Phát triển bền vững
Ti	:	Titan
USD	:	Đô la Mỹ
UAE	:	Tiểu vương Quốc Ả Rập thống nhất
USGS	:	Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ
TN&MT	:	Tài nguyên và Môi trường
CE	:	Kinh tế tuần hoàn

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Các quốc gia có trữ lượng bauxite đứng đầu thế giới.....	16
Bảng 1.2. Khối lượng bùn đỏ phát sinh từ 2018-2023 ở một số quốc gia.....	19
Bảng 1.3. Thành phần hóa học của một số mẫu bùn đỏ trên thế giới	22
Bảng 1.4. Thành phần hóa học của bùn đỏ của nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ.....	23
Bảng 1.5. Các dạng khoáng vật trong bùn đỏ.....	24
Bảng 1.6. Các hạng mục đầu tư của dự án Tân Rai và Nhân Cơ.....	32
Bảng 1.7. Thống kê sản lượng nhôm và lượng bùn đỏ phát sinh hàng năm tại Nhà máy sản xuất nhôm Nhân Cơ và Tân Rai.....	39
Bảng 1.8. Thông tin chi tiết về các khoang chứa bùn đỏ tại Nhà máy sản xuất Nhôm Nhân Cơ và Tân Rai.....	39
Bảng 1.9. Nhu cầu thể tích bể chứa bùn đỏ của nhà máy nhôm Tân Rai.....	41
Bảng 1.10. Thành phần hóa học chính trong bùn đỏ của hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ.....	41
Bảng 1.11. Thành phần hóa học khác trong bùn đỏ của hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ	43
Bảng 1.12. Một số thông số kỹ thuật của gạch làm từ bùn đỏ nhà máy nhôm Tân Rai.....	58
Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu bùn thải	77
Bảng 2.2. Danh mục thiết bị và hóa chất sử dụng.....	79
Bảng 2.3. Các phương pháp xử lý mẫu phân tích	82
Bảng 3.1. Thành phần hóa học của bùn đỏ trong mẫu khảo sát.....	94
Bảng 3.2. Nồng độ tổng số các nguyên tố trong mẫu bùn đỏ sau khi phân hủy axit và phân tích bằng ICP-MS.....	102
Bảng 3.3. So sánh hiệu quả thu hồi giữa kỹ thuật FBHC và các kỹ thuật khác.....	121
Bảng 3.4. Phân tích hiệu quả kinh tế của quá trình thu hồi sắt và nhôm bằng phương pháp kết tủa chọn lọc và FBHC.....	122

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Sơ đồ nguyên lý quy trình Bayer sản xuất nhôm.....	16
Hình 1.2. Sản lượng nhôm sản xuất trên thế giới từ 1974-2023 (trái) và chia theo khu vực năm 2023 (phải)	17
Hình 1.3. Hậu quả của vụ tràn bùn đỏ do vỡ đập (trái) và phạm vi bị ảnh hưởng (phải) tại Nhà máy nhôm ở Ajka năm 2010.....	29
Hình 1.4. Phân bố quặng bauxite theo các địa phương ở Việt Nam [44].....	30
Hình 1.5. Quy trình sản xuất tại hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ.....	33
Hình 1.6. Sơ đồ quy trình công nghệ của nhà máy tuyển quặng bauxite.....	35
Hình 1.7. Quy trình công nghệ sản xuất nhôm.....	37
Hình 1.8. Quy trình thí nghiệm sản xuất phen nhôm, Fe_2O_3 từ bùn đỏ	57
Hình 1.9. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của một tháp phản ứng kết tinh tầng sôi.....	62
Hình 1.10. Cấu tạo của tháp phản ứng kết tinh tạo hạt tầng sôi.....	66
Hình 1.11. So sánh công nghệ kết tủa hóa học và công nghệ FBHC.....	67
Hình 2.1. Sơ đồ thu hồi Fe và Al trong lò phản ứng kết tinh đồng hạt tầng sôi tuần tự hai cột.....	84
Hình 2.2. Sơ đồ quy trình các bước nghiên cứu.....	88
Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến sự phân bố các phức chất của sắt (điều kiện phản ứng: $[\text{Fe}^{2+}] = 780 \text{ mg/L}$; tốc độ khuấy 100 vòng/phút)....	97
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH đến sự phân bố các phức chất của Al^{3+} (điều kiện phản ứng: $[\text{Al}^{3+}] = 382 \text{ mg/L}$; tỷ lệ mol $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Al}^{3+}]$ là 1,2; tốc độ dòng chảy $U = 30,5 \text{ m/h}$)	98
Hình 3.3. Sơ đồ khối mô tả quá trình thu hồi kim loại từ bùn đỏ	100
Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất hòa tách Fe và Al từ bùn đỏ	101
Hình 3.5. Độ hòa tan của các kim loại chính (Fe, Al, Ca, Mg) trong dung dịch hòa tách bùn đỏ theo giá trị pH.....	103
Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH trung hòa đến hiệu suất thu hồi và độ tinh khiết của kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$	104

Hình 3.7. Ảnh hưởng của pH trung hòa đến hiệu suất thu hồi và độ tinh khiết của kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$	105
Hình 3.8. (a) Mức độ hòa tan của kim loại và (b) hiệu quả loại bỏ kim loại từ dung dịch bùn đỏ dưới các điều kiện pH khác nhau.	106
Hình 3.9. Hình thành hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đồng nhất sau 5 ngày vận hành.....	108
Hình 3.10. Ảnh hưởng của (a) pH, (b) thời gian lưu thủy lực (phút), (c) tốc độ tải bề mặt (L), và (d) tỷ lệ tuần hoàn đến hiệu suất thu hồi tổng (TR%) và tỷ lệ kết tinh (CR%) của Fe^{3+} trong quá trình FBHC (pH 4, HRT = 100 phút, L = 1,5 $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, U = 30 m/h, và tỷ lệ tuần hoàn = 14).	109
Hình 3.11. (a-c) Hình ảnh SEM, (d) phổ EDS, (e) phổ FT-IR và phân tích XRD của các mẫu tinh thể thu được từ quá trình FBHC.....	111
Hình 3.12. (a) Ảnh hưởng của pH, (b) HRT, (c) vận tốc dòng lên, (d) tải trọng bề mặt (L, $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{h}$). Các điều kiện khác: pH 9.5 ± 0.3 ($[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 4.0$, HRT = 10 phút, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 4$) và vận tốc dòng lên = 25 m/h.	113
Hình 3.13. (a) Phổ nhiễu xạ tia X, và (b) phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của sản phẩm kết tinh $\text{Al}(\text{OH})_3$	115
Hình 3.14. Ảnh SEM và bản đồ phân bố nguyên tố EDS của sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$	116

MỞ ĐẦU

1. TÍNH CẤP THIẾT

Bùn đỏ là chất thải nguy hại đặc thù phát sinh trong quá trình sản xuất nhôm từ quặng bôxít, trong thành phần có chứa hỗn hợp các ôxít kim loại (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 ...), Natri hydroxit (NaOH) dư và các chất khác. Bùn đỏ có giá trị pH rất cao, thường khoảng từ 9,2-12,8, nên bùn đỏ được xếp vào loại chất thải nguy hại, có nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường [1][2]. Vì vậy, bùn đỏ cần phải xử lý theo quy định của pháp luật về bảo vệ môi trường (BVMT) đối với chất thải nguy hại. Hiện Việt Nam có 02 Nhà máy nhôm Tân Rai (huyện Bảo Lộc, tỉnh Lâm Đồng cũ) và Nhân Cơ (huyện Đăk R'lấp, tỉnh Đăk Nông cũ) ở Tây Nguyên (hiện nay cả 02 Nhà máy đều thuộc tỉnh Lâm Đồng), sử dụng công nghệ Bayer, công suất thiết kế giai đoạn I của mỗi nhà máy là 650.000 tấn nhôm/năm. Để sản xuất ra 01 tấn nhôm, trung bình thải ra khoảng 1,05 tấn bùn đỏ khô và 1,2 m³ dung dịch chứa NaOH loãng [3]. Bùn đỏ của 02 nhà máy này được xử lý bằng phương pháp thải ướt. Theo đó, dung dịch bùn đỏ được bơm ra hồ lắng, NaOH loãng được thu hồi bằng thẩm thấu qua lớp lọc dưới đáy hồ và qua ngưỡng tràn của giếng thu nước mặt tại vị trí giữa lòng hồ. Một phần dung dịch NaOH loãng được bơm về nhà máy tái sử dụng, một phần phải xử lý trung hòa đảm bảo tiêu chuẩn an toàn môi trường mới được phép xả thải [4] [5].

Sau hơn 10 năm đi vào hoạt động, việc xử lý bùn đỏ tại hai Nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ bằng phương pháp thải ướt đã bộc lộ nhiều nhược điểm, như sử dụng nhiều diện tích đất đai làm hồ chứa bùn đỏ, lượng NaOH loãng thu hồi bằng thẩm thấu qua lớp lọc dưới đáy hồ thấp, tiềm ẩn nguy cơ ô nhiễm môi trường cao, chi phí hoàn thổ hồ bùn đỏ lớn và thời gian đóng hồ rất lâu do bùn đỏ lưu lại hồ chứa có độ ẩm cao. Đáy hồ chứa bị nứt, thấm xuống gây ô nhiễm nguồn nước dưới đất. Nếu xảy ra tràn bờ, vỡ đập hoặc bùn khô phát tán bụi, nguy cơ gây ra ô nhiễm và sự cố môi trường sẽ có hậu quả khôn lường. Theo lộ trình phát triển sản xuất nhôm của Tập đoàn Công nghiệp than - Khoáng sản Việt Nam, trong thời gian tới sẽ nâng công suất lên 800.000 tấn/năm cho mỗi Nhà máy,

từ sau năm 2030 có thể mở rộng nâng công suất lên 2.000.000 tấn/năm. Đối với Nhà máy alumin Nhân Cơ, theo tính toán, nếu Nhà máy vận hành theo công nghệ thải ướt như lộ trình trên, đến năm 2028 sẽ sử dụng hết hồ bùn đỏ số 1 và năm 2034 kết thúc đồ thải hồ bùn đỏ số 2 đã được quy hoạch và đền bù làm hồ chứa bùn đỏ. Từ năm 2035, phải tìm vị trí mới để đồ thải bùn đỏ ướt phục vụ cho sản xuất alumin đến năm 2050 [6].

Đến nay, bài toán xử lý bùn đỏ phát sinh từ 02 Nhà máy sản xuất alumin ở Việt Nam đã nhận được sự quan tâm đặc biệt của các nhà quản lý, nhà khoa học và doanh nghiệp với những nghiên cứu và đề xuất giải pháp khác nhau, như sản xuất sắt xốp và gạch không nung từ bùn đỏ[7]. Tuy nhiên, đến thời điểm hiện nay, vẫn chưa có giải pháp công nghệ tối ưu, có hiệu quả cả về kinh tế và môi trường cho bài toán quản lý bùn đỏ. Hơn nữa, trên quản điểm giá trị tài nguyên của chất thải, trong bùn đỏ còn chứa hàm lượng lớn các nguyên tố kim loại có giá trị kinh tế như sắt (Fe), nhôm (Al), Silic (Si), Titan (Ti)... chưa được thu hồi để tái sử dụng hiệu quả.

Hiện nay, công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi (Fluidized-bed homogeneous crystallization - FBHC), hay còn gọi tắt là công nghệ tạo hạt tầng sôi cải tiến đang nổi lên như một giải pháp công nghệ tiên tiến, hiện đại[8], được nghiên cứu và phát triển ở một số nước trên thế giới để ứng dụng thu hồi một số chất có giá trị chứa trong nước thải, bùn thải, chất thải rắn phát sinh từ các nguồn khác nhau. Tuy nhiên, việc nghiên cứu chuyên sâu để ứng dụng công nghệ FBHC vào thu hồi các kim loại có giá trị trong bùn đỏ trên thế giới chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều, ở Việt Nam hoàn toàn chưa được các nhà khoa học quan tâm.

Vì vậy, nghiên cứu sinh và tập thể giáo viên hướng dẫn đã lựa chọn thực hiện đề tài luận án “*Nghiên cứu ứng dụng công nghệ tạo hạt tầng sôi để thu hồi sắt, nhôm trong bùn đỏ của quá trình sản xuất alumin góp phần bảo vệ môi trường*” nhằm đánh giá hiệu quả thu hồi, tái sử dụng các kim loại có giá trị trong bùn đỏ, góp phần thúc đẩy kinh tế tuần hoàn, giảm chi phí xử lý bùn đỏ, tránh lãng phí tài nguyên, tăng hiệu quả kinh tế và BVMT của hoạt động sản xuất alumin ở Việt Nam.

2. MỤC TIÊU NGHIÊN CỨU

2.1. Mục tiêu tổng quát

Xây dựng cơ sở khoa học và thực tiễn cho việc áp dụng công nghệ kết tinh đồng thể tầng sôi (FBHC) trong thu hồi sắt (Fe) và nhôm (Al) từ bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm tại Việt Nam, góp phần giảm thiểu chất thải và phát triển mô hình kinh tế tuần hoàn trong ngành khai thác khoáng sản.

2.2. Mục tiêu cụ thể

- Xây dựng và thử nghiệm được quy trình công nghệ FBHC để thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ từ quá trình sản xuất nhôm tại tỉnh Lâm Đồng.
- Đánh giá được các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình chạy mô hình thử nghiệm sử dụng công nghệ FBHC để thu hồi Fe, Al từ dung dịch hòa tách bùn đỏ.
- Xác định hiệu suất thu hồi và thành phần cấu trúc sản phẩm Fe, Al sau khi được thu hồi.
- Đánh giá được hiệu quả BVMT và tiềm năng ứng dụng công nghệ FBHC thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm tại tỉnh Lâm Đồng.

3. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHẠM VI NGHIÊN CỨU

3.1. Đối tượng nghiên cứu

Thành phần kim loại trong bùn đỏ và khả năng thu hồi Fe, Al trong bùn đỏ của 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhà máy Nhôm Nhân Cơ tại tỉnh Lâm Đồng.

3.2. Phạm vi nghiên cứu

- Phạm vi không gian: Nghiên cứu hiện trường tại các hồ chứa bùn đỏ của Nhà máy Nhôm Tân Rai (tại xã Bảo Lâm 1) và Nhà máy Nhôm Nhân Cơ (tại xã Nhân Cơ), tỉnh Lâm Đồng. Các hoạt động phân tích và thí nghiệm được thực hiện tại Phòng Công nghệ Xanh và Phân tích Môi trường, Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội, cơ sở tại Hòa Lạc.
- Phạm vi thời gian: Luận án sử dụng các chuỗi số liệu thống kê về tình phát sinh và quản lý bùn đỏ tại 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ tại tỉnh Lâm Đồng trong giai đoạn 2020-2025. Các đợt khảo sát thực địa, lấy mẫu bùn đỏ và thực hiện các hoạt động phân tích, thí nghiệm từ 2022-2024.
- Phạm vi về khoa học: Luận án tập trung nghiên cứu bùn đỏ phát sinh từ quá trình sản xuất nhôm tại Nhà máy Tân Rai và Nhà máy Nhân Cơ trong giai đoạn

2020–2025, các rủi ro về môi trường liên quan đến bùn đỏ. Phạm vi khoa học giới hạn ở việc phân tích đặc điểm và thành phần bùn đỏ, xác định các dạng tồn tại của Fe và Al, đồng thời xây dựng và thử nghiệm quy trình công nghệ tạo hạt tăng sôi kết tinh đồng thể (FBHC) nhằm thu hồi Fe và Al ở quy mô phòng thí nghiệm. Nghiên cứu chưa mở rộng đến quy mô công nghiệp mà tập trung đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi và khả năng ứng dụng công nghệ theo hướng bảo vệ môi trường, góp phần cung cấp cơ sở khoa học cho tái sử dụng bùn đỏ và thúc đẩy định hướng kinh tế tuần hoàn trong ngành công nghiệp nhôm.

4. CÂU HỎI NGHIÊN CỨU

- Thực trạng phát sinh, công tác quản lý và xử lý bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm tại 02 nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ hiện nay như thế nào?

- Thành phần hóa học và hàm lượng Fe, Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm tại 02 nhà máy Tân Rai và Nhân Cơ là bao nhiêu?

- Công nghệ FBHC có thể được thiết kế và tối ưu ra sao để thu hồi Fe và Al từ bùn đỏ ở quy mô phòng thí nghiệm? Những yếu tố nào ảnh hưởng đến áp dụng quy trình công nghệ này?

- Việc áp dụng công nghệ FBHC trong xử lý bùn đỏ mang lại hiệu quả khoa học và tiềm năng thực tiễn như thế nào trong định hướng kinh tế tuần hoàn và bảo vệ môi trường?

5. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

- Nội dung 1: Nghiên cứu cơ sở lý luận và thực tiễn phát sinh, quản lý bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm và những rủi ro về môi trường.

- Nội dung 2: Phân tích thành phần hóa học, đánh giá hàm lượng Fe, Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất tại hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ.

- Nội dung 3: Phân tích, đánh giá các công nghệ xử lý thu hồi Fe, Al đã được nghiên cứu trên thế giới và ở Việt Nam.

- Nội dung 4: Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ FBHC để thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm.

- Nội dung 5: Thiết kế và vận hành mô hình thí nghiệm thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm trong điều kiện phòng thí nghiệm.

- Nội dung 6: Phân tích, đánh giá yếu tố ảnh hưởng và hiệu quả BVMT của công nghệ FBHC thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất alumin.

- Nội dung 7: Đề xuất giải pháp ứng dụng công nghệ FBHC để thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ của quá trình sản xuất alumin tại tỉnh Lâm Đồng góp phần BVMT.

6. NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

Hiện nay, sự thiếu vắng một công nghệ hiệu quả, khả thi về kinh tế và bền vững về môi trường, có khả năng thu hồi một cách chọn lọc và tuần tự các kim loại có giá trị từ dung dịch hòa tách bùn đỏ phức tạp, tạo ra sản phẩm dạng tinh thể có độ tinh khiết cao, dễ dàng tách lọc mà không phát sinh một lượng lớn bùn thải thứ cấp cho thấy khoảng trống nghiên cứu trong vấn đề này. Luận án này xác định công nghệ Kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi (FBHC) là một giải pháp trực tiếp và đột phá để lấp đầy khoảng trống nghiên cứu đã được xác định. Một số tính mới trong Luận án này gồm có:

- Đã xây dựng và kiểm chứng quy trình hòa tách sắt, nhôm từ bùn đỏ bằng axit sunfuric kết hợp oxy hóa với các điều kiện hòa tách là H_2SO_4 đặc 37%, bổ sung H_2O_2 tỷ lệ 1:5, tốc độ khuấy 150 rpm và nhiệt độ phản ứng là 75°C

- Đã xác định được các dạng tồn tại chính của Fe, Al trong bùn đỏ và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hòa tách Fe, Al từ bùn đỏ nhằm tăng hiệu quả của quá trình thu hồi, gồm giá trị pH, tỷ lệ mol $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Al}^{3+}]$, tốc độ khuấy và tải trọng bề mặt.

- Đã xây dựng được quy trình công nghệ FBHC thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ từ quá trình sản xuất alumin tại tỉnh Lâm Đồng, với hiệu suất thu hồi tương ứng đạt 99,9% ở pH tối ưu 3,5 - 4,0 và 99,6% ở giá trị pH tối ưu 6,0 - 7,0 và trong thời gian lưu thủy tối ưu là 20 phút.

Luận án này khẳng định đóng góp khoa học quan trọng khi là nghiên cứu đầu tiên đề xuất và kiểm chứng việc ứng dụng quy trình FBHC hai giai đoạn để thu hồi chọn lọc sắt và nhôm từ bùn đỏ trong bối cảnh Việt Nam. Cách tiếp cận này không chỉ mang lại một giải pháp công nghệ mới, giải quyết được những hạn chế cố hữu của các phương pháp hiện có, mà còn hoàn toàn phù hợp với định hướng chiến lược quốc gia về kinh tế tuần hoàn. Luận án do đó đã xây dựng một cầu nối vững chắc giữa nghiên cứu khoa học tiên tiến và nhu cầu cấp bách của ngành công nghiệp và công tác bảo vệ môi trường tại Việt Nam.

7. Ý NGHĨA KHOA HỌC VÀ THỰC TIỄN CỦA LUẬN ÁN

7.1. Ý nghĩa khoa học

Kết quả nghiên cứu của luận án đã góp phần bổ sung và hoàn thiện giải pháp công nghệ xử lý bùn đỏ theo hướng thu hồi và tái sử dụng giá trị tài nguyên của bùn đỏ, góp phần thúc đẩy phát triển kinh tế tuần hoàn và tăng cường BVMT trong hoạt động sản xuất nhôm tại tỉnh Lâm Đồng.

7.2. Ý nghĩa thực tiễn

Kết quả nghiên cứu của luận án cung cấp cơ sở khoa học cho cơ quan quản lý và 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ tham khảo để định hướng phương án công nghệ xử lý bùn đỏ của quá trình sản xuất nhôm theo hướng thu hồi và tái sử dụng giá trị tài nguyên, nhằm thúc đẩy phát triển mô hình kinh tế tuần hoàn, nâng cao hiệu quả kinh tế và BVMT.

8. CẤU TRÚC CỦA LUẬN ÁN

Ngoài phần mở đầu, kết luận và kiến nghị, tài liệu tham khảo và phụ lục, luận án được cấu trúc trong 03 chương chính, bao gồm:

- Chương 1: Tổng quan vấn đề nghiên cứu
- Chương 2: Cơ sở lý luận và phương pháp nghiên cứu
- Chương 3: Kết quả nghiên cứu và thảo luận.

Chương 1. TỔNG QUAN VẤN ĐỀ NGHIÊN CỨU

1.1. HIỆN TRẠNG PHÁT SINH VÀ QUẢN LÝ Bùn đỏ TRÊN THẾ GIỚI

1.1.1. Quặng bôxít và quy trình sản xuất nhôm theo công nghệ Bayer

a) Khái quát về quặng bôxít:

Al được sản xuất từ nguyên liệu đầu vào là quặng bôxít. Quặng bôxít là một loại khoáng vật có nguồn gốc từ trầm tích hay đá bazan của hoạt động núi lửa, là nguyên liệu quan trọng để sản xuất Al[23]. Bôxít được hình thành nhờ quá trình phong hóa các đá giàu Al, được tìm thấy ở các vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới, nơi có lượng mưa cao[24]. Bôxít có nguồn gốc từ ngôi làng có tên là Les Beaux ở Cộng hòa Pháp, nơi lần đầu tiên quặng bôxít được nhà địa chất học Pierre Berthier phát hiện năm 1821[25]. Quặng bôxít thường phân bố trong tầng phong hóa của lớp vỏ Trái đất, ở độ sâu từ một đến vài mét hoặc sâu hơn, tùy thuộc vào điều kiện địa lý của từng khu vực. Quặng bôxít là một hỗn hợp của các khoáng vật khác nhau, trong đó các khoáng vật chính được xác định là gibbsite, boehmite và diaspor.

Những khoáng vật này chứa chủ yếu là Al hydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) và một lượng chất khác, như ôxít Fe, ôxít Ti và SiO_2 . Thành phần khoáng vật chính xác của bôxít có thể thay đổi, tùy thuộc vào vị trí và quá trình địa chất. Gibbsite là khoáng vật phổ biến nhất trong quặng bôxít, thường chiếm đến 60% thành phần, có công thức hóa học $\text{Al}(\text{OH})_3$ và cấu trúc tinh thể đặc trưng bởi các lớp phân tử $\text{Al}(\text{OH})_3$ liên kết với nhau bằng liên kết hydro. Gibbsite tương đối tinh khiết, ít tạp chất và là khoáng vật thích hợp để sản xuất Al. Tiếp đến là khoáng vật boehmite được tìm thấy trong quặng bôxít, thường chiếm từ 20-30%, công thức hóa học là $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ và cấu trúc tinh thể tương tự như gibbsite. Diaspor là khoáng vật chính thứ ba được tìm thấy trong quặng bôxít, thường chiếm từ 5-20%, công thức hóa học là $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ và cấu trúc tinh thể hoàn toàn khác với gibbsite và boehmite. Diaspor thường được tìm thấy trong các mỏ bôxít đã trải qua áp suất và mức biến dạng cao. Ngoài các khoáng vật chính trên, quặng bôxít có thể chứa nhiều khoáng vật khác, như ôxít Fe, ôxít Ti, silica... Các ôxít Fe, như hematit và goethite là những khoáng vật phổ biến trong quặng bôxít và có màu nâu đỏ[25].

Bôxít là nguyên liệu chính để sản xuất nhôm (Al_2O_3) và điện phân Al. Bôxít còn có thể sử dụng làm vật liệu chịu nhiệt, chất mài mòn, sản xuất xi măng, hóa chất, vật liệu độn... [26]. Với những tính chất như trọng lượng nhẹ, chống ăn mòn, chịu được cường độ cao, độ dẻo cao và có thể tái chế 100%, nên Al sản xuất từ quặng bôxít được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực sản xuất, như vật liệu xây dựng, máy bay, vật liệu đóng gói, vật liệu điện tử, hàng tiêu dùng...

Ngành công nghiệp khai thác và chế biến bôxít đã đóng góp to lớn cho nền kinh tế toàn cầu. Sản xuất và xuất khẩu bôxít đã tạo ra doanh thu lớn cho nhiều quốc gia trên thế giới sở hữu nguồn tài nguyên bôxít dồi dào. Nhu cầu tiêu thụ Al trên thế giới có tốc độ phát triển nhanh, sự tăng trưởng của thị trường Al đã tất yếu kéo theo sự tăng trưởng liên tục của thị trường bôxít và nhôm[27].

Về trữ lượng, theo Báo cáo của Cục Khảo sát Địa chất Hoa Kỳ (USGS) năm 2023, trữ lượng quặng bôxít trên toàn thế giới ước tính từ 55 - 75 tỷ tấn. Trong đó, khu vực Châu Phi có trữ lượng lớn nhất, chiếm gần 1/3 trữ lượng quặng bôxít toàn cầu (khoảng 32%), tiếp đến là Châu Đại Dương chiếm 23%, khu vực Nam Mỹ và Caribe chiếm 21%, Châu Á chiếm 18%, các khu vực còn lại chiếm khoảng 6% [28].

Trên thế giới có 50 nước có tài nguyên quặng bôxít, trong đó những nước có trữ lượng hàng đầu thế giới được trình bày ở *Bảng 1.1*. Trong đó, Guinea có khoảng 7.400 triệu tấn, Việt Nam có khoảng 5.800 triệu tấn, Australia: 5.100 triệu tấn, Brazil: 2.700 triệu tấn, Jamaica: 2.000 triệu tấn, Indonesia: 1.000 triệu tấn, Trung Quốc: 710 triệu tấn, Ấn Độ: 660 triệu tấn và Nga: 500 triệu tấn[28].

Hầu hết, các nước có trữ lượng quặng bôxít lớn đều đã khai thác, chế biến phục vụ nhu cầu trong nước hoặc xuất khẩu. Theo thống kê đến nay, trên thế giới có khoảng 20 quốc gia khai thác bôxít, 33 quốc gia sản xuất nhôm và hơn 45 quốc gia có công nghiệp điện phân Al. Khai thác quặng bôxít và sản xuất nhôm phụ thuộc nhiều vào nhu cầu Al của thị trường thế giới[28].

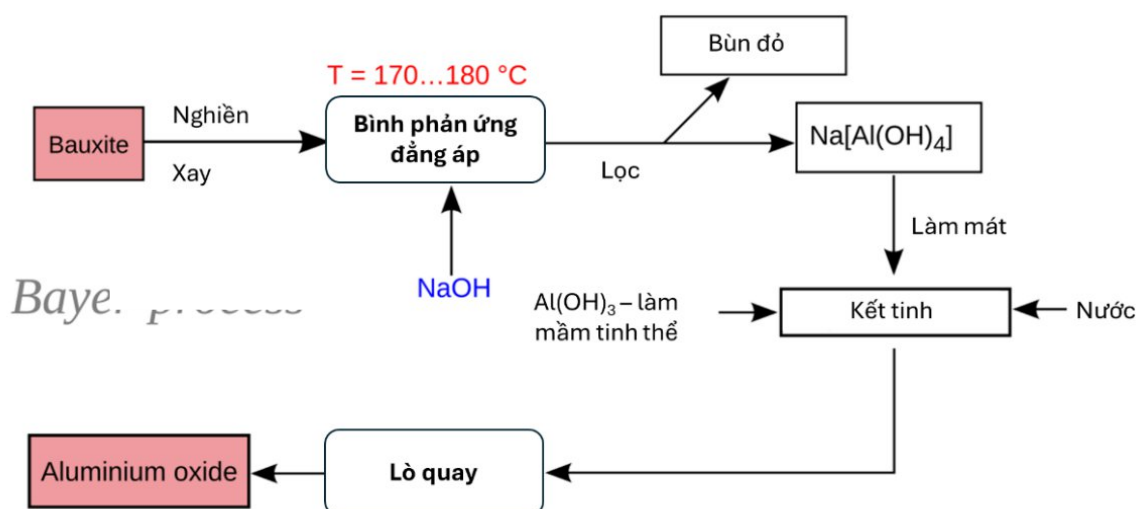
Bảng 1.1. Các quốc gia có trữ lượng bôxít đứng đầu thế giới

STT	Quốc gia	Trữ lượng bôxít (triệu tấn)
1	Guinea	7.400
2	Việt Nam	5.800
3	Australia	5.100
4	Brazil	2.700
5	Jamaica	2.000
6	Indonesia	1.000
6	Trung Quốc	710
7	Ấn Độ	660
8	Nga	500

Nguồn: USGS, 2023

b) Quy trình sản xuất nhôm theo công nghệ Bayer và bùn đỏ phát sinh:

Hiện tại và trong tương lai, khoảng 90% lượng nhôm sản xuất trên thế giới vẫn bằng công nghệ Bayer. Để sản xuất nhôm từ quặng bôxít, các nhà máy nghiền quặng, trộn với đá vôi và NaOH, rồi bơm hỗn hợp này vào bình áp lực cao để nung. Ôxít Al bị hòa tan bằng NaOH tạo ra natri aluminat ($\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$). Sau đó, tạo kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ và rửa sạch, rồi nung ở nhiệt độ cao để tách nước. Thành phẩm bột màu trắng mịn, được gọi là alumina (Hình 1.1. .

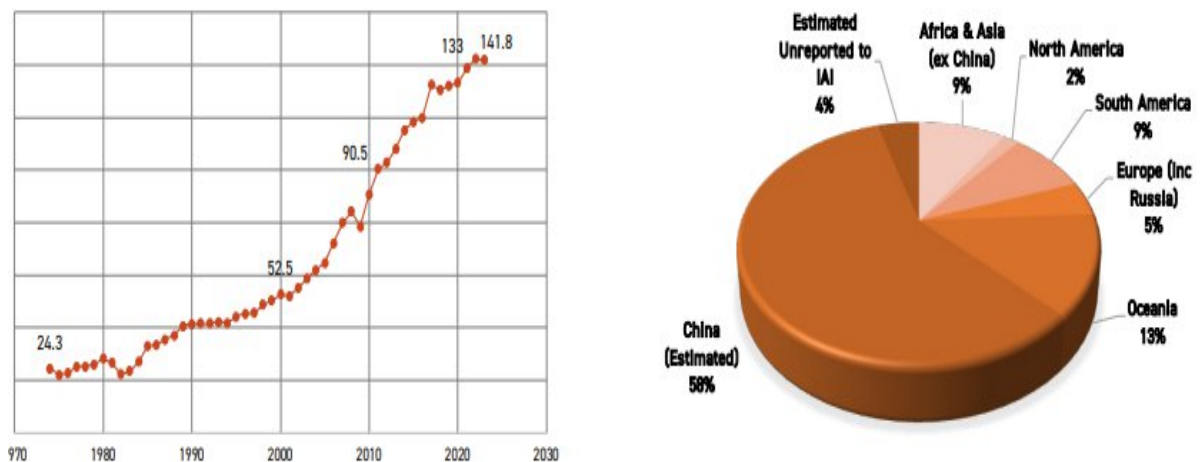


Hình 1.1. Sơ đồ nguyên lý công nghệ Bayer sản xuất nhôm

Công nghệ Bayer chủ yếu gồm các công đoạn sau:

- Bôxít được hoà tách với dung dịch NaOH. Lượng Al_2O_3 được tách ra dưới dạng $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ hoà tan và được tách ra khỏi cặn không hoà tan (gọi là bùn đỏ mà chủ yếu là các ôxít của Fe, Ti, Si...).
- Dung dịch $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ được hạ nhiệt độ đến mức cần thiết và bổ sung mầm $\text{Al}(\text{OH})_3$ để tạo kết tủa.
- Sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$ cuối cùng được lọc, rửa và nung để tạo thành Al_2O_3 thành phẩm.

Theo thống kê, sản lượng nhôm toàn cầu sản xuất năm 2023 đạt khoảng 141,8 triệu tấn. Bốn nước sản xuất nhôm lớn nhất thế giới là Trung Quốc, Australia, Brazil và Ấn Độ, chiếm khoảng 80-82% tổng sản lượng nhôm toàn cầu [2][29].



Hình 1.2. Diễn biến sản lượng nhôm sản xuất trên thế giới từ 1974-2023 (trái) và chia theo khu vực năm 2023 (phải) [29]

1.1.2. Hiện trạng phát sinh bùn đỏ từ công nghệ Bayer

Với việc sản lượng nhôm toàn cầu tăng mạnh hàng năm để đáp ứng nhu cầu phát triển sản xuất của nhiều ngành công nghiệp, khối lượng bùn đỏ phát sinh từ quá trình sản xuất nhôm cũng tăng lên nhanh chóng. Việc phát sinh lượng bùn đỏ lớn đã tạo ra những thách thức và tiềm ẩn rủi ro cao cho môi trường, hệ sinh thái, sức khỏe con người và công tác quản lý. Màu đỏ của bùn do màu của Fe bị ôxy hóa, có thể chiếm đến 60% khối lượng của bùn đỏ[30] [31] [32].

Khối lượng bùn đỏ thải ra lớn từ công nghệ Bayer là chất thải đặc thù của ngành công nghiệp sản xuất nhôm, tạo ra nhiều thách thức trong xử lý và áp lực lớn quản lý chúng. Bản chất phức tạp của bùn đỏ đòi hỏi phải có sự hiểu biết sâu sắc và toàn diện nhằm giảm thiểu những tác động tiêu cực, đồng thời khai thác tối đa các lợi ích tiềm năng của chúng. Nhìn chung, bùn đỏ chứa các khoáng chất chưa phản ứng, các ôxít kim loại và lượng NaOH dư khiến nó trở nên độc hại nếu không được quản lý đúng cách và bảo đảm yêu cầu kỹ thuật. Theo phương pháp truyền thống, bùn đỏ được lưu giữ trong các hồ chứa dung tích lớn, do đó chiếm dụng nhiều diện tích đất và tiềm ẩn nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng đến đời sống con người, như việc xảy ra các sự cố rò rỉ, vỡ đập, ô nhiễm nguồn nước... Tuy vậy, bùn đỏ cũng có tiềm năng và giá trị ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Các kết quả nghiên cứu đã khẳng định, có thể tái sử dụng bùn đỏ để sản xuất vật liệu xây dựng, cải tạo đất, thu hồi và tái sử dụng các kim loại có giá trị.

Lượng bùn đỏ phát sinh khi sản xuất ra 01 tấn nhôm phụ thuộc vào chất lượng quặng bôxít và công nghệ sử dụng. Lượng này có thể dao động từ 0,8 tấn đối với quặng bôxít chất lượng cao, đến 2,5 tấn đối với quặng bôxít chất lượng thấp. Với công nghệ Bayer, để sản xuất ra 01 tấn nhôm, trung bình thải ra 1,25 - 1,5 tấn bùn đỏ [33]. Năm 2023, các nhà máy nhôm trên toàn thế giới đã sản xuất ra 141,8 triệu tấn nhôm và tương ứng đã thải ra khoảng 177,25 triệu tấn bùn đỏ. Chỉ có khoảng 15% lượng bùn đỏ này được tái sử dụng [34], phần lớn lượng còn lại được đưa đến các hồ chứa để lưu giữ. Trên toàn thế giới, ước tính hiện có hơn 4 tỷ tấn bùn đỏ đã được tích lũy trong các hồ chứa đã ngừng hoặc đang hoạt động [29].

Sáu nước sản xuất nhôm lớn nhất thế giới gồm Trung Quốc, Australia, Brazil, Ấn Độ, Nga và Các tiểu Vương quốc Ả rập thống nhất (UAE) đã thải ra 153,51 triệu tấn bùn đỏ năm 2023, tăng 10,14% so với năm 2018 (*Bảng 1.2*)

Bảng 1.2. Khối lượng bùn đỏ phát sinh từ 2018-2023 ở một số quốc gia*Đơn vị: Triệu tấn*

TT	Quốc gia	2018	2019	2020	2021	2022	2023	2024
1	Trung Quốc	89,38	89,13	88,75	94,13	99,75	102,88	117,6
2	Australia	25,50	25,63	26,5	26,13	25,13	23,75	25,2
3	Brazil	10,13	10,88	12,88	15,00	12,50	12,50	15,4
4	Ấn Độ	8,00	8,38	8,25	8,75	9,38	9,13	10,64
5	Nga	3,50	3,50	3,63	3,75	3,88	3,00	4,06
6	UAE	2,25	2,25	2,25	2,375	2,38	2,25	3,36
	Tổng	138,76	139,77	142,26	150,135	153,02	153,51	176,26

Nguồn: AlCircle estimate [35], LAI [36], USGS [37][128]

Với sản lượng nhôm tới năm 2023, thế giới đã tạo ra một lượng bùn đỏ ước tính hơn 200 triệu tấn. Con số này cho thấy một dòng chất thải khổng lồ được tạo ra mỗi ngày. Trên toàn thế giới lượng tồn kho tích lũy ước tính là hơn 4 tỷ tấn bùn đỏ hiện đang được lưu trữ trong các hồ chứa trên khắp thế giới[129], và con số này vẫn tiếp tục tăng lên.

Sự quan ngại về việc lưu trữ lượng bùn đỏ gia tăng cùng với việc tăng nhanh khối lượng phát thải hàng năm. Do đó, việc xử lý bùn đỏ đã nhận được sự quan tâm rộng rãi của nhà khoa học và nhà quản lý, đặc biệt từ sau khi hồ bùn đỏ của Nhà máy nhôm Ajka ở Hungary xảy ra sự cố bị vỡ đập năm 2010, làm một lượng lớn bùn đỏ tràn ra môi trường, gây ra thảm họa cho một số thị trấn xung quanh, dẫn đến thương vong cho hàng chục người [29]. Mặc dù, việc tái chế Al có thể làm giảm bớt một phần áp lực sản xuất nhôm từ quặng bôxít, nhưng nhu cầu của thị trường về Al_2O_3 nguyên sinh sẽ tiếp tục gia tăng hàng năm. Điều này đồng nghĩa với việc khối lượng bùn đỏ phát sinh cũng tăng theo, dẫn đến ngành công nghiệp sản xuất Al trên toàn thế giới phải đối mặt với những thách thức lớn về môi trường và rủi ro sinh thái từ các hồ chứa bùn đỏ đã đóng cửa cũng như đang hoạt động.

Như vậy, công nghệ Bayer tuy là phương pháp chủ yếu và hiệu quả để sản xuất nhôm từ quặng bôxít nhưng hiện nay, nhưng đồng thời cũng tạo ra lượng bùn đỏ khổng lồ, gây áp lực lớn lên môi trường và công tác quản lý. Thực tế hiện nay, chỉ một phần nhỏ bùn đỏ (15%) phát sinh hàng năm trên toàn thế giới được tái sử dụng, trong khi khối lượng tích lũy gia tăng qua các năm, đặt ra vấn đề cấp bách trong nghiên cứu, phát triển và áp dụng các giải pháp xử lý, tái chế bùn đỏ hiệu quả.

1.1.3. Thành phần và các tính chất lý hóa của bùn đỏ

Bùn đỏ là một hỗn hợp các hạt rắn dị thể, có kích thước nhỏ, mịn [38]. Diện tích bề mặt các hạt ảnh hưởng lớn đến các tính chất bên trong của hạt cũng như giữa các hạt với nhau, khi có thành phần nước và các muối hòa tan. Đặc tính bề mặt bùn đỏ phụ thuộc vào bản chất của hạt khoáng vật chứa trong đó. Các khoáng dư còn lại của quặng bôxít thường có diện tích bề mặt thay đổi theo giá trị pH (các ôxit Fe, Al, Ti, Si). Đồng thời, khoáng vật trong bùn đỏ, như sodalite luôn tích điện âm, không phụ thuộc vào giá trị pH. Khoáng vật trong bùn đỏ thường được chia thành hai loại: (i) điện tích thay đổi (điện tích phụ thuộc vào pH); (ii) điện tích không thay đổi (điện tích không phụ thuộc vào pH). Điện tích bề mặt hạt khoáng được sinh ra do sự mất cân bằng điện tích cục bộ (bề mặt có quá ít hoặc quá nhiều ion H^+), hoặc do mất cân bằng điện tích cấu trúc (sự thay thế các kim loại trong ô mạng tinh thể bằng các kim loại khác như Al^{3+} thay thế Si^{4+} trong khoáng sodalite). Các khoáng có điện tích không đổi có thể tích điện âm (như sodalite) hoặc dương (như hydrocalumit, hydrotalcit). Như vậy, trong bùn đỏ đều tồn tại cả hai loại khoáng vật có điện tích cố định và điện tích phụ thuộc vào giá trị pH.

a) Thành phần và tính chất hóa học của bùn đỏ:

Công nghệ Bayer được sử dụng rộng rãi trên thế giới trong quá trình khai thác, chế biến quặng bôxít để sản xuất nhôm. Thành phần hóa học chủ yếu của bùn đỏ là các loại ôxit và hydroxit các kim loại (Fe, Al, Mn, Ti, một số kim loại khác), NaOH và một số khoáng sét. Trong đó, hàm lượng Fe_2O_3 trung bình từ 22,2 - 48,6%, thậm chí có thể lên đến 60% [3][2]; Al_2O_3 từ 11,8-36,6%; SiO_2 từ 4,8-15,12%; Na_2O từ 0,27-14,92%; TiO_2 từ 0,72-15,6%; CaO từ 1,36-23,8%; ngoài ra còn chứa các thành phần khác như MgO, K_2O ... (Bảng 1.3).

Kết quả nghiên cứu bùn đỏ tại 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ cho thấy, hàm lượng Fe_2O_3 , Al_2O_3 và SiO_2 của Nhà máy Alumin Tân Rai lần lượt tương ứng là 46,41-5,06%; 16,91-20,0%; 6,6% và tại Nhà máy Alumin Nhân Cơ tương ứng là 46,32-56,0%; 17,56-20,0%; 6,7% [9] (Bảng 1.4). Số liệu ở Bảng 1.3 và Bảng 1.4 cho thấy, trong bùn đỏ của quá trình sản xuất alumin tại các nhà máy trên thế giới và ở Việt Nam có chứa một số ôxít kim loại với nồng độ cao, nhất là Fe_2O_3 và Al_2O_3 . Như vậy, đây là nguồn tài nguyên chất thải có chứa các kim loại giá trị nếu có giải pháp công nghệ phù hợp để thu hồi, nhưng lại đang bị lãng phí.

Bảng 1.3. Thành phần hóa học của một số mẫu bùn đỏ trên thế giới

Đơn vị: %

TT	Thành phần hóa học (%)	Krivenko et al., 2017 [39](Ukraine)	Do et al., 2019 [35] (Hàn Quốc)	Hairi et al., 2015 [40] (Canada)	Hu et al., 2019 [41] (Trung Quốc)	Cardenia et al., 2018 [35] (Hy Lạp)	Koshy et al., 2019. [42] (Trung Quốc)	Lemougna et al., 2017. [41] (Trung Quốc)	Pérez-Villarejo et al., 2012. [43] (Tây Ban Nha)	Borra et al., 2015. [35] (Hy Lạp)	Agrawal et al., 2021 [35] (Ấn Độ)	Valeev et al., 2019 [44] (Nga)	Khairul et al., 2019 [45] (Mỹ)
1	Fe ₂ O ₃	48,6	22,21	38,92	33,88	42,34	41,0	33,99	39,23	44,6	36,9	36,9	35,5
2	Al ₂ O ₃	12,9	19,87	22,12	17,89	16,25	21,8	18,47	19,8	36,6	22,07	11,8	18,4
3	SiO ₂	4,8	15,12	10,52	19,43	6,97	11,0	9,39	8,77	10,2	11,81	8,71	8,5
4	Na ₂ O	-	14,92	6,82	12,18	3,83	8,0	5,11	5,02	2,5	10,21	0,27	6,1
5	CaO	10,1	7,1	1,36	2,66	11,64	1,6	14,19	4,54	11,2	1,62	23,8	7,7
6	TiO ₂	5,3	5,24	7,61	0,72	4,27	7,0	5,42	10,09	5,7	15,6	3,54	18,4
7	SO ₃	-	0,72	0,59	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-
8	MgO	-	0,37	0,10	0,10	-	-,1	0,32	0,07	-	-	1,01	-
9	K ₂ O	-	0,11	0,55	0,37	-	0,1	0,10	0,14	-	-	-	-
10	Cr ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	SO ₂	-	-	-	-	-	-	0,33	-	-	-	-	-
13	MnO	-	-	0,02	-	-	-	0,09	-	-	-	-	-
14	P ₂ O ₅	-	-	0,21	-	-	0,2	-	-	-	-	0,95	-
15	MKN	25,0	-	-	-	2,04	-	-	-	-	-	0,42	-

**Bảng 1.4. Thành phần hóa học của bùn đỏ của nhà máy nhôm
Tân Rai và Nhân Cơ**

Đơn vị: %

TT	Thành phần hóa học	Nhà máy Alumin Tân Rai		Nhà máy Alumin Nhân Cơ	
		Trong bùn đỏ	Trong dung dịch	Trong bùn đỏ	Trong dung dịch
1	Fe ₂ O ₃	46,41-56,00	0,46	46,32-56,00	< 3,5
2	Al ₂ O ₃	16,91-20,00	0,48	17,56-20,00	< 3,0
3	SiO ₂	6,60	99,06	6,7	< 3,0
4	TiO ₂	5,48	-	7,2	-
5	Na ₂ O	3,06	-	3,43	-
6	CaO	4,48	-	5,29	-
7	Khác	17,06	-	13,5	-

Nguồn: Nguyễn Văn Huống, 2020

Nhìn chung, bùn đỏ có tính chất rất khó đông cứng, nên khi lưu giữ trong các hồ chứa, chỉ bị khô trên bề mặt. Bùn đỏ có tính kiềm cao vì độ pH rất cao, dao động từ 9,2-12,8 [1] và chứa hàm lượng lớn các kim loại nên được xếp vào loại chất thải độc hại, có nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường, ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người, hệ sinh thái và các loài sinh vật, đặc biệt là hệ sinh thái nước.

Theo nghiên cứu của Samal và cộng sự (2013), thành phần khoáng vật điển hình của bùn đỏ gồm các khoáng vật của Fe, Al, Ti, Si, đất hiếm (*Bảng 1.5*)

Trong bùn đỏ chứa một lượng lớn hematite và các khoáng chất chứa Fe khác như goethite. Những khoáng chất này tạo ra màu đỏ đặc trưng, nên được gọi là bùn đỏ. Ngoài các khoáng vật chứa Fe, còn có các ôxít kiềm như sodalit (3Na₂O₃Al₂O₃6SiO₂Na₂), cancrinit (Na₆[Al₆Si₆O₂₄]2CaCO₃) và NaOH dư của công nghệ Bayer.

Bảng 1.5. Các dạng khoáng vật trong bùn đỏ

Kim loại	Khoáng vật	Công thức hóa học
Fe	Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Magnetit	Fe_3O_4
	Ilmenite	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
	Ferryhydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
	Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Al	Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ti	Anatase	TiO_2
	Rutile	TiO_2
	Perovskite	CaTiO_3
	Ilmenite	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Si	Quartz	SiO_2
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sillimanite	Al_2SiO_5
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2 \text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Các nguyên tố đất hiếm (REEs)	Monazite	$(\text{Ce, La, Pr, Nd, Th, Y})\text{PO}_4$
	Xenotime	YPO_4
	Synchysite-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$

Nguồn: [46]

- *pH*: pH của bùn đỏ là thông số đặc biệt quan trọng đối với công tác quản lý. Giá trị pH của bùn đỏ dao động khoảng từ 9,2-12,8 [2], nên bùn đỏ đã được phân loại thành dạng chất thải nguy hại theo quy định pháp luật. Các anion có tính bazơ trong dung dịch bùn đỏ là OH^- , CO_3^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ và $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ [47]. Bùn đỏ được rửa nước liên tục, do đó khối lượng các chất rắn giảm liên tục, nhưng giá trị pH và nồng độ các ion

Na^+ , CO_3^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ và OH^- trong nước gần như không thay đổi [48]. Điều này chứng tỏ pH của dung dịch được đệm bởi các chất rắn có tính bazơ của bùn đỏ và giá trị pH thay đổi cho đến khi các chất rắn này được hòa tan hoàn toàn.

b) Tính chất vật lý của bùn đỏ:

Quặng bôxít trước khi đưa vào hòa tách sẽ được nghiền đến kích cỡ hạt nhỏ và tiếp tục tự vỡ vụn trong quá trình chế biến. Bùn đỏ có kích cỡ hạt vật chất từ mịn đến rất mịn. Kích thước trung bình của vật chất trong khoảng từ 2-100 μm . Tỷ trọng trung bình của bùn đỏ khoảng $2,5 \pm 0,7 \text{ g/cm}^3$ [2]. Do kích thước vật chất trong bùn đỏ nhỏ, nên khi khô là nguồn phát sinh bụi - tác nhân tiềm ẩn nguy cơ cao gây ô nhiễm không khí, phạm vi ảnh hưởng rộng do gió dễ dàng vận chuyển đi xa.

- *Diện tích bề mặt*: Bùn đỏ gồm các hạt mịn, dị thể; diện tích bề mặt quyết định đến khả năng hấp phụ và tốc độ các phản ứng hoá lý giữa hạt với dung dịch. Bề mặt riêng trung bình của bùn đỏ dao động từ 7,3-34,5 m^2/g [2]. Giá trị này nhỏ hơn nhiều so với các loại đất, đặc biệt là các loại đất có hàm lượng khoáng vô định hình hoặc đất có chứa thành phần sét. Cả hai loại khoáng vô định hình và khoáng sét đều dễ dàng bị hòa tan trong điều kiện hòa tách của quy trình sản xuất bằng công nghệ Bayer, nên không có mặt trong thành phần bùn đỏ [49]. Diện tích bề mặt thường được xác định bằng phương pháp BET (Brunauer - Emmett - Teller) sử dụng khí nitơ (N_2). Ngoài ra kích thước hạt, độ rỗng/mao quản và tiền xử lý (nghiền, rửa/axít hoá, nung) cũng ảnh hưởng đến diện tích bề mặt.

- *Diện tích bề mặt và trạng thái tích điện*: Trong bùn đỏ tồn tại cả hai nhóm khoáng: (i) điện tích thay đổi (phụ thuộc pH), điển hình là các ôxít/hydrôxít Fe, Al, Ti, Si; (ii) điện tích không đổi (không phụ thuộc pH), như sodalite (thường tích điện âm), trong khi một số khoáng lớp như hydrocalumite/hydrotalcite có thể mang điện tích dương cố hữu. Điện tích bề mặt phát sinh do mất cân bằng điện tích cục bộ (proton hóa/khử proton nhóm OH^- bề mặt, liên quan H^+) hoặc mất cân bằng cấu trúc (thay thế đồng hình trong mạng tinh thể, như Al^{3+} thay thế Si^{4+} ở sodalite). Vì vậy, trong huyền phù nước, trạng thái tích điện của hạt bùn đỏ phụ thuộc lớn vào pH, lực ion và thành phần khoáng, chi phối quá trình keo tụ - phân tán và các quá trình hấp phụ/trao đổi ion tiếp theo.

1.1.4. Rủi ro môi trường của bùn đỏ

- *Lượng bùn đỏ phát sinh lớn từ quá trình sản xuất alumin:* Theo ước tính, với công nghệ Bayer, để sản xuất ra 01 tấn alumin, trung bình tạo ra 1,25 - 1,5 tấn bùn đỏ. Như vậy, trên thế giới trung bình phát sinh khoảng 120 triệu tấn bùn đỏ mỗi năm [33][50], riêng năm 2023 đã tạo ra 177,25 tấn bùn đỏ [34]. Hiện nay, tại các nước sản xuất alumin trên thế giới và ở Việt Nam, giải pháp chính xử lý bùn đỏ vẫn là đổ đồng và lưu giữ trong các hồ chứa hoặc chôn lấp. Vì vậy, dẫn đến tình trạng chiếm dụng diện tích đất rất lớn, không chỉ gây hại cho môi trường tự nhiên, mà còn lãng phí đất đai và các tài nguyên có giá trị trong bùn đỏ [45] [51] [52].

- *Tiềm ẩn rủi ro cao gây ô nhiễm nguồn nước:* Nếu không được xử lý đúng cách và kiểm soát chặt chẽ, bùn đỏ có thể thoát ra ngoài môi trường khi xảy ra sự cố vỡ đập hoặc nước mưa tràn đập. Khi đó, bùn đỏ sẽ xâm nhập vào các hệ thống sông, suối, ao, hồ và gây ô nhiễm môi trường nước mặt, nước dưới đất, ảnh hưởng nghiêm trọng đến các hệ sinh thái, kể cả đất canh tác nông nghiệp, khu dân cư... Trên thực tế, bùn đỏ thường được đổ đồng trong các hồ chứa, nên có nguy cơ cao tràn ra môi trường do vỡ đập hoặc nước mưa tràn qua đập.

- *Rủi ro ô nhiễm không khí:* Với các chất hóa học và thành phần vật chất có kích thước nhỏ trong bùn đỏ kết hợp với thời tiết nắng nóng, hanh khô và gió lớn là điều kiện thuận lợi gây ra phát tán bụi từ bề mặt các hồ chứa bùn đỏ và mùi hôi. Điều này gây ra ô nhiễm môi trường không khí và ảnh hưởng nghiêm trọng đến sức khỏe con người sinh sống xung quanh khu vực nhà máy.

- *Làm biến đổi bề mặt và tính chất của đất đai:* Khi bùn đỏ được thải ra môi trường với khối lượng lớn, nếu không có biện pháp quản lý thích hợp, chúng có thể làm thay đổi đặc tính của đất đai, giảm khả năng trồng trọt, thậm chí gây ra xói mòn và suy thoái chất lượng đất đai.

1.1.5. Phương thức quản lý bùn đỏ và những thách thức đặt ra

Đến nay, việc quản lý bùn đỏ được thực hiện bằng nhiều phương pháp khác nhau, từ việc thu gom, xử lý và lưu trữ, đến việc tái sử dụng hoặc xử lý hoàn toàn. Các phương pháp truyền thống quản lý bùn đỏ đang được sử dụng bao gồm:

- *Lưu trữ trong các hồ chứa:* Đây là phương pháp truyền thống, được sử dụng phổ biến nhất hiện nay tại các nhà máy sản xuất alumin trên thế giới và ở Việt Nam.

Hầu hết, lượng bùn đỏ tạo ra từ quá trình khai thác quặng bôxít và sản xuất nhôm được lưu trữ trong các hồ chứa có thiết kế đặc biệt, có lót đáy để tránh việc rò rỉ, thấm vào đất. Vì vậy, khu vực lựa chọn để lưu giữ hoặc chôn lấp bùn đỏ thường nằm cách xa các khu dân cư, khu vực ven biển để hạn chế tác động tiêu cực đến sức khỏe người dân và hệ sinh thái biển. Tuy nhiên, nếu không được quản lý chặt chẽ và bảo đảm yêu cầu kỹ thuật, bùn đỏ trong các hồ chứa hoàn toàn có thể bị rò rỉ, tràn ra ngoài, gây ô nhiễm môi trường. Đồng thời, trên góc độ kinh tế chất thải, đây là phương pháp gây lãng phí nguồn tài nguyên có giá trị.

- Sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng: Một số nghiên cứu cho thấy, bùn đỏ có thể sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất gạch, bê tông hoặc làm vật liệu san lấp. Tuy nhiên, do trong bùn đỏ còn chứa nhiều kim loại nên tỷ trọng gạch thường lớn.

- Xử lý hóa học: Có thể xử lý bùn đỏ bằng phương pháp hóa học như trung hòa pH hoặc sử dụng các chất kết dính để giảm độ kiềm và tính độc hại của bùn đỏ.

- Xử lý sinh học: Các phương pháp xử lý sinh học như sử dụng vi sinh vật để phân hủy các chất ô nhiễm có chứa trong bùn đỏ cũng đã được đề cập và nghiên cứu trong một số trường hợp, nhưng cũng chỉ dừng lại ở phòng thí nghiệm.

- Sử dụng bùn đỏ để trồng trọt: Một số nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm phân bón trong nông nghiệp sau khi đã xử lý và ổn định các đặc tính.

Trong thực tế, việc quản lý và xử lý bùn đỏ thường gặp phải một số thách thức lớn, như:

- Chi phí cao: Các phương pháp xử lý và lưu trữ bùn đỏ thường tốn kém chi phí, đặc biệt nếu sử dụng các công nghệ tiên tiến, như tái chế hoặc xử lý hóa học.

- Thiếu cơ sở hạ tầng và công nghệ: Nhiều nhà máy sản xuất nhôm thiếu cơ sở hạ tầng phù hợp để xử lý, hoặc tái chế bùn đỏ hiệu quả.

- Khó khăn trong giám sát: Việc giám sát và kiểm soát các hoạt động liên quan đến bùn đỏ tại các nhà máy sản xuất nhôm nhiều khi gặp những khó khăn do thiếu nguồn lực và công nghệ phù hợp.

Như vậy, việc quản lý bùn đỏ phát sinh từ quá trình sản xuất nhôm đang là thách thức lớn đối với các nước trên thế giới, kể cả các nước có ngành công nghiệp khai thác bôxít phát triển từ sớm như Australia, Ấn Độ, Nga, Trung Quốc, Bungari... Tuy

vậy, bài toán xử lý bùn đỏ vẫn có thể giải quyết được nếu áp dụng các phương pháp quản lý đúng đắn và có sự phối hợp chặt chẽ giữa cơ quan quản lý nhà nước, doanh nghiệp và cộng đồng. Việc sử dụng các công nghệ tiên tiến để tái chế, tái sử dụng bùn đỏ không chỉ giảm thiểu tác động tiêu cực đến môi trường, hệ sinh thái, sức khỏe của con người và sinh vật, mà còn có thể giúp tạo ra giá trị kinh tế, tránh lãng phí nguồn tài nguyên chất thải này.

Kinh tế tuần hòa và hướng tiếp cận đa ngành trong quản lý bùn đỏ

Kinh tế tuần hoàn (CE) đại diện cho một sự thay đổi mô hình cơ bản, chuyển từ nền kinh tế tuyến tính truyền thống theo nguyên tắc "khai thác - sản xuất - thải bỏ" sang một hệ thống khép kín, có tính phục hồi và tái tạo. Các nguyên tắc cốt lõi của CE bao gồm: (1) thiết kế để loại bỏ chất thải và ô nhiễm ngay từ đầu; (2) giữ cho các sản phẩm và vật liệu được sử dụng ở giá trị cao nhất trong thời gian dài nhất có thể; và (3) tái tạo các hệ thống tự nhiên [130]. Trong bối cảnh quản lý chất thải công nghiệp, CE không chỉ xem chất thải là một vấn đề cần xử lý, mà còn là một nguồn tài nguyên thứ cấp tiềm năng. Việc định giá bùn đỏ chính là việc áp dụng các nguyên tắc CE, nhằm mục tiêu biến một sản phẩm phụ công nghiệp từ một gánh nặng môi trường thành một tài sản kinh tế, qua đó tạo ra các chuỗi giá trị mới và giảm sự phụ thuộc vào tài nguyên nguyên sinh [130].

Các tổng quan khoa học mới nhất năm 2024 đã chỉ ra một sự thay đổi trong tư duy chiến lược, trong đó xác định xu hướng hiện nay là xây dựng một hệ thống ứng dụng đa ngành. Chiến lược này đề xuất việc phân loại bùn đỏ dựa trên thành phần hóa học đặc thù của nó (ví dụ, bùn đỏ giàu sắt, bùn đỏ giàu titan) và sau đó phát triển các chuỗi giá trị riêng biệt, liên kết với nhiều ngành công nghiệp khác nhau như thép, vật liệu xây dựng, gốm sứ, và hóa chất. Cách tiếp cận này nhằm tối đa hóa việc tận dụng tất cả các thành phần của bùn đỏ, không để lại chất thải cuối cùng, và tạo ra một hệ sinh thái công nghiệp tuần hoàn thực sự [131].

1.1.6. Thảm họa môi trường điển hình do bùn đỏ gây ra

Ngày 4/10/2010, sự cố bùn đỏ tràn ra môi trường do vỡ đập hồ chứa tại Nhà máy alumina Ajkai Timföldgyár, tại làng Ajka, hạt Veszprém, phía Tây Hungary. Nguyên nhân là do ở góc tây bắc thân đập hồ chứa bùn đỏ số 10 bị vỡ, đoạn vỡ có kích thước dài

50 m và sâu 22 m, khoảng 1,9 triệu m³ bùn đỏ đã tràn ra môi trường. Bùn đỏ tràn ra dưới dạng sóng cao 1-2 m, làm ngập lụt và ô nhiễm nghiêm trọng thị trấn Devecser và hai ngôi làng gần đó. Hậu quả đã làm 10 người chết, 123 người bị thương, 790 người bị tác động, 1.017 ha đất bị ảnh hưởng và ước thiệt hại hàng triệu USD [53] [54]. Theo ghi nhận, đến ngày 7/10/2010, bùn đỏ đã tràn ra đến sông Danube và gây ô nhiễm nghiêm trọng môi trường nước sông này [55]. Sự cố này được đánh giá là một trong những thảm họa sinh thái nghiêm trọng nhất trong lịch sử ở Hungary và ở Châu Âu, để lại hệ lụy lâu dài đến môi trường, hệ sinh thái và sức khỏe người dân trong khu vực [56].

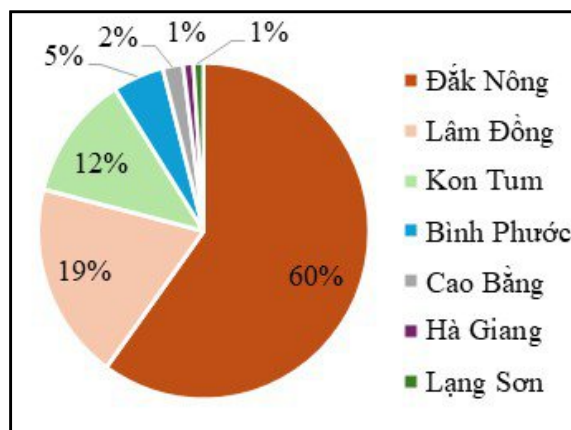


Hình 1.3. Hậu quả của vụ tràn bùn đỏ do vỡ đập (trái) và phạm vi bị ảnh hưởng (phải) tại Nhà máy nhôm ở Ajka năm 2010 [53]

1.2. HIỆN TRẠNG SẢN XUẤT ALUMIN, PHÁT SINH VÀ QUẢN LÝ BÙN ĐỎ TẠI VIỆT NAM

1.2.1. Tiềm năng bôxít ở Việt Nam

Việt Nam là nước đứng thứ hai thế giới về trữ lượng quặng bôxít nguyên khai (đứng sau Guinea), khoảng 5.800 triệu tấn. Trung bình, cứ 4 tấn quặng bôxít sẽ cho ra 2 tấn nhôm, từ đó sản xuất được 1 tấn Al[28]. Với tỷ lệ 4/2/1 như vậy và trữ lượng quặng bôxít khoảng 5.800 triệu tấn, Việt Nam có thể sản xuất ra hơn 1.450 triệu tấn Al. Quặng bôxít phân bố rộng khắp từ Bắc vào Nam, nhưng tập trung chủ yếu ở Tây Nguyên (chiếm 91%), trong đó khu vực Đắk Nông (nay thuộc tỉnh Lâm Đồng) chứa khoảng 1.440 triệu tấn (chiếm 60%). Ở miền Bắc Việt Nam, bôxít tập trung ở các tỉnh Cao Bằng cũ (77 triệu tấn), Hà Giang cũ (49 triệu tấn), Lạng Sơn (0,02 triệu tấn). So với các mỏ bôxít trên thế giới, quặng bôxít ở Việt Nam được đánh giá có chất lượng ở mức trung bình [4][57].



Hình 1.4. Phân bố quặng bôxít theo các địa phương ở Việt Nam [57]

Ở Việt Nam có 2 loại quặng bôxít chính, bao gồm quặng bôxít có nguồn gốc từ trầm tích và quặng bôxít có nguồn gốc phong hóa laterit từ đá bazan. Ở các tỉnh phía Bắc như Hà Giang cũ, Cao Bằng cũ, Lạng Sơn, Bắc Giang cũ, Sơn La và Nghệ An, chủ yếu là bôxít nguồn gốc trầm tích. Các thân quặng gốc thường nằm trong tầng bôxít gồm có bôxít, alit, đá phiến sét, phiến sét than, phiến silic (mỏ Táp Ná ở tỉnh Cao Bằng cũ, mỏ Tam Lung ở tỉnh Lạng Sơn, mỏ Mèo Vạc ở tỉnh Hà Giang cũ). Loại quặng này có chứa diaspor, bômit, hydrohematit, kaolinit... Chất lượng quặng bôxít tùy thuộc vào từng mỏ, ở mỏ Táp Ná có hàm lượng Al_2O_3 từ 41-47% và SiO_2 từ 5,5-14%; mỏ Tam Lung có hàm lượng Al_2O_3 khoảng 49,51%, SiO_2 : 12,68%, Fe_2O_3 : 22,19%, TiO_2 : 2,67%; mỏ Mèo Vạc có hàm lượng Al_2O_3 từ 49,1-56,9%, SiO_2 từ 11,6-12,21%, Fe_2O_3 từ 9,76-25,24%, TiO_2 từ 50-6,76% [10].

Quặng bôxít sa khoáng là sản phẩm của quá trình phong hoá, phá huỷ quặng gốc tại chỗ (sa khoáng eluvi) ở sườn đồi hoặc sườn núi hoặc lắng đọng tại các thung lũng. Quặng sa khoáng nguyên khai có chất lượng thấp vì có lẫn nhiều tạp chất (chủ yếu là sét kaolinit). Ở miền Bắc, bôxít laterit được tìm thấy ở tỉnh Điện Biên, bôxít hình thành trong lớp vỏ phong hóa đá bazan, thành phần khoáng vật chủ yếu là gibbsite, hàm lượng Al_2O_3 từ 43,13-47,37%; SiO_2 từ 1,64-9,66%; Fe_2O_3 từ 17,83-19,61%; TiO_2 từ 4,1-4,15%. Ngoài ra, tại vùng bazan ở Phú Quý (Nghệ An) và Tân Phú (Tuyên Quang cũ) cũng phát hiện với trữ lượng nhỏ [10].

Ở phía Nam, trữ lượng bôxít, laterit được xếp vào loại lớn trên thế giới, tập trung ở các tỉnh Tây Nguyên trước đây. Tại tỉnh Đắk Nông cũ (nay là tỉnh Lâm Đồng)

tập trung ở các mỏ Quảng Sơn, Nhân Cơ, Gia Nghĩa, Bắc Gia Nghĩa, Đắk Song, Tuy Đức. Tại khu vực Bảo Lộc - Di Linh (tỉnh Lâm Đồng) tập trung ở các mỏ Bảo Lộc, Tân Rai, đồi Nam Phương. Tại khu vực Kon Plông - Kanăk, có các mỏ Kon Hà Nừng, Măng Đen. Tại vùng duyên hải Nam Trung Bộ có mỏ Quảng Ngãi, Vân Hòa (Phú Yên cũ) có trữ lượng nhỏ và không tập trung[10].

Trữ lượng bôxít khổng lồ của Việt Nam đặt ra cả cơ hội kinh tế lớn và thách thức môi trường tương xứng. Việc khai thác và chế biến toàn bộ tiềm năng này sẽ tạo ra lượng bùn đỏ khổng lồ. Ước tính nếu khai thác hết 5.800 triệu tấn quặng bôxít hiện có để sản xuất nhôm, lượng bùn đỏ sinh ra có thể lên tới khoảng 1,45 tỷ tấn. Con số này cho thấy, Việt Nam cần một chiến lược dài hạn, toàn diện và bền vững cho quản lý bùn đỏ. Chiến lược này không chỉ dừng lại ở các giải pháp hiện tại mà phải hướng tới các công nghệ tiên tiến và mô hình kinh tế tuần hoàn để tránh việc Lâm Đồng trở thành một "bãi chứa" bùn đỏ khổng lồ.

1.2.2. Hoạt động của Nhà máy sản xuất Nhôm Nhân Cơ và Tân Rai

Năm 2007, Thủ tướng Chính phủ đã phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến, sử dụng quặng bôxít giai đoạn 2007-2015, có xét đến năm 2025. Theo đó, đến năm 2015, Việt Nam sẽ sản xuất từ 6,0-8,5 triệu tấn nhôm và 0,2-0,4 triệu tấn Al. Tại vùng Tây Nguyên sẽ xây dựng 6 nhà máy nhôm, 1 nhà máy điện phân Al, 1 đường sắt khổ đơn dài 270 km, rộng 1,43 m từ Đắk Nông đến Bình Thuận và 1 cảng biển chuyên dụng công suất 10-15 triệu tấn tại Bình Thuận. Đến năm 2025 sẽ xây dựng và nâng công suất của 7 nhà máy[11].

Đến nay, ở tỉnh Lâm Đồng đã xây dựng 02 Nhà máy Nhôm thuộc Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (Vinacomin) với công suất thiết kế tổng cộng 1.300.000 tấn/năm. Đồng thời, nhà máy điện phân Al do Công ty TNHH luyện kim Trần Hồng Quân làm chủ đầu tư, công suất thiết kế 450.000 tấn Al/năm đang được xây dựng tại Khu công nghiệp Nhân Cơ. Đến nay, 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ có tổng công suất khai thác quặng thô từ 2,6-2,7 triệu tấn/năm, tạo ra hơn 1,3 triệu tấn tinh quặng bôxít/năm và sản xuất ra 650.000 tấn nhôm/năm có hàm lượng Al_2O_3 đạt trên 99%.

Bảng 1.6. Các hạng mục đầu tư của dự án Tân Rai và Nhân Cơ

Hạng mục	Đơn vị	Tân Rai	Nhân Cơ	Ghi chú
Tổng đầu tư	Triệu USD	628	697	Lãi suất trả gốc hàng năm 7%
Công suất khai thác	Triệu tấn	1,2	1,2	Ở Lâm Đồng và Đắk Nông
Sản lượng Alumin	Triệu tấn	0,6	0,6	Tăng gấp đôi trong giai đoạn II (2015-2025)
Nhu cầu sử dụng nước	Triệu m ³ /năm	1,5 - 2	1,5 - 2	Xây dựng thủy điện Cái Bằng, Đắk R'Tih để cung cấp nước và năng lượng
Nhu cầu sử dụng điện	Kwh/ton	200 - 256	200 - 256	
Công nhân	Người	1.600	16.000	
Bùn đỏ và bùn thải	Triệu m ³ /năm	0,8	0,6	Xây dựng bãi chứa 500 ha, công suất 20-25 triệu m ³
Sử dụng đất dài hạn	Km ²	23	100	30 - 50 năm
Các hộ phải di dời	Hộ dân	1.600	760	

Nguồn: [5][58]

Nhà máy Alumin Tân Rai đi vào hoạt động từ năm 2011 và Nhà máy Alumin Nhân Cơ đi vào hoạt động từ năm 2014. Công nghệ Bayer tại 02 Nhà máy này được thiết kế để hòa tách bôxít ở nhiệt độ 140-145°C với nồng độ kiềm của dung dịch hòa tách khoảng 160-170 g/L. Đây là công nghệ phổ biến trên thế giới cho quặng bôxít dạng gibbsite, phù hợp với đặc điểm quặng bôxít ở Lâm Đồng. Công nghệ được sử dụng trong 02 dự án này được đánh giá là hiện đại và tiên tiến, với chất lượng sản phẩm alumin đạt tiêu chuẩn quốc tế.

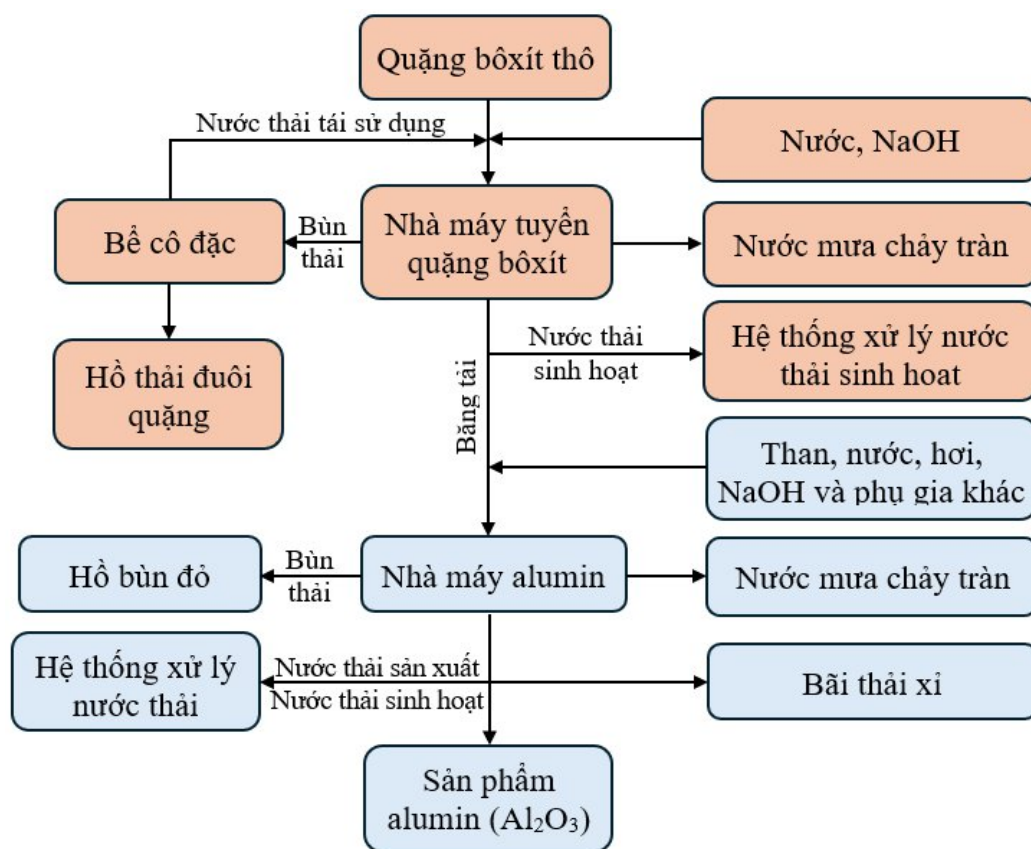
Công suất thiết kế ban đầu của mỗi nhà máy là 650.000 tấn alumin/năm. Tuy nhiên, 02 Nhà máy đã hoạt động vượt công suất thiết kế trong những năm gần đây do nhu cầu thị trường cao. Nhà máy Alumin Nhân Cơ đã đạt 105% công suất vào năm 2019 (686.568 tấn), 110% năm 2020 (715.268 tấn) và 115% từ quý I/2021 (186.840 tấn). Tương tự, Nhà máy Alumin Tân Rai cũng đã hoạt động vượt công suất thiết kế,

đạt 740.000 tấn vào năm 2023. Tổng sản lượng nhôm của cả 02 Nhà máy đạt hơn 1,3 triệu tấn/năm.

1.2.3. Công nghệ sản xuất nhôm từ quặng bôxít của hai Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ

Trên thế giới hiện có ba công nghệ được áp dụng với quy mô lớn để sản xuất nhôm, bao gồm công nghệ Bayer, công nghệ thiêu kết và công nghệ kết hợp cả 2 công nghệ Bayer và thiêu kết. Trong đó, công nghệ Bayer được sử dụng phổ biến nhất tại các nhà máy sản xuất nhôm, chiếm đến 95% sản lượng nhôm thế giới, vì công nghệ sản xuất đơn giản và tiêu thụ ít năng lượng [59].

Ở Việt Nam, công nghệ Bayer được sử dụng tại Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhà máy Nhôm Nhân Cơ. Công nghệ này được Karl Bayer phát minh năm 1887, khi ông đang làm việc cho Nhà máy hóa chất gần Saint Petersburg (Nga) [60]. Quy trình công nghệ Bayer sử dụng tại 02 Nhà máy Nhôm ở Lâm Đồng gồm 02 giai đoạn chính: (i) giai đoạn tuyển quặng; (ii) giai đoạn sản xuất nhôm (Hình 1.5).

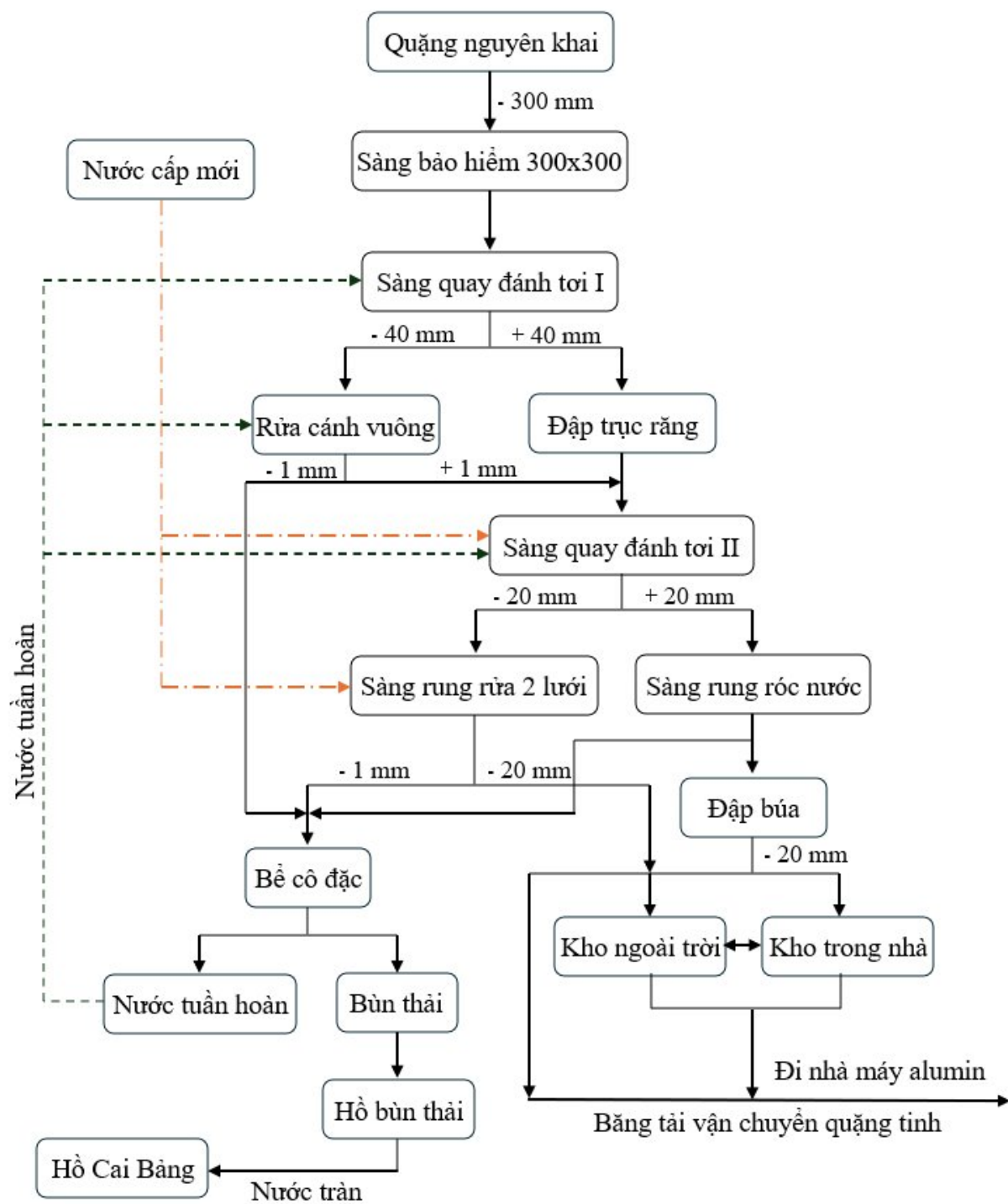


Hình 1.5. Quy trình sản xuất tại hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ

Nguồn: [3]

a) Giai đoạn tuyển quặng:

Quy trình công nghệ ở giai đoạn này được mô tả chi tiết trong *Hình 1.6*. Theo đó, quặng bôxít nguyên khai từ đới laterit của vỏ phong hóa đá bazan ở các moong khai thác được vận chuyển đến băng tải đưa đến nhà máy tuyển quặng bôxít. Tại đây, quặng bôxít nguyên khai được sàng, đập nhỏ đến kích thước 20 mm, rồi rửa sạch để loại bỏ khoáng sét, vật liệu mịn và thu được quặng bôxít tinh. Khoáng sét và vật liệu mịn (bao gồm cả các hạt bôxít thất thoát) tạo ra bùn đỏ, lắng tại bể cô đặc, sau đó được chuyển đến lưu giữ ở hồ bùn thải quặng đuôi. Nhằm tăng hiệu quả thu hồi nước để tái sử dụng cho quá trình sản xuất và khả năng lắng của khoáng sét, vật liệu mịn, trong quá trình tuyển rửa có bổ sung thêm các chất trợ để xúc tác cho quá trình lắng, như PAC đưa vào bể cô đặc. Phần lớn lượng nước trong quy trình sản xuất alumin được tái tuần hoàn. Phần nước chảy tràn qua hồ bùn thải quặng đuôi được bổ sung bằng lượng nước cấp mới. Hiệu suất thu hồi tinh quặng có kích thước 1-20 mm so với quặng nguyên khai phụ thuộc vào chất lượng quặng nguyên khai của các moong khai thác. Tại 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ, hiệu suất thu hồi tinh quặng đạt khoảng 48-50% lượng quặng nguyên khai [3].



Hình 1.6. Sơ đồ quy trình công nghệ của nhà máy tuyển quặng bôxít

Nguồn: [3]

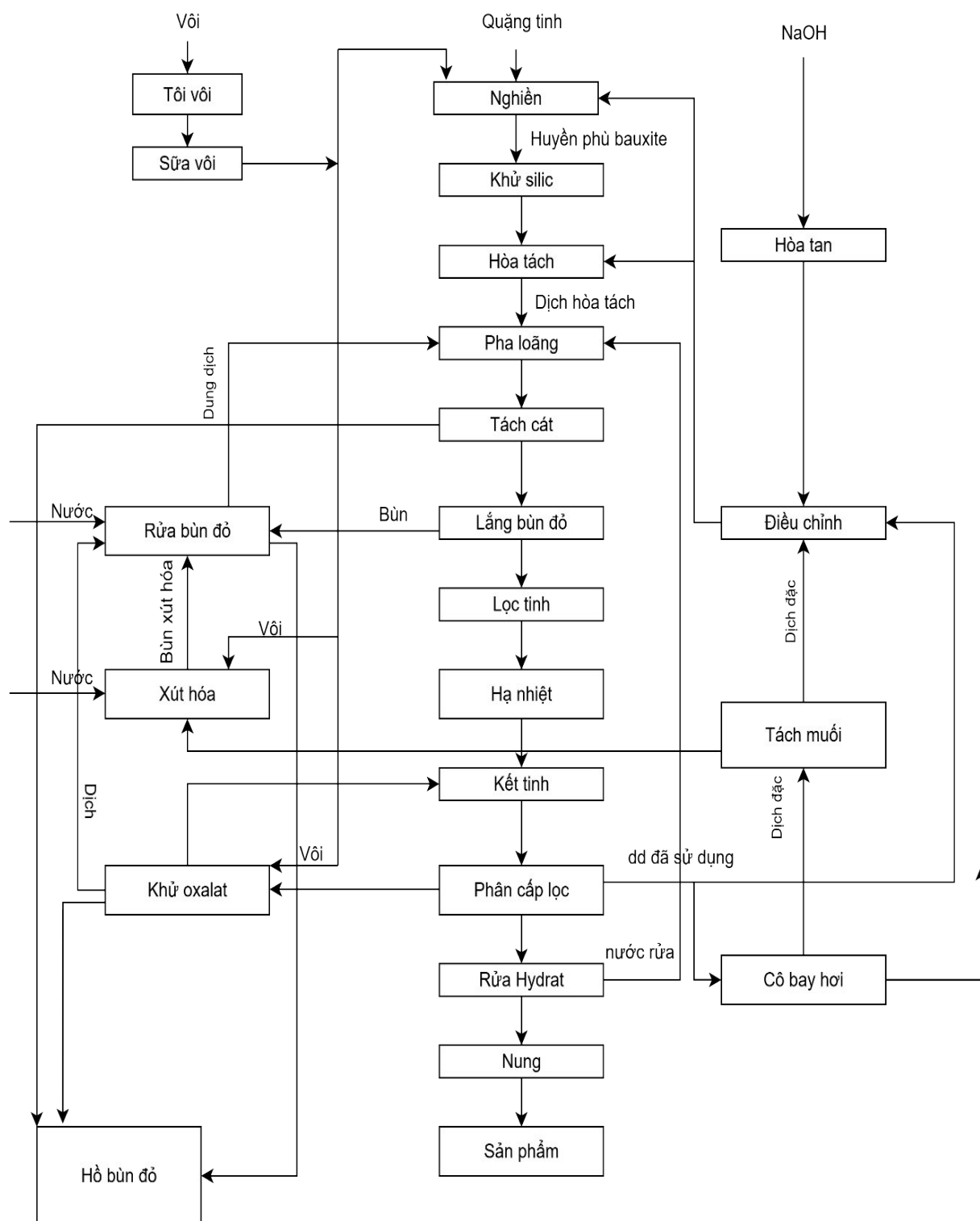
b) Giai đoạn sản xuất alumin:

Tinh quặng từ kho chứa của nhà máy tuyển bôxít được chuyển đến kho chứa của nhà máy alumin bằng băng tải. Giai đoạn này được thực hiện theo nguyên lý công nghệ Bayer dựa trên tính chất của Al khi phản ứng với NaOH. Tại Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ, giai đoạn sản xuất alumin được thực hiện qua một số công đoạn chính: Nghiền bôxít => khử silic => hoà tách, tách cát, lắng và rửa bùn đỏ => lọc dung dịch aluminat => kết tinh => lọc hydrat => nung hydrat (Hình 1.7).

Công đoạn chính của quy trình sản xuất alumin bằng công nghệ Bayer bắt đầu từ công đoạn nghiền quặng tinh trong môi trường nước để tạo ra huyền phù, sau đó bổ sung sữa vôi Ca(OH)_2 để tách các hợp phần chứa Si. Dung dịch thu được sau công đoạn này được tăng nhiệt độ lên khoảng 145-150 °C và bổ sung NaOH với nồng độ 160-170 g/L. Trong điều kiện này, thành phần chứa Al trong quặng bôxít là khoáng vật gibbsite bị hòa tan vào dung dịch aluminat, các khoáng vật còn lại không hòa tan chuyển thành bùn đỏ. Dung dịch aluminat sau khi tinh lọc, được hạ nhiệt độ và chuyển sang tháp kết tinh. Tại tháp kết tinh, dung dịch aluminat được làm lạnh và bổ sung các mầm tinh thể Al(OH)_3 để kết tinh thành Al(OH)_3 . Tiếp đó, Al(OH)_3 kết tinh được chuyển sang lò nung để làm mất nước và thu được sản phẩm Al_2O_3 . Bùn đỏ chứa các khoáng vật Fe, khoáng vật sét không hòa tan trong dung dịch kiềm cùng với một lượng nhỏ kiềm dư (khoảng 6% khối lượng) được chuyển sang hồ bùn đỏ.

Hỗ trợ cho công đoạn chính của quá trình sản xuất Al_2O_3 còn có các nhà máy phụ trợ như: Nhà máy cung cấp điện, nhà máy khí hóa cung cấp khí cho lò nung alumin, phân xưởng sản xuất vôi và sữa vôi.

Kết quả vận hành thực tế cho thấy, hiệu suất thu hồi sản phẩm Al_2O_3 trên 83%; mức tiêu hao nước cho thiết bị sản xuất Al_2O_3 là 3,84 m³/tấn alumin; tiêu hao điện của Nhà máy alumin là 250 Kwh/tấn Al_2O_3 ; tỷ lệ thu hồi sản phẩm Al_2O_3 so với lượng quặng bôxít tinh sử dụng cho 02 Nhà máy Alumin ở Tây Nguyên vào khoảng 48-50%; lượng bùn đỏ phát sinh từ 02 Nhà máy Alumin này dao động 50-52% tổng trọng lượng quặng tinh đưa vào chế biến. Các sản phẩm Al_2O_3 của 02 Nhà máy có chất lượng tốt, hàm lượng Al_2O_3 đạt 99%, được xuất khẩu ra nhiều nước trên thế giới, như: Nhật Bản, Hàn Quốc, Đài Loan, Thái Lan, Ấn Độ, Các tiểu Vương quốc Ả Rập Thống nhất, Malaysia, Thụy Sĩ [6][3].



Hình 1.7. Quy trình công nghệ sản xuất Al_2O_3

Nguồn: [3]

Theo nghiên cứu của Lưu Đức Hải (2019), công nghệ sản xuất Al_2O_3 tại 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ phù hợp với loại quặng bôxít ở Lâm Đồng, có thành phần khoáng vật chứa Al chính là gibbsite, đạt trình độ quốc tế. Do đó, chất lượng sản phẩm đạt tiêu chuẩn xuất khẩu. Cán bộ kỹ thuật và công nhân ở 02 Nhà máy đã làm chủ được công nghệ sản xuất Al_2O_3 , có thể sửa chữa và thay thế các thiết bị hư hỏng trong quá trình sản xuất bằng vật liệu, thiết bị được sản xuất ở Việt Nam. Về cơ bản, thiết kế công nghệ cho Nhà máy Alumin Nhân Cơ có những cải tiến, ưu việt hơn so với Nhà máy Alumin Tân Rai. Thực tế, Việt Nam đã tự thiết kế và lắp đặt hoàn toàn nhà máy tuyển quặng công suất tương đương tại Nhà máy Alumin Nhân Cơ là một minh chứng cho nhận định này. Tuy nhiên, vẫn còn sự bất hợp lý trong quy trình sản xuất và thiết kế công nghệ chưa tối ưu tại 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ, như việc tồn tại 02 loại hồ chứa (hồ chứa quặng đuôi của nhà máy tuyển, hồ chứa bùn đỏ) trên địa bàn có lượng mưa lớn và tập trung như ở Lâm Đồng tiềm ẩn nguy cơ cao ô nhiễm và sự cố môi trường. Đặc biệt, việc chưa tận thu hết giá trị tài nguyên của bùn đỏ để tạo ra mô hình khu công nghiệp sinh thái cho tổ hợp sản xuất Al_2O_3 , đòi hỏi cần phải nghiên cứu cải tiến, thiết kế công nghệ cho 02 Nhà máy Alumin trong tương lai, cũng như công nghệ thu hồi các kim loại có giá trị trong bùn đỏ và tái sử dụng bùn đỏ hiệu quả.

1.2.4. Hiện trạng phát sinh và quản lý bùn đỏ tại Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ

Nhà máy alumin Tân Rai hoạt động từ năm 2011, Nhà máy alumin Nhân Cơ hoạt động từ năm 2014. Mỗi Nhà máy trung bình thải ra khoảng 650.000 tấn bùn đỏ/năm, được lưu giữ trong các hồ thiết kế chống thấm đặc biệt và phải mất hàng trăm năm mới có thể đóng rắn hoàn toàn [3].

**Bảng 1.7. Thống kê sản lượng alumin và lượng bùn đỏ phát sinh hàng năm
tại Nhà máy sản xuất alumin Nhân Cơ và Tân Rai**

Nhà máy	Công suất thiết kế Al_2O_3 (tấn/năm)	Sản lượng Al_2O_3 thực tế (tấn/năm)	Ước tính lượng bùn đỏ khô phát sinh (tấn/năm)	Tỷ lệ bùn đỏ/ Al_2O_3 (tấn)
Nhân Cơ	650.000	715.268 (2020) [12]	~650.000 - 975.000	1,0 - 1,5
Tân Rai	650.000	740.000 (2023) [13]	~650.000 - 975.000	1,0 - 1,5

Việc 02 Nhà máy Alumin Nhân Cơ và Tân Rai hoạt động vượt công suất thiết kế cho thấy, hiệu quả sản xuất và nhu cầu thị trường cao đối với Al_2O_3 , đồng thời các dự án này đang mang lại lợi nhuận kinh tế. Tuy nhiên, điều này cũng đồng nghĩa với việc lượng bùn đỏ phát sinh thực tế sẽ cao hơn so với dự kiến ban đầu, tạo thêm áp lực lên hệ thống quản lý chất thải hiện có. Việc sản lượng thực tế vượt công suất thiết kế cho thấy, cần có sự điều chỉnh liên tục trong kế hoạch quản lý bùn đỏ, không chỉ dựa trên công suất thiết kế, mà còn dựa trên sản lượng thực tế để đảm bảo hệ thống lưu trữ và xử lý chất thải luôn đáp ứng đủ nhu cầu.

**Bảng 1.8. Thông tin chi tiết về các khoang chứa bùn đỏ tại Nhà máy sản xuất
Alumin Nhân Cơ và Tân Rai**

TT	Nhà máy	Khoang chứa	Diện tích mặt hồ (ha)	Dung tích chứa (triệu m^3)	Tình trạng hiện tại (tính đến cuối năm 2023)
1	Nhân Cơ	Khoang số 1	~22	~2,9	Gần đầy, vượt sức chứa thiết kế
		Khoang số 2	~27,5	~3,7	Đã xảy ra sụt lún/sạt trượt (2018) và đã khắc phục năm 2023

TT	Nhà máy	Khoang chứa	Diện tích mặt hồ (ha)	Dung tích chứa (triệu m ³)	Tình trạng hiện tại (tính đến cuối năm 2023)
		Khoang số 3	~15	~1,41	Chậm tiến độ (triển khai năm 2023)
		Tổng thể tích thiết kế	> 200 (tổng diện tích)	Đảm bảo vận hành trong 30 năm	-
2	Tân Rai	Khoang số 1-7	3	-	Đã sử dụng gần hết. Đang thải vào khoang số 7. Khoang 1-6 đã đầy
		Khoang số 8	3	-	Triển khai thi công phần nền khoang, hoàn thành khoang 7 trong tháng 7/2024); đưa vào sử dụng tháng 1/2025
		Tổng dung tích Giai đoạn 1	-	19.711.718	Đã sử dụng 1.928.648 m ³ đến 2018
		Giai đoạn 2 (dự kiến)	-	11.418.989	Cần đầu tư từ 2029, sử dụng trong 20 năm

Nguồn: [14] [13] [16] [12] [17] [18]

Nhu cầu xử lý bùn đỏ theo các phương án công suất Nhà máy Alumin Tân Rai như sau (Bảng 1.9):

Bảng 1.9. Nhu cầu thể tích bể chứa bùn đỏ của nhà máy nhôm Tân Rai

Năm	Khối lượng bùn đỏ (tấn/năm)	Lũy kế (tấn)	Thải ướt		Thải khô	
			Thể tích (m ³ /năm)	Lũy kế (m ³)	Thể tích (m ³ /năm)	Lũy kế (m ³)
2025	839.200	3.723.950	882.838	3.723.950	535.546	3.223.010
2030	839.200	7.919.950	882.838	8.331.787	1.338.864	7.900.738
2035	2.098.000	18.409.950	2.207.096	19.367.267	1.338.864	12.595.058
2040	2.098.000	28.899.950	2.207.096	30.402.747	1.338.864	19.289.379
2045	2.098.000	39.389.950	2.207.096	41.438.227	1.338.864	25.983.699
2050	2.098.000	49.879.950	2.207.000	52.473.707	1.338.864	32.678.019

Nguồn: [5]

1.2.5. Thành phần hóa học chính của bùn đỏ của hai Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ

Theo kết quả phân tích thành phần chính của bùn đỏ tại 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ của tác giả Lưu Đức Hải cho thấy [3], hàm lượng Fe₂O₃ trong bùn đỏ rất cao và tương đương nhau, tại Nhà máy Nhôm Tân Rai đạt 46,41% và tại Nhà máy Nhôm Nhân Cơ đạt 46,32%; hàm lượng Al₂O₃ cũng rất cao, tại Nhà máy Nhôm Tân Rai đạt 16,91% và tại Nhà máy Nhôm Nhân Cơ đạt 17,56%; hàm lượng SiO₂ tại Nhà máy Nhôm Tân Rai đạt 6,61% và tại Nhà máy Nhôm Nhân Cơ đạt 6,72% (Bảng 1.10).

Bảng 1.10. Thành phần hóa học chính trong bùn đỏ của hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ

STT	Hợp chất	Nhà máy nhôm Tân Rai (%)	Nhà máy nhôm Tân Rai (%)
1	Fe ₂ O ₃	46,41	46,32
2	Al ₂ O ₃	16,91	17,56
3	SiO ₂	6,62	6,72
4	TiO ₂	5,48	7,20
5	Na ₂ O	5,06	5,43
6	CaO	4,48	5,20

Nguồn: [3]

Về thành phần khoáng vật, phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy, bùn đỏ tại 02 Nhà máy Alumin chủ yếu chứa hematite (Fe_2O_3), gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), kaolinite ($\text{Al}_2(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$), và quartz (SiO_2). Về tính chất vật lý, bùn đỏ của Nhà máy Alumin Tân Rai thuộc loại rất mịn, tương đối đồng nhất, với cỡ hạt 0-0,050 mm chiếm 85-90%. Trọng lượng riêng hạt bùn đỏ là $2,8 \text{ kg/dm}^3$.

Tính kiềm là một đặc điểm nổi bật của bùn đỏ. Bùn đỏ của 02 Nhà máy có pH cao, thường từ 11-12 hoặc 11-13. Cụ thể, bùn đỏ sau lọc tại Nhà máy Alumin Tân Rai có pH trung bình 11,61. Một điểm khác biệt quan trọng so với bùn đỏ ở một số khu vực khác trên thế giới là bùn đỏ của 02 Nhà máy ở Lâm Đồng không chứa hoặc chứa hàm lượng các nguyên tố phóng xạ thấp hơn phóng xạ tự nhiên.

Hàm lượng Fe cao ($> 46\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) trong bùn đỏ của cả Nhà máy Alumin Nhân Cơ và Tân Rai, cùng với việc không chứa chất phóng xạ đáng kể, tạo ra một cơ hội lớn cho việc thu hồi Fe và sử dụng bùn đỏ làm nguyên liệu cho ngành công nghiệp thép và vật liệu xây dựng. Đặc điểm này là một lợi thế đáng kể so với bùn đỏ ở một số khu vực khác trên thế giới có hàm lượng Fe thấp hơn hoặc chứa phóng xạ cao hơn. Điều này cho thấy, chiến lược quản lý bùn đỏ của Việt Nam nên ưu tiên mạnh mẽ các con đường tận dụng này, vì chúng khai thác được các đặc tính riêng biệt của bùn đỏ, có khả năng chuyển gánh nặng môi trường thành hiệu quả kinh tế từ thu hồi các kim loại có giá trị và tái sử dụng bùn đỏ.

Ngoài các thành phần chính nêu trên, kết quả phân tích đầy đủ thành phần hóa học của các mẫu bùn đỏ của Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ bằng phương pháp kích hoạt Neutron cho thấy, trong bùn đỏ còn có chứa các nguyên tố vi lượng và phóng xạ. Trong đó, có sự khác biệt tương đối lớn về thành phần các nguyên tố vi lượng trong bùn đỏ giữa 02 Nhà máy. Đáng chú ý, hàm lượng các nguyên tố có khả năng phóng xạ (Th, U, Ce) ở bùn đỏ Nhà máy Alumin Nhân Cơ cao hơn nhiều lần so với bùn đỏ Nhà máy Alumin Tân Rai. Trong khi đó, còn chứa cả hàm lượng nguyên tố quý hiếm có giá trị như Ti, V, Cr, HF [3].

Bảng 1.11. Thành phần hóa học khác trong bùn đỏ của hai nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ

STT	Nguyên tố	Nhà máy nhôm Tân Rai (ppm)	Nhà máy nhôm Tân Rai (ppm)
1	Sc	0,81	89
2	Se	0,71	< 7
3	Mn	303	1.037
4	V	6.035	700
5	Dy	0,61	< 2,1
6	As	10,4	10,1
7	In	-	0,3
8	La	5,31	30,4
9	Sm	0,82	2,8
10	Br	-	15,9
11	Cr	34,9	2.424
12	Co	52,1	45,2
13	Zn	52,7	< 97
14	Sn	6,03	-
15	Rb	25,8	< 30
16	Ag	-	< 5,5
17	Sb	2,41	< 0,8
18	Cs	1,14	1,5
19	Ba	61,2	< 240
20	Ce	11,4	88
21	Nd	4,12	11
22	Eu	1,71	0,9
23	Tb	0,7	0,9
24	Tm	0,05	3,6
25	Ho	0,19	2,7
26	Yb	0,2	1,6

STT	Nguyên tố	Nhà máy alumin Tân Rai (ppm)	Nhà máy alumin Tân Rai (ppm)
27	W	22,9	9,3
28	Lu	0,04	2
29	Hf	1,8	14,2
30	Ta	0,85	1,8
31	Th	0,5	12,2
32	U	1,73	12
33	Hg	-	3

Nguồn: [3]

So sánh thành phần hóa học trong bùn đỏ của 02 Nhà máy Alumin ở Việt Nam với các nhà máy ở nước khác cho thấy, trong bùn đỏ của hai nhà máy alumin ở Việt Nam có hàm lượng Fe cao hơn, nhưng nghèo Al và Si, thành phần nguyên tố vi lượng khác biệt hơn. Bùn đỏ của 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ có phóng xạ rất thấp, được xem là không bị nhiễm phóng xạ; khác biệt hoàn toàn với bùn đỏ của Hungari và các nước khác; phát sinh từ nguyên liệu khoáng là bôxít biến chất dạng boehmit (AlOOH) hay diaspor (HAlO_2). Đây chính là lý do dẫn đến khả năng tận dụng bùn đỏ cho các ứng dụng thực tiễn khác, thay cho việc chôn lấp thường xuyên được thực hiện ở Hungari, Trung Quốc hay Ấn Độ [3].

Thành phần khoáng vật trong các mẫu bùn đỏ được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X không có sự khác biệt lớn. Trong đó, các khoáng vật chính được xác định bao gồm hematite, gibbsite, goethit, monmorilonit, kaolinit, thạch anh. Kết quả phân tích thành phần cấp hạt theo 3 cấp của bùn đỏ tại Nhà máy Alumin Tân Rai đã cho kết quả như sau: (i) cấp hạt 1 - 0,05 mm chiếm 57,%; (ii) cấp hạt 0,001 mm đến < 0,05 mm chiếm 33,8%; (iii) cấp hạt < 0,001 mm chiếm 9,13% [19].

Xét về tính chất, bùn đỏ tạo ra từ công nghệ Bayer chứa một lượng NaOH dư, nên pH của bùn đỏ cao, trung bình dao động trong khoảng từ 9,2-12,8. Bùn đỏ lấy tại hồ số 1 của Nhà máy Alumin Tân Rai có pH ghi nhận từ 11,12 - 11,23. Bùn đỏ lấy từ hồ số 1 của Nhà máy Alumin Nhân Cơ có pH thấp hơn (pH = 10,5). Giá trị pH thấp hơn, có thể giải thích do quá trình tuần hoàn nước từ hồ chứa bùn đỏ của Nhà máy

Alumin Nhân Cơ được thực hiện nhiều lần, nên một lượng NaOH dư đã được tận dụng quay trở lại dây chuyền sản xuất. Do thành phần cấp hạt từ 1 - 0,05 mm chiếm 57,% khối lượng, nên bùn đỏ thường có diện tích bề mặt thấp, dao động từ 9 - 24 m²/g. Kết quả phân tích mẫu bùn đỏ lấy tại Nhà máy Alumin Tân Rai cho thấy, diện tích bề mặt trung bình đạt 11,3 m²/g bùn khô [3].

Hạt keo Fe, khoáng vật sét là thành phần chính của bùn đỏ trong môi trường nước có chứa lượng NaOH dư lớn thường mang điện tích âm khá lớn. Biến động thế Zeta (điện thế bề mặt) của bùn đỏ tại Nhà máy Alumin Tân Rai cấp hạt mịn < 0,002 mm. Theo đó, các hạt keo bùn đỏ tại Nhà máy Tân Rai cấp hạt mịn có điện tích âm khá cao từ 400 mV ở pH = 6, có thể đạt 900 mV ở khoảng pH từ 8,5-11. Đây chính là lý do dẫn đến phần trung tâm của các hồ bùn đỏ Nhà máy Alumin Tân Rai dù đã ngừng đổ bùn từ 3 năm trước, nhưng đến nay vẫn chưa đông cứng. Trong trường hợp này, lưới điện tích âm tăng lên, làm tăng lực đẩy giữa các hạt keo, giữa các hạt keo hình thành các màng nước, nên bùn đỏ có xu hướng phân tán mạnh hơn [3].

Như vậy, qua số liệu phân tích thành phần hóa học trong bùn đỏ của 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ cho thấy, hàm lượng Fe rất cao, thậm chí cao hơn hàm lượng Fe trong các mỏ tự nhiên, mang đến cơ hội và tiềm năng lớn thu hồi và tái sử dụng Fe, cũng như một số kim loại có giá trị khác, nhằm thúc đẩy tận thu giá trị tài nguyên từ bùn đỏ, góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế và BVMT trong hoạt động sản xuất alumin tại Việt Nam.

1.3. NHỮNG VẤN ĐỀ MÔI TRƯỜNG CHÍNH TẠI HAI NHÀ MÁY ALUMIN TÂN RAI VÀ NHÂN CƠ

1.3.1. Tác động đến môi trường và sức khỏe cộng đồng

- Ô nhiễm nước ngầm: Có nguy cơ rò rỉ NaOH vào nước dưới đất từ các hồ chứa bùn đỏ. Mặc dù, báo cáo kết quả quan trắc tại Nhà máy Alumin Tân Rai về chất lượng nước thải tại cống xả và nước mặt tại hồ bùn đỏ cho kết quả đạt Quy chuẩn kỹ thuật Việt Nam, nhưng kết quả quan trắc nước giếng của một hộ dân gần hồ bùn đỏ lại cho thấy, nước có mùi tanh hôi và thông số Fe vượt 2,5 lần theo quy chuẩn cho phép. Điều này cho thấy, vẫn còn những điểm nóng ô nhiễm cục bộ hoặc rủi ro tiềm ẩn chưa được kiểm soát hoàn toàn, cần có sự giám sát chặt chẽ hơn đối với chất lượng nước dưới đất.

- Ô nhiễm không khí: Khu vực hồ bùn đỏ có mùi hôi đặc trưng của NaOH. Khi bùn đỏ khô, các hạt mịn có thể phát tán vào không khí dưới dạng bụi. Bụi bùn đỏ gây ô nhiễm không khí và tiềm ẩn rủi ro sức khỏe, đặc biệt là các vấn đề về hô hấp cho con người và động vật sống gần khu vực lưu trữ. Mùi hôi đặc trưng của NaOH cũng là một dấu hiệu của sự phát tán chất ô nhiễm vào không khí, cần được kiểm soát.

- Ô nhiễm đất: Bùn đỏ có thể gây ô nhiễm đất và khó khắc phục do tính kiềm cao và sự hiện diện của các chất độc hại. Sự thẩm thấu của dung dịch kiềm từ bùn đỏ có thể làm thay đổi cấu trúc vật lý và thành phần hóa học của đất, dẫn đến nhiễm mặn đất và làm cho đất khó tái sử dụng cho mục đích nông nghiệp.

- Tác động đến sức khỏe con người: Bùn đỏ có thể gây ra nhiều bệnh tật nghiêm trọng cho con người. Các thành phần độc hại trong bùn thải, đặc biệt là kim loại nặng, có thể xâm nhập vào cơ thể qua đường tiêu hóa, hô hấp hoặc tiếp xúc trực tiếp với da, dẫn đến các bệnh về gan, thận, và các vấn đề về thần kinh. Chúng cũng có thể tích lũy trong chuỗi thức ăn, gây ra các vấn đề sức khỏe lâu dài.

Mặc dù, các báo cáo chính thức khẳng định các thông số môi trường đạt quy chuẩn cho phép ở nhiều điểm quan trắc, nhưng vẫn còn những điểm nóng ô nhiễm cục bộ hoặc rủi ro tiềm ẩn chưa được kiểm soát hoàn toàn. Cần có hệ thống quan trắc môi trường toàn diện và liên tục, đặc biệt là nước dưới đất và không khí, để phát hiện sớm các vấn đề và có biện pháp xử lý kịp thời, tránh tác động tích lũy lâu dài.

1.3.2. Một số vấn đề môi trường liên quan tới sự cố sạt trượt và tràn nước tại hồ chứa bùn đỏ và bùn thải quặng đuôi

a) Nhà máy Alumin Nhân Cơ:

- Năm 2018, khoang số 2 của hồ bùn đỏ Nhà máy Alumin Nhân Cơ đã xảy ra sự cố sạt lún và sạt trượt. Nguyên nhân ban đầu được xác định là do mưa lớn kéo dài. Sự cố này đã ảnh hưởng đến một số diện tích đất canh tác của người dân gần khu vực hồ. Mặc dù, khoang số 2 là khoang dự trữ và chưa đi vào hoạt động, nên không có việc bùn đỏ bị rò rỉ trực tiếp ra môi trường, nhưng việc khắc phục sự cố này gặp vướng mắc trong công tác giải phóng mặt bằng và phải đến đầu năm 2023 mới bắt đầu được thực hiện.

- Vào tháng 9 năm 2018, một sự cố tràn nước từ hồ chứa bùn sau tuyển rửa (không phải bùn đỏ) đã xảy ra tại Nhà máy Alumin Nhân Cơ, khiến nước có màu đỏ làm "nhuộm đỏ" hạ du và gây hoang mang cho người dân địa phương. Nhà máy đã

khắc định, đây là nước bùn sau tuyển rửa, không phải bùn đỏ và không độc hại, đồng thời cam kết lắp cửa van ở đập xả tràn để ngăn chặn bùn lắng chảy về hạ du.

- Bộ TN&MT đã nhiều lần cảnh báo về tình trạng khoang số 1 hồ bùn đỏ đang vượt quá sức chứa thiết kế, việc sạt trượt tại khoang số 2 chưa được xử lý dứt điểm và Công ty Nhôm Đắk Nông chưa thực hiện xây dựng khoang số 3. Bộ TN&MT nhấn mạnh rằng, tình trạng này không đáp ứng các quy định về an toàn hồ đập cũng như phòng ngừa sự cố môi trường theo báo cáo đánh giá tác động môi trường đã được phê duyệt, dẫn tới nguy cơ ảnh hưởng đến hoạt động sản xuất.

b) Nhà máy Alumin Tân Rai:

- Vào tháng 10 năm 2014, tại Nhà máy Alumin Tân Rai đã xảy ra sự cố vỡ đê quai hồ thải quặng đuôi, làm tràn khoảng 20.000 m³ nước và bùn ra ngoài. Tuy nhiên, Tập đoàn TKV đã khẳng định, đây là nước rửa quặng thải ra, có độ pH khoảng 6-7, không có hóa chất và không gây độc hại cho môi trường và con người.

- Nhà máy Alumin Tân Rai cũng đã gặp một số lỗi kỹ thuật trong quá trình sản xuất, tiềm ẩn nguy cơ về ô nhiễm và sự cố môi trường có thể xảy ra.

Các sự cố tại 02 Nhà máy Alumin Nhân Cơ và Tân Rai, dù được khẳng định là không phải bùn đỏ gây ra hoặc đã được khắc phục, nhưng vẫn gây ra lo ngại và hoang mang trong cộng đồng. Điều này cho thấy, bên cạnh việc đảm bảo an toàn kỹ thuật, việc thông tin minh bạch và giải quyết kịp thời các vấn đề xã hội liên quan đến môi trường rất quan trọng để duy trì lòng tin của cộng đồng và sự phát triển bền vững (PTBV) của các dự án đầu tư. Sự chậm trễ trong khắc phục sự cố môi trường và xây dựng hạ tầng BVMT cũng cho thấy, những thách thức trong quản lý dự án sản xuất Al₂O₃ và giải phóng mặt bằng, đòi hỏi các giải pháp toàn diện hơn.

1.4. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU XỬ LÝ Bùn ĐỎ THEO HƯỚNG THU HỒI SẮT VÀ NHÔM

1.4.1. Tình hình nghiên cứu trên thế giới

Với sự phát triển mạnh của ngành công nghiệp sản xuất alumin, lượng bùn đỏ thải ra hằng năm rất lớn. Bùn đỏ tạo ra trong quá trình sản xuất Al₂O₃ bằng công nghệ Bayer là chất thải nguy hại do có độ kiềm cao. Tuy nhiên, trong thành phần của bùn đỏ lại giàu các kim loại có giá trị, như Fe, Al, Ti... [61] [62] [63]. Ngoài tiềm ẩn nguy cơ

thoát ra ngoài và gây ô nhiễm môi trường, việc thải bỏ và lưu giữ lượng lớn bùn đỏ trong các hồ chứa gây tổn kém về chi phí do phải bảo trì khu vực chứa, còn gây lãng phí đất đai và tài nguyên kim loại trong bùn đỏ [52].

Tuy nhiên, việc sử dụng toàn diện bùn đỏ đáp ứng cả ba tiêu chí kinh tế - xã hội - môi trường còn đang là bài toán lớn, chưa có lời giải. Việc xử lý và tái sử dụng bùn đỏ không có một phương pháp thống nhất trên toàn thế giới, bởi lẽ hàm lượng và thành phần bùn đỏ có sự khác biệt. Đến nay, các nhà khoa học trên thế giới đã nỗ lực để tìm ra các phương pháp tối ưu để xử lý bùn đỏ toàn diện và hiệu quả. Các công nghệ xử lý bùn đỏ theo hướng thu hồi các kim loại có giá trị nhằm nâng cao hiệu quả kinh tế đang là mối quan tâm hàng đầu của các nhà khoa học thế giới và chính phủ các nước có công nghiệp sản xuất Al_2O_3 phát triển [64].

Từ những năm 1950 của thế kỷ XX, các nhà khoa học trên thế giới đã tiến hành các nghiên cứu xử lý và sử dụng bùn đỏ [20]. Trong đó, các phương pháp khác nhau đã được thử nghiệm để tách Fe từ bùn đỏ, như các phương pháp vật lý, hóa học, thủy luyện và hỏa luyện. Các phương pháp vật lý như tách từ tính và tuyển nổi, cùng với các phương pháp hóa học và thủy luyện như ngâm axit, thường gặp phải những trở ngại, như tỷ lệ thu hồi Fe thấp và tạo ra nước thải có tính axit. Các phương pháp hỏa luyện, mặc dù có hiệu quả, nhưng lại bị hạn chế do mức tiêu thụ năng lượng cao và các vấn đề môi trường. Quá trình khử nhiệt phân sinh khối tiếp theo quá trình tách từ trong các phương pháp hỏa luyện đã nổi lên như một giải pháp thay thế đầy hứa hẹn.

Tuy nhiên, vẫn còn nhiều khoảng trống đáng kể trong việc hiểu các cơ chế chuyển đổi của khoáng chất Fe và tạp chất trong quá trình khử nhiệt phân sinh khối, động học khử đặc trưng của bùn đỏ, tối ưu hóa số lượng sinh khối và bản chất của khí nhiệt phân được tạo ra. Việc giải quyết những khoảng trống này là điều cần thiết để hiện thực hóa toàn bộ tiềm năng của quá trình khử nhiệt phân sinh khối như một giải pháp bền vững để tái sử dụng tài nguyên Fe trong bùn đỏ, nhằm giảm thiểu tác động môi trường và thúc đẩy tính bền vững [61].

Phương pháp canxi hóa-cacbonat hóa đã được phát triển để thu hồi kiềm và Al_2O_3 trong bùn đỏ từ công nghệ Bayer trong điều kiện phản ứng nhẹ. Các thí nghiệm theo mẻ đã được thực hiện để xác định ảnh hưởng của các thông số quan trọng như

nhiệt độ, lượng CaO thêm vào và áp suất riêng phần CO_2 đối với quá trình thu hồi NaOH và Al_2O_3 . Kết quả cho thấy, 95,2% NaOH và 75,0% Al_2O_3 đã được thu hồi từ bùn đỏ, với tỷ lệ khối lượng của Na_2O so với Fe_2O_3 và Al_2O_3 so với Fe_2O_3 giảm từ 0,42 và 0,89 xuống 0,02 và 0,22. Bùn đỏ sau xử lý có hàm lượng $\text{Na}_2\text{O} < 0,5\%$, có thể tái sử dụng để sản xuất vật liệu xây dựng [49].

Phương pháp thủy luyện đã được đề xuất để thu hồi Al và Fe dựa trên tái chế bùn đỏ. Trong phương pháp này, Fe^{3+} và Al^{3+} trước tiên được tách ra khỏi bùn đỏ bằng cách sử dụng H_2SO_4 làm tác nhân ngâm chiết, được tạo ra từ quá trình thiêu kết của ngành công nghiệp Fe và thép. Nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình ngâm chiết đã được Liu và cộng sự nghiên cứu (2023), trong đó hàm lượng H_2SO_4 bổ sung ảnh hưởng mạnh nhất đến tốc độ ngâm chiết Al và Fe. Các thành phần chính của cặn lọc bao gồm CaSO_4 , TiO_2 và SiO_2 có thể được tái sử dụng làm phụ gia trong vật liệu xây dựng. Sau đó, sản phẩm thu hồi Fe cuối cùng thu được thông qua quá trình đông kết tủa, tách Fe/Al và nung $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Trong sản phẩm cuối cùng, hàm lượng Fe_2O_3 đạt 82,87% và hàm lượng Fe là 58,01%, đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu thô cho quá trình sản xuất thép [65].

Năm 2023, Chen và cộng sự đã đưa ra một quy trình công nghệ mới để tách Fe dưới dạng MgFe_2O_4 và Al_2O_3 trong bùn đỏ bằng phương pháp thiêu kết từ hóa. MgO được thêm vào để chuyển Fe_2O_3 không từ tính thành MgFe_2O_4 từ tính nhằm đạt được sự phân tách vật lý các khoáng chất chứa Fe và các khoáng chất chứa Al được chuyển đổi thành khoáng chất NaAlO_2 hòa tan trong phản ứng một bước. Quy trình chiết xuất áp suất khí quyển đã được áp dụng để thu hồi Al. Để thu được sản phẩm Al có độ tinh khiết cao, silicat trong dung dịch chiết xuất đã được loại bỏ bằng cách thêm CaSO_4 hòa tan nhẹ và toàn bộ quy trình trở nên sạch và vô hại. Tính khả thi của quy trình đã được xác minh bằng phân tích nhiệt động lực học và một loạt thí nghiệm đã được thực hiện để tìm ra tỷ lệ $\text{MgO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ tối ưu, các điều kiện nung và ngâm chiết. Các đặc điểm hình thái và khoáng vật học của bùn đỏ biến tính, bùn đỏ ngâm chiết và sản phẩm tách từ đã được nghiên cứu bằng phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ tán xạ năng lượng kính hiển vi điện tử quét (SEM) (EDS). Khi quan sát thấy rằng, trong điều kiện tối ưu với $\text{MgO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$ là 14,89% để thu hồi Fe và Al với tỷ lệ thu

hồi tương ứng là 67,54% và 73,01%. Kết quả EDS cho thấy, tỷ lệ Mg/Fe thu được của sản phẩm tách từ là 0,4677-0,528, hơi khác so với tỷ lệ MgFe_2O_4 chuẩn là 0,5. Phương pháp này hứa hẹn thúc đẩy việc tái sử dụng toàn diện bùn đỏ và thu hồi Fe [62].

Với lượng bùn đỏ thải ra hàng năm trên 100 triệu tấn, lượng bùn đỏ được lưu giữ ở Trung Quốc vượt quá một tỷ tấn. Tuy nhiên, tỷ lệ tái sử dụng bùn đỏ chưa đến 10% và phần lớn còn lại được lưu trữ xung quanh các nhà máy nhôm. Điều này đang gây ra gánh nặng nghiêm trọng cho đất đai và môi trường xung quanh. Zhang và cộng sự (2025) đã đề xuất một quy trình nung kết hợp, kết hợp nung soda (Na_2CO_3) với nung từ hóa nhiệt độ trung bình, để chuyển đổi đồng bộ khoáng chất trong bùn đỏ thành magnetite (Fe_3O_4) và Al_2O_3 hòa tan, nhằm nâng cao chất lượng tinh quặng Fe và thu hồi Al. Tinh quặng Fe thu được có hàm lượng 72,52% khối lượng, nồng độ Fe tổng số đạt 63,84% khối lượng, tỷ lệ thu hồi Fe là 93,47% khối lượng và nồng độ Al là 2,53% khối lượng và sản phẩm Al thu được có nồng độ Al_2O_3 đạt 99,49% khối lượng theo các thông số quy trình tối ưu. Bốn con đường để nâng cao chất lượng quặng Fe cô đặc, làm giảm nồng độ Al trong quá trình nung kết hợp được đề xuất dựa trên kết quả phân tích động học phi đẳng nhiệt và tiến hóa pha. Những kết quả này có thể cung cấp lý thuyết hỗ trợ để thu hồi và tái sử dụng triệt để lượng Fe và Al trong bùn đỏ [66].

Việc thu hồi triệt để Fe và Al trong bùn đỏ có tầm quan trọng sống còn đối với việc sử dụng tiết kiệm tài nguyên và BVMT. Tuy nhiên, đây là một thách thức do các pha đan xen giữa Fe và Al. Phương pháp tái tạo pha tích hợp, bao gồm nung kiềm, ngâm chiết cột hai giai đoạn và phân hủy cacbonat hóa, đã được Liu và cộng sự đề xuất (2023) để thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ. Kết quả cho thấy, Al và Na đã được hợp nhất thành các chất hòa tan như natri aluminat ($\text{Na}_7\text{Al}_3\text{O}_8$, NaAlO_2 và $\text{Na}_2\text{O}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{11}$) trong quá trình nung kiềm. Cách tiếp cận này cho phép tách Al và Fe trong quá trình ngâm chiết tiếp theo. Sau khi ngâm chiết dung dịch nước/ FeCl_3 , hiệu suất loại bỏ Al đạt 84,66% và hàm lượng Fe trong bùn đỏ được làm giàu đến 55,56%. Fe có thể được tái chế dưới dạng cô đặc Fe và Al trong dung dịch ngâm chiết nồng độ 75,95 g/L và có thể được thu hồi dưới dạng $\text{Al}(\text{OH})_3$ thông qua quá trình phân hủy cacbonat hóa. Nghiên cứu này đã đưa ra giải pháp thay thế để thu hồi kim loại từ bùn đỏ, tác động tiềm tàng đến sự PTBV ngành công nghiệp Al [67].

Bùn đỏ được coi như là quặng Fe cấp thấp, với hàm lượng từ 5-20%. Li và cộng sự (2019) đã áp dụng quy trình tách bằng nung khử để thu hồi Fe trong bùn đỏ, sử dụng lò cảm ứng điện từ. Tác động của các thông số khác nhau đến tốc độ thu hồi Fe đã được nghiên cứu chi tiết. Điều kiện phản ứng khử tối ưu là 1% cacbon trong bùn đỏ ở nhiệt độ 1.450 °C, nung trong 60 phút và cường độ từ trường khoảng 0,19 T. Kết quả thực nghiệm cho thấy, hàm lượng Fe tổng và tỷ lệ thu hồi Fe lần lượt là 66,50% và 65,4%. Điều này chứng minh lò cảm ứng điện từ có tác dụng trong việc thu hồi Fe [68].

Năm 2021, Li và cộng sự tiếp tục đề xuất quy trình mới để thu hồi triệt để Fe, Al_2O_3 và TiO_2 trong bùn đỏ, bao gồm các bước: (i) tiền khử - nấu chảy, (ii) ngâm kiềm và (iii) ngâm axit. Bước tiền khử - nấu chảy được sử dụng để thu hồi Fe từ bùn, tạo ra gang với tỷ lệ thu hồi Fe khoảng 98,15%; xỉ chứa 43,17% Al_2O_3 và 15,71% TiO_2 . Sau đó, dựa trên tính toán động nhiệt học, tiến hành điều chỉnh quá trình ngâm xỉ trong kiềm và ngâm axit clohydric để từng bước thu hồi Al_2O_3 và TiO_2 tương ứng từ xỉ nấu chảy. Al và Ti được thu hồi dưới dạng dung dịch natri nhôm và perovskite với tỷ lệ thu hồi lần lượt là 85,85% và 95,53% [63].

Tiếp tục đến năm 2023, Li và cộng sự lại đề xuất quy trình tái chế xỉ tách luyện bùn đỏ bằng cách tái tạo pha khoáng. Trong đó, quá trình nung NaOH và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ của Al_2O_3 và NaAlSiO_4 đã được thực hiện. Kết quả là Al_2O_3 và SiO_2 đã được chuyển hóa thành NaAlO_2 và Ca_2SiO_4 hòa tan trong kiềm. Trong các bước tiếp theo, hơn 80% Al_2O_3 đã được hòa tan chọn lọc vào dung dịch chiết NaOH ở 95 °C; dung dịch NaAlO_2 thu được có thể sử dụng làm nguồn để chiết xuất alumin. Sau đó, sử dụng dung dịch HCl 20% để loại bỏ SiO_2 khỏi cặn, thu được dung dịch chứa SiO_2 , cặn cô đặc của TiO_2 và CaO không hòa tan. Cuối cùng, quá trình tái tạo pha khoáng này có thể tạo ra tốc độ rửa trôi kim loại cao hơn [69].

Để đạt được hiệu quả thu hồi kim loại có giá trị trong xử lý bùn đỏ, nhiệt động lực học, chuyển hóa khoáng chất và cơ chế phản ứng của quá trình khử từ hóa tăng cường kiềm đã được Qi và cộng sự nghiên cứu hệ thống (2025). Kết quả nhiệt động lực học chỉ rõ, trình tự phản ứng của ôxít Fe với áp suất riêng phần CO tăng dần như sau: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$; NaOH thể hiện khả năng phản ứng mạnh hơn Na_2CO_3 , có thể phản ứng dễ dàng hơn với các ôxít không chứa Fe của bùn đỏ. Việc

tăng nhiệt độ nung và hàm lượng NaOH đã thúc đẩy quá trình chuyển đổi $\text{Na}_{1,75}\text{Al}_{1,75}\text{Si}_{0,25}\text{O}_4$ thành $\text{Na}_{1,95}\text{Al}_{1,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_4$. Việc bổ sung NaOH và than đã dẫn đến quá trình chuyển đổi Fe_3O_4 thành $\text{NaFe}_{0,75}\text{Al}_{0,25}\text{O}_2$ và FeO, làm giảm đáng kể tính chất thu hồi Fe. Các hợp chất không từ tính của SiO_2 và CaTiO_3 có thể được tách ra bằng cách tách từ tính. Nghiên cứu đã xác định được các điều kiện tối ưu cho quá trình khử từ hóa và hiệu suất thu hồi Al_2O_3 , Na_2O của sản phẩm nung lần lượt là 81,56% và 90,97%. Hàm lượng Fe tổng số, Al_2O_3 và Na_2O trong quặng Fe cô đặc lần lượt là 55,21%, 3,87% và 0,82%, trong khi hiệu suất thu hồi và sản lượng Fe tương ứng là 87,97% và 90,37% [70].

Ở một nghiên cứu khác, các kim loại có giá trị đã được thu hồi hiệu quả từ bùn đỏ bằng phương pháp kết hợp ngâm chiết và đun sôi trong axit để tách hiệu quả các kim loại có giá trị thấp. Bùn đỏ chủ yếu chứa 10,69% Si, 12,1% Al, 15,2% Ca, 10,99% Fe và 4,37% Ti, đã được thu hồi trong 5 bước. Đầu tiên, dung dịch axit nitric được sử dụng để ngâm chiết kim loại trong nhiều giai đoạn, tạo ra dung dịch ngâm chiết có tính axit với nồng độ cao các ion Fe, Al, Ti và Ca lần lượt là 2,7 g/L, 4,7 g/L, 5,43 g/L và 1,8 g/L. Sau đó, một lượng nhỏ sucrose được thêm vào làm chất xúc tác để thu hồi Ti từ dung dịch ngâm chiết trong điều kiện thủy nhiệt, giúp thu hồi 98,6% Ti dưới dạng anatase có độ tinh khiết cao; trong khi đó Fe, Al và Ca vẫn còn trong dung dịch. Tiếp theo, Fe trong dung dịch được tách thành các sản phẩm hematit ở nhiệt độ 110 °C và thời gian phản ứng là 4 giờ. Tương tự như vậy, Al trong dung dịch được tách và kết tủa thành boehmite bằng cách đun nóng ở 260 °C trong thời gian phản ứng là 20 giờ. Cuối cùng, lượng Ca còn lại trong dung dịch được thu hồi bằng cách điều chỉnh pH. Đánh giá hiệu quả kinh tế cho thấy, phương pháp này mang lại 101,06 USD cho 01 tấn bùn đỏ được xử lý, không bao gồm chi phí nhân công [71].

Việc tách chọn lọc Fe từ bùn đỏ cho phép giải quyết vấn đề tái sử dụng giá trị tài nguyên của chất thải và tạo ra các sản phẩm có giá trị dưới dạng Fe_3O_4 chất lượng cao. Trong bối cảnh này, khả năng thu được Fe_3O_4 chất lượng cao bằng cách tương tác giữa hydroxit Fe(III) mới kết tủa của quá trình thiêu kết bùn đỏ với các ion Fe (II) trong môi trường kiềm được nghiên cứu. Các thông số tối ưu của quá trình là nhiệt độ ở 90 °C; thời gian trong 4 giờ; tỷ lệ Fe(II) với lượng hàm lượng 70%. Năng suất của

tinh quặng từ tính trong điều kiện tối ưu là 69,3% và hàm lượng Fe_3O_4 trong tinh quặng đạt 47,7% [72].

Jiale và cộng sự (2024) đã đề xuất quy trình cải tiến tách Al, Fe từ bùn đỏ bằng khử nhiệt chân không, ngâm kiềm và tách từ. Tính toán lý thuyết và kết quả thực nghiệm cho thấy, Fe_2O_3 và SiO_2 trong bùn đỏ có thể được khử để tạo ra hợp kim Fe-Si nhờ quá trình khử nhiệt chân không. Đồng thời, Na_2O được khử thành khí Na, nhờ đó có thể thu được Na_2CO_3 từ khí thải. Ngoài ra, $\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$, được tạo ra sau quá trình khử nhiệt chân không, có thể trong dung dịch kiềm để thu hồi Al_2O_3 . Hơn nữa, hợp kim Fe-Si và CaCO_3 trong xỉ ngâm kiềm có thể được tách ra nhờ quá trình tách từ để ứng dụng mang lại giá trị gia tăng cao của Fe. Trong quá trình này, tỷ lệ thu hồi Al_2O_3 đạt 95,48% và hàm lượng hợp kim Fe-Si đạt 95,01%. Hầu như không có chất thải thứ cấp nào được thải ra của quá trình, điều này có nghĩa là quy trình sạch, khả thi và hiệu quả, có thể là một phương pháp tiềm năng ứng dụng cho ngành công nghiệp xử lý bùn đỏ [64].

Quá trình khử bùn đỏ ở nhiệt độ cao khi không có và có natri borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) được Chun và cộng sự (2017) thực nghiệm để tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình thu hồi Fe sau đó, bằng phương pháp tách từ ướt. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ được phát hiện có tác dụng tăng cường quá trình thu hồi Fe, cũng như làm tăng đáng kể kích thước hạt kim loại Fe. Quá trình khử ở nhiệt độ cao với $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 4%, làm tăng hàm lượng Fe lên 90,05%, so với 80,24% khi không có $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, điều kiện nung tối ưu ở 1.300°C trong 30 phút. Thực nghiệm cho thấy, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ đã thúc đẩy quá trình khử ôxít Fe và sự phát triển của các hạt kim loại Fe, giúp cải thiện hiệu quả quá trình tách Fe và quặng trong quá trình tách từ ở bước tiếp theo [73].

Năm 2024, Huang và cộng sự đã đề xuất một phương pháp mới, kết hợp các quy trình luyện kim nhiệt và thủy luyện, để tăng hiệu quả thu hồi Fe và Al, bằng cách phá vỡ các thành phần khoáng vật trong bùn đỏ. Nghiên cứu đã đi sâu vào quá trình nung để khử và cơ chế chuyển hóa của bùn đỏ, sử dụng phân tích nhiệt động lực học để tiến hành các thí nghiệm nung. Các thực nghiệm chuyên sâu đã được tiến hành để xác định tác động của nhiệt độ và thời gian nung đến quá trình khử carbon nhiệt bùn đỏ. Kết quả cho thấy, hiệu ứng rửa trôi thuận lợi nhất của Fe và Al từ bùn đỏ đạt được sau khi nung ở 1.000 °C trong 45 phút. Hành vi của bùn đỏ nung trong quá trình rửa

trôi axit đã được khám phá tỉ mỉ. Trong quá trình nung, phần lớn khoáng vật hematit trong bùn đỏ đã bị khử thành wustite (FeO) và Fe hóa trị không, trong khi các khoáng vật chứa Al bị nóng chảy và phân hủy thành NaAlSiO_4 và $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, cùng với các chất khác. Sự hình thành các sản phẩm Fe hóa trị thấp và có mặt độc lập, đóng vai trò để đạt hiệu quả tách Fe cao. Sự xuất hiện các hợp chất chứa Ca và Al, như $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ trong sản phẩm nung tỏ ra khó tách, dẫn đến hiệu quả tách Al thấp. Quá trình tách axit cho thấy, kết quả khả quan, với hiệu quả tách tối đa Fe và Al lần lượt đạt 95,7% và 72,5%. Thành công này có thể nhờ kiểm soát được các điều kiện thử nghiệm, cho phép tạo ra các ôxít Fe mong muốn ở các hóa trị khác nhau [74].

Việc sử dụng các chất pha tạp như bùn đỏ tổng hợp vật liệu composite gốc than sinh học có thể không mang lại hiệu quả kinh tế. Qín và cộng sự đã khám phá khả năng tạo ra vật liệu composite gốc than sinh học giá rẻ từ bùn đỏ. Hai loại bùn đỏ đã được sử dụng: một loại từ công nghệ Bayer và một loại từ quy trình thiêu kết. Các kỹ thuật khác nhau (phân tích hóa học ướt, từ tính, SEM-EDS, FTIR, XPS và XRD) đã được áp dụng để mô tả vật liệu composite bùn đỏ - than sinh học tổng hợp, cùng với than sinh học nguyên chất. Các vật liệu composite này vượt trội hơn than sinh học nguyên chất về khả năng trung hòa axit, diện tích bề mặt riêng và mức độ từ hóa. Hai thí nghiệm mô phỏng trong phòng thí nghiệm đã được tiến hành để đánh giá hiệu quả cải tiến của vật liệu composite trong việc xử lý nước mỏ có tính axit và đất bị ô nhiễm nước mỏ. Nhìn chung, việc ứng dụng vật liệu composite dẫn đến tỷ lệ loại bỏ các nguyên tố vi lượng trong nước mỏ cao hơn đáng kể so với xử lý than sinh học nguyên chất. Các vật liệu tổng hợp có tác dụng tốt hơn trong việc cố định các nguyên tố vi lượng trong đất và làm suy yếu quá trình hấp thụ các nguyên tố vi lượng của các loài thực vật thử nghiệm được trồng trên đất được xử lý bằng vật liệu tổng hợp, so với đất được xử lý bằng than sinh học nguyên chất. Khi so sánh, vật liệu tổng hợp than sinh học - bùn đỏ thiêu kết có hiệu suất tốt hơn so với vật liệu tổng hợp than sinh học - bùn đỏ Bayer [75].

Bên cạnh các nghiên cứu thu hồi Fe và Al, Stopic và cộng sự (2024) đã đề xuất kết hợp 02 phương pháp khử carbon nhiệt và ngâm chiết ở áp suất cao trong nồi hấp để thu hồi Ti trong bùn đỏ. Trước tiên, bùn đỏ được khử bằng các-bon ở nhiệt độ 1.600°C trong lò hồ quang điện, với mục đích loại bỏ càng nhiều Fe càng tốt bằng tách từ. Sau

khi tách, xỉ được ngâm chiết trong nồi hấp ở các điều kiện khác nhau để thu được sản lượng Ti cao nhất có thể, hướng đến mục tiêu hình thành Ti oxysulfate và tránh hình thành silica gel. Hiệu suất chiết tách titan tối đa là 95% ở 150°C khi sử dụng axit sunfuric nồng độ 5 mol/L với áp suất oxy ở 9 bar trong 2 giờ. Điều kiện áp suất cao cho phép tránh sự hình thành silica gel trong quá trình chiết tách xỉ bằng axit sunfuric 5 mol/L, đây là một vấn đề lớn ở áp suất khí quyển. Trước đây, sự hình thành silica gel đã được ngăn chặn bằng quy trình tiêu hóa khô với axit sunfuric 12 mol/L dưới áp suất khí quyển [76].

Tóm lại, dựa trên các tính chất hóa lý đặc thù và thành phần khoáng vật còn tồn tại trong bùn đỏ, các nhà khoa học đã và đang nỗ lực nghiên cứu, phát triển và làm chủ các công nghệ xử lý, thu hồi kim loại và tái sử dụng bùn đỏ, nhưng chủ yếu các nghiên cứu mới dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm, chưa phát triển ở quy mô công nghiệp. Điều này đã giải thích tại sao tổng lượng bùn đỏ tạo ra trên thế giới được tái sử dụng đạt tỷ lệ rất thấp (khoảng 10-15%), khối lượng khổng lồ còn lại đang được chôn lấp, lưu giữ trong các hồ chứa có thiết kế đặc biệt. Nhìn chung, các phương pháp xử lý bùn đỏ đã được nghiên cứu có thể chia thành các nhóm:

- Thu hồi các nguyên tố kim loại từ bùn đỏ, tập trung vào các kim loại và ôxit kim loại (Al_2O_3 , Na_2O , Fe, Mn, Ti...), kim loại hiếm (gallium, urani, yttrium, scandium).
- Sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng (gạch không nung, đất san nền, xi măng, bê tông, gốm thủy tinh, vật liệu chống ăn mòn), làm thuốc nhuộm.
- Sử dụng bùn đỏ làm chất độn, xử lý nước (loại bỏ flo, nitrat, photpho, ion kim loại, màu, chất hữu cơ, vi sinh vật).
- Sử dụng bùn đỏ làm chất hấp phụ, làm sạch khí độc và làm chất xúc tác (xúc tác hydro hóa, khử clo, phản ứng hydrodechlorination, oxy hóa hydrocarbon).

1.4.2. Tình hình nghiên cứu tại Việt Nam

Công nghệ xử lý bùn đỏ phát sinh từ hoạt động sản xuất nhôm ở 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ được sử dụng là phương pháp thải sệt. Tuy nhiên, với đặc trưng khí hậu ở đây phân hóa thành 02 mùa rõ rệt (mùa mưa và mùa khô), lượng mưa tập trung vào mùa mưa, từ tháng 4 đến tháng 10 hàng năm và chiếm khoảng 85-90% lượng mưa cả năm [19], nên phương pháp thải sệt không phù hợp và 02 Nhà máy

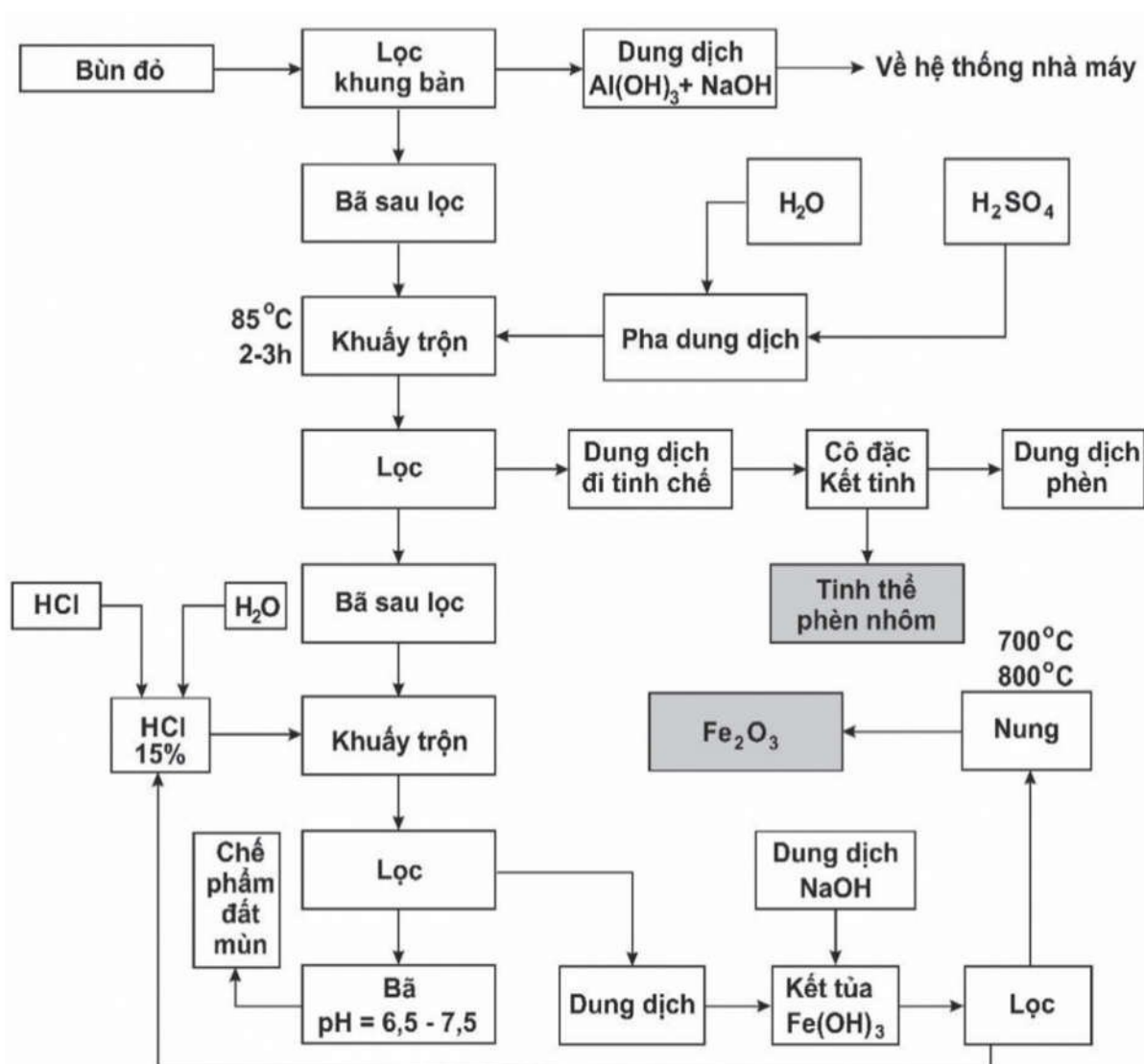
Alumin ở Lâm Đồng đã chuyển sang sử dụng công nghệ thải ướt. Với công nghệ xử lý bùn đỏ bằng phương pháp thải ướt, dung dịch bùn đỏ được bơm ra hồ lắng, nước NaOH loãng được thu hồi bằng thẩm thấu qua lớp lọc dưới đáy hồ và qua ngưỡng tràn của giếng thu nước mặt tại giữa lòng hồ. Một phần dung dịch NaOH loãng được bơm về nhà máy tái sử dụng, một phần phải xử lý trung hòa đảm bảo Quy chuẩn kỹ thuật môi trường mới được phép xả thải.

Sau thời gian hoạt động của 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ cho thấy, xử lý bùn đỏ bằng phương pháp thải ướt đã bộc lộ nhiều nhược điểm, như nhu cầu sử dụng diện tích đất để làm hồ chứa bùn đỏ rất lớn, khi lượng bùn đỏ phát sinh tích lũy ngày một lớn, trong khi chi phí đền bù và xây dựng các hồ chứa bùn đỏ thường cao, lượng NaOH loãng thu hồi bằng thẩm thấu qua lớp lọc dưới đáy hồ rất thấp, tiềm ẩn nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường xung quanh hồ bùn đỏ, chi phí hoàn thổ hồ bùn đỏ rất lớn và thời gian đóng hồ rất dài do bùn đỏ lưu lại hồ chứa có độ ẩm cao, việc khử nước làm giảm độ ẩm rất khó khăn, phức tạp và chi phí lớn.

Đến nay, đã có nhiều nhà khoa học và nhóm nghiên cứu ở Việt Nam quan tâm đến việc nghiên cứu xử lý và tái sử dụng bùn đỏ vào các mục đích khác nhau. Tuy nhiên, các nghiên cứu xử lý và ứng dụng bùn đỏ ở Việt Nam chủ yếu được triển khai ở quy mô phòng thí nghiệm, một số đã bắt đầu có thí nghiệm quy mô pilot. Có thể điểm qua một số nghiên cứu chính bao gồm:

a) Hướng nghiên cứu tận thu để tái sử dụng kim loại: Công trình nghiên cứu, triển khai quy mô pilot là sản xuất sắt xộp và thép từ bùn đỏ của Nhà máy Alumin Tân Rai do Vũ Đức Lợi, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam chủ trì thực hiện. Công trình đã thử nghiệm sử dụng 20 tấn bùn đỏ Nhà máy Alumin Tân Rai, thu được 1,8 tấn thép tại Nhà máy thép Thái Hưng, tỉnh Hải Dương cũ [7]. Kết quả của công trình đã được Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam tặng giải thưởng Trần Đại Nghĩa và Cục Sở hữu trí tuệ, Bộ Khoa học và Công nghệ cấp bằng độc quyền sáng chế, nhưng phương án công nghệ không mang lại hiệu quả kinh tế so với việc nhập nguyên liệu phôi để sản xuất thép (chi phí cao) và công nghệ sản xuất chưa khả thi nên chưa triển khai trong thực tế. Các hướng nghiên cứu khác về thu hồi để tái sử dụng kim loại quý có giá trị khác đến nay cũng chưa được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu.

Dựa vào tính chất vật lý, hóa học và cấu trúc thành phần trong bùn đỏ tại Nhà máy Alumin Nhân Cơ, Nguyễn Bá Phong và cộng sự đã thử nghiệm trong phòng thí nghiệm và đề xuất quy trình thu hồi phèn Al và Fe_2O_3 từ bùn đỏ [20]. Theo đó, để sản xuất phèn Al, nhóm tác giả đề xuất sử dụng axit H_2SO_4 để hòa tách và Fe_2O_3 tiếp tục được sản xuất bằng cách tiếp tục hòa tách sản phẩm cặn của quá trình sản xuất phèn Al bằng axit HCl . Các sản phẩm này có thể sử dụng cho việc chỉ đạo màu trong lĩnh vực pha màu của ngành công nghiệp sơn, mực in, đồ gốm và vật liệu xây dựng. Bã thải còn lại của quy trình này được đề xuất kết hợp với bã thải hữu cơ lên men để phục vụ cho sản xuất nông nghiệp. Nghiên cứu của nhóm cũng mới chỉ dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm để thăm dò.



Hình 1.8. Quy trình thí nghiệm sản xuất phèn Al, Fe_2O_3 từ bùn đỏ [8][20]

b) Hướng nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm gạch: Đến nay, ở Việt Nam đã có một số công trình nghiên cứu của các nhóm tác giả sử dụng bùn đỏ để sản xuất gạch. Trong đó, có thể kể đến công trình nghiên cứu của Lưu Đức Hải và cộng sự tiến hành nghiên cứu từ năm 2011-2013. Mục đích nghiên cứu này nhằm đánh giá tiềm năng sản xuất vật liệu xây dựng từ bùn đỏ phát sinh trong quá trình sản xuất nhôm ở Tây Nguyên [1] [3]. Công trình nghiên cứu đã triển khai thử nghiệm sử dụng 01 tấn bùn đỏ từ hồ bùn đỏ số 1 của Nhà máy Alumin Tân Rai để sản xuất thử 200 viên gạch xây dựng bằng dây chuyền sản xuất gạch đất sét nung tại Nhà gạch Tuynel Hiệp Hòa. Tỷ lệ phối liệu sử dụng để sản xuất gạch là 60% bùn đỏ, 40% phụ gia đất sét và cát và gạch được nung ở nhiệt độ 950 °C.

Kết quả thử nghiệm cường độ chịu nén và cường độ chịu uốn của sản phẩm gạch tạo ra cho thấy, gạch có chất lượng tốt và an toàn về môi trường (*Bảng 1.12*).

Bảng 1.12. Một số thông số kỹ thuật của gạch làm từ bùn đỏ nhà máy nhôm Tân Rai

Tỷ lệ phối trộn bùn đỏ/phụ gia	Ký hiệu	Độ hút ẩm (%)	Cường độ chịu uốn (Mpa)	Cường độ chịu nén (MPa)
2/1	2	22,2	2,2	5,9
16/9	5	19,5	2,8	7,7
TCVN 1451:1998 về gạch đất sét nung				
Mác 200	-	-	3,4	20,0
Mác 150	-	-	2,8	15,0
Mác 125	-	-	2,5	12,5
Mác 100	-	-	2,2	10,0
Mác 75	-	-	1,8	7,5
Mác 50	-	-	1,6	5,0

Nguồn: [1] [9]

Số liệu ở *Bảng 1.12* cho thấy, mặc dù quá trình sản xuất gạch thủ công, nhưng sản phẩm gạch sản xuất từ bùn đỏ có cường độ chịu nén và cường độ chịu uốn cao hơn so với gạch đất sét nung Mác 75 và Mác 50. Kết quả phân tích dung dịch chiết từ gạch ngâm trong môi trường nước pH = 5 trong thời gian 18 - 56 giờ đều cho số liệu về lượng

kim loại hòa tan ở mức rất thấp, nhỏ hơn nhiều Tiêu chuẩn QCVN 07:2009/BTNMT về ngưỡng chất thải nguy hại. Hiệu quả kinh tế của phương án sản xuất gạch theo tính toán khá cao, kể cả khi không có sự hỗ trợ từ kinh phí xử lý chất thải bùn đỏ. Tuy nhiên, chưa có sự hỗ trợ kinh phí triển khai pilot để nâng cao chất lượng sản phẩm và thăm dò thị trường sản phẩm.

Nhóm tác giả Hoàng Minh Đức và cộng sự ở Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng và Viện Vật liệu Xây dựng đã thử nghiệm chế tạo gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ bằng phương pháp ép bán khô hoặc đun dẻo, gia công nhiệt bằng chưng áp [21]. Kết quả nghiên cứu chỉ ra, cường độ chịu nén của gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ và bùn đỏ - tro bay đáp ứng yêu cầu như gạch đất sét nung (TCVN 1451:1998, TCVN 1450:2009) và gạch bê tông (TCVN 6477:2016). Hệ số hóa mềm của gạch geopolimer sau khi gia công chưng áp đạt trên 0,82 (hệ số hóa mềm > 0,75-0,80, vật liệu được coi là bền nước [77]); giá trị pH của gạch nhỏ hơn 9,5. Gạch không nung geopolimer sản xuất từ bùn đỏ có cường độ ổn định, ít tiết kiệm ra môi trường, khả năng bám dính tốt với vữa xây thông thường. Gạch không nung geopolimer thân thiện với môi trường, có thể sử dụng làm khối xây cho các công trình xây dựng [21].

c) Hướng nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm vật liệu nền đường: Nguyễn Văn Chánh và tập thể tác giả thuộc Trường Đại học Bách khoa TP. HCM đã phối hợp với Trường Đại học Kumamoto (Nhật Bản) và một số cơ quan quản lý giao thông triển khai đề tài “Nghiên cứu vật liệu tổng hợp từ bôxít và phế liệu tro bay, bùn đỏ để xây dựng đường vùng cao nguyên tỉnh Lâm Đồng” [22]. Tuy các kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm khá đầy đủ, nhưng chưa có kết quả công bố và đánh giá về triển khai thực tế.

d) Hướng nghiên cứu sử dụng bã thải sinh học và than bùn để trung hòa bùn đỏ thành đất trồng tại Nhà máy Alumin Tân Rai: Hướng này được các nhóm nhà khoa học thuộc Trường Đại học Đà Lạt và Sở Khoa học và Công nghệ tỉnh Lâm Đồng tiến hành. Kết quả đang trong giai đoạn thử nghiệm quy mô nhỏ, chưa có công bố số liệu triển khai. Mặt khác, với khối lượng bùn đỏ hằng năm của 02 Nhà máy Alumin hiện nay ở Lâm Đồng vào khoảng 1,3 triệu tấn. Như vậy, việc tìm kiếm đủ lượng than bùn đủ lớn để sử dụng là cần thiết, điều này không khả thi.

đ) Hướng nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trong kiểm soát ô nhiễm: Đến nay, đã có các nhiệm vụ khoa học và công nghệ ở các cấp khác nhau được triển khai nhằm nghiên

cứ thử nghiệm sử dụng bùn đỏ để chế tạo các chất hấp thụ kim loại nặng (Pb, Cu, Zn, As,...) trong nước thải; chế tạo bùn đỏ hoạt tính để xử lý một số khí độc hại vô cơ và hữu cơ. Tuy nhiên, các nghiên cứu này đang dừng lại ở quy mô chế tạo thử nghiệm vật liệu nhưng chưa triển khai quy mô pilot.

Đứng trước nhu cầu cấp bách của việc xử lý bùn đỏ với khối lượng rất lớn, tiềm ẩn nguy cơ gây ô nhiễm môi trường rất cao, các nhà khoa học của Việt Nam đã có nhiều cố gắng để triển khai nhiều hướng nghiên cứu khác nhau. Tuy nhiên, trừ nghiên cứu sản xuất sắt xộp từ bùn đỏ được triển khai ở quy mô pilot, nhưng chưa thành công về kinh tế và công nghệ; các nghiên cứu khác chưa có điều kiện triển khai pilot để đánh giá đúng tính khả thi về kinh tế và phù hợp về công nghệ. Việc lựa chọn một giải pháp công nghệ xử lý theo hướng thu hồi các kim loại có giá trị, tận dụng bùn đỏ ở quy mô lớn, nhằm tạo ra các sản phẩm có giá trị, đáp ứng nhu cầu thị trường đang đặt ra đối với các cơ quan quản lý và trực tiếp là 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ. Điều này cũng cần có những cơ chế, chính sách và đầu tư nguồn lực đủ lớn để đi đến tận cùng của vấn đề nhằm hướng tới phát triển hoạt động sản xuất Al_2O_3 và ngành công nghiệp Al tiềm năng của Đất nước theo hướng kinh tế tuần hoàn và BVMT hiệu quả.

1.4.3. Xu hướng nghiên cứu tái sử dụng bùn đỏ trong thời gian gần đây

Giai đoạn 2021-2025 đã xuất hiện một sự chuyển dịch mô hình tư duy mạnh mẽ trong cộng đồng khoa học quốc tế, từ quan điểm xem bùn đỏ là "chất thải cần xử lý" (waste disposal) sang coi đây là một "nguồn tài nguyên thứ cấp" (secondary resource) hay một dạng "mỏ trong đô thị" (urban mining)[137]. Cách tiếp cận này hoàn toàn phù hợp với các nguyên tắc của kinh tế tuần hoàn và mục tiêu không rác thải (zero-waste), nhằm tận dụng tối đa giá trị vật chất chứa trong bùn đỏ.

Sự thay đổi trong nhận thức này đã thúc đẩy các nghiên cứu theo các hướng công nghệ ngày càng tinh vi và hiệu quả, có thể phân thành ba nhóm chính:

✓ *Công nghệ hỏa luyện (Pyrometallurgy)*: Các nghiên cứu tập trung vào việc cải tiến các quy trình nhiệt độ cao để nâng cao hiệu suất năng lượng, giảm phát thải khí nhà kính (đặc biệt là CO), và tạo ra các sản phẩm kim loại (chủ yếu là sắt) có độ tinh khiết cao hơn, đồng thời biến đổi phần xỉ còn lại thành dạng tro, an toàn.

✓ *Công nghệ thủy luyện (Hydrometallurgy)*: Xu hướng chủ đạo là phát triển các quy trình "xanh hơn", tăng cường tính chọn lọc trong việc hòa tách và thu hồi kim

loại, giảm thiểu tiêu thụ hóa chất, và hướng tới việc sử dụng các dung môi thân thiện với môi trường.

✓ *Quy trình Tích hợp (Integrated Processes)*: Đây là xu hướng nổi bật, kết hợp các ưu điểm của cả hỏa luyện và thủy luyện để đạt được hiệu quả tổng thể tối ưu, cho phép thu hồi đồng thời nhiều kim loại có giá trị và xử lý triệt để các thành phần còn lại.

Các nghiên cứu trong giai đoạn này có sự chuyển dịch từ mục tiêu thu hồi một sản phẩm đơn lẻ (ví dụ: chỉ thu hồi sắt) sang mục tiêu tái sử dụng toàn diện (comprehensive valorization) và không rác thải (zero-waste). Một công nghệ ngày nay được đánh giá là tiên tiến không chỉ dựa trên hiệu suất thu hồi một kim loại chính, mà còn dựa trên khả năng tạo ra các dòng giá trị từ tất cả các thành phần chủ yếu (sắt, nhôm, titan, các nguyên tố đất hiếm) và biến đổi phần bã thải cuối cùng thành một sản phẩm có ích, an toàn (ví dụ: vật liệu xây dựng).⁴ Tiêu chí này đặt ra một chuẩn mực rất cao về tính khả thi kỹ thuật và kinh tế cho các công nghệ xử lý bùn đỏ hiện đại.

1.5. GIỚI THIỆU CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI VÀ TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG

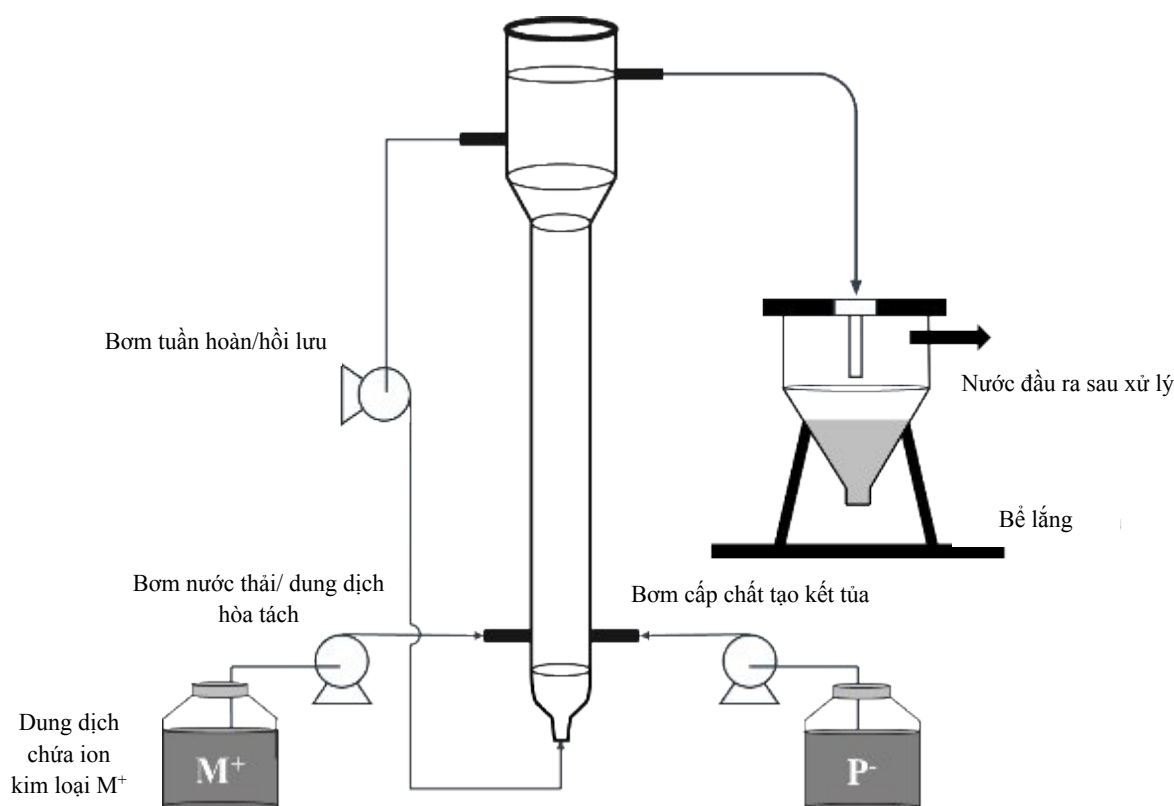
1.5.1. Giới thiệu nguyên lý công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi

Công nghệ FBHC là công nghệ mới, được Lê Văn Giang và cộng sự nghiên cứu và phát triển từ công nghệ kết tinh tạo hạt tầng sôi (FBC) thông thường [78]. Bản chất của công nghệ FBHC là dựa trên quá trình kết tinh tăng cường trong điều kiện dòng nước thải được tuần hoàn liên tục trong tháp phản ứng [79]. Công nghệ này sử dụng các hạt Si hoặc thủy tinh làm giá thể tạo mầm nhằm thúc đẩy quá trình kết tinh và tạo hạt. Từ đó, hoàn toàn có thể thu hồi được các ion kim loại, ion vô cơ hoặc một số gốc muối (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ...) trong nước thải. Như vậy, nếu các chất ô nhiễm hay các nguyên tố cần thu hồi tồn tại trong bùn đỏ hoặc chất thải rắn ở các dạng khác nhau, hoàn toàn có thể tiến hành bước phá hủy, hòa tách các kim loại dưới dạng ion bằng các axit trước khi tiến hành thu hồi bằng công nghệ FBHC.

Dòng nước thải được phân phối đi từ dưới lên trên trong cột phản ứng bằng hệ thống bơm, tiếp tục đi ra ngoài bể phản ứng thông qua hệ thống ống dẫn quay trở lại đáy bể phản ứng để tiếp tục chu trình, tạo ra một mạch nước tuần hoàn và được kiểm soát chặt chẽ các thông số kỹ thuật (pH, vận tốc dòng chảy, tỷ lệ mol của ion cần thu

hồi với chất được bổ sung...) để điều chỉnh độ bão hòa. Trong cột phản ứng FBHC, một vùng kết tinh tăng cường dưới dạng hạt luôn được duy trì. Trong trạng thái hóa lỏng, các hạt tinh thể phát triển kết dính tăng cường nhờ sự va đập mạnh với dòng nước thải tuần hoàn đi lên liên tục từ dưới bể phản ứng. Bằng các kỹ thuật kiểm soát chặt chẽ điều kiện kết tinh thuận lợi và nhờ vào việc bổ sung chất xúc tác cùng với điều chỉnh vận tốc dòng nước thải tuần hoàn, cung cấp độ bão hòa thích hợp cho quá trình hình thành tinh thể kết tinh.

Khi các hạt kết tinh đạt được kích thước đủ lớn (đường kính từ 1 - 2 mm), tương ứng với trọng lượng lớn nhất trong dòng tuần hoàn, sẽ lắng xuống nhờ trọng lực, tập trung ở dưới đáy của tháp phản ứng và được thu hồi để tái sử dụng hoặc thải bỏ. Nước thải sạch (sau khi thu hồi các chất ô nhiễm) bảo đảm quy chuẩn kỹ thuật môi trường và được xả thải. Hàm lượng nước trong các hạt tinh thể kết tinh thu được rất thấp, dễ dàng tách pha rắn và pha lỏng của hệ thống xử lý nước thải[80], nên các hạt này có độ tinh khiết và chất lượng cao, hoàn toàn đáp ứng yêu cầu để tái sử dụng cho các quy trình sản xuất khác.



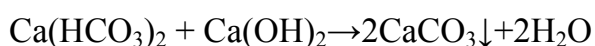
Hình 1.9. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của một tháp phản ứng kết tinh tăng sôi

a) Cơ chế hóa học của công nghệ FBHC:

- Phản ứng kết tủa:

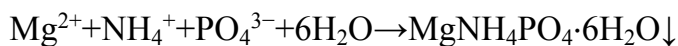
FBHC có thể được áp dụng cho nhiều quá trình hóa học khác nhau bằng cách điều chỉnh các hóa chất phản ứng, gồm có:

+ *Làm mềm nước (Water softening)*: Công nghệ này được sử dụng để loại bỏ độ cứng tạm thời gây ra bởi các ion Ca^{2+} . Bằng cách thêm vôi tôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hoặc Na_2CO_3 , các ion canxi bicarbonate hòa tan được chuyển thành kết tủa calci cacbonat (CaCO_3) không tan trên bề mặt các hạt mầm:



Phản ứng này dịch chuyển cân bằng hóa học, làm giảm nồng độ ion Ca trong dung dịch.

+ *Thu hồi dinh dưỡng (Nutrient recovery)*: FBHC là một phương pháp hiệu quả để thu hồi photphat và amoni từ nước thải, tạo ra tinh thể struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), một loại phân bón khoáng nhả chậm có giá trị [79]. Phản ứng này được thực hiện bằng cách điều chỉnh pH và thêm magie clorua (MgCl_2):



Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các tháp phản ứng tầng sôi có thể thu hồi tới 80-95% photphat, cao hơn so với các lò phản ứng khuấy trộn liên tục (CSTR);

+ *Thu hồi kim loại nặng*: Công nghệ này cũng được ứng dụng để loại bỏ các ion kim loại nặng (như Pb, Cu, Zn) bằng cách kết tủa chúng thành các hợp chất muối không tan trên bề mặt hạt mầm [3, 19]. Trong nước thải chứa ion kim loại như Fe^{3+} và Al^{3+} , khi được điều chỉnh pH bằng cách đưa vào NaOH, xảy ra các phản ứng kết tủa tạo hydroxit kim loại kém tan:



Các phản ứng này xảy ra mạnh mẽ trong các khoảng pH khác nhau, đặc trưng cho từng kim loại, ví dụ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa tối ưu tại pH từ 3,5 - 4,5 và $\text{Al}(\text{OH})_3$ kết tủa tối ưu tại pH từ 8,5 - 10.

+ *Cơ chế tạo mầm kết tinh trong FBHC*: Trong công nghệ FBHC, quá trình kết tinh có vai trò quan trọng trong giai đoạn ban đầu. Khi dung dịch đạt trạng thái bão hòa hoặc quá bão hòa nhẹ, các ion kim loại sẽ tạo thành mầm kết tinh nhỏ ngay trong dung dịch. Tuy nhiên, nếu điều kiện quá bão hòa vượt ngưỡng, kết tủa dạng keo sẽ hình thành, gây lắng cặn không kiểm soát được. Do đó, trong công nghệ FBHC, thực hiện việc điều chỉnh tốc độ gia tăng giá trị pH và lượng NaOH đưa vào để đưa dung dịch đến ngưỡng quá bão hòa hẹp, tạo điều kiện cho kết tinh có kiểm soát và tránh kết tủa hàng loạt không mong muốn.

+ *Các giai đoạn hóa học của quá trình kết tinh*: Quá trình kết tinh trong công nghệ FBHC nói chung diễn ra qua hai giai đoạn chính, được kiểm soát chặt chẽ để tối đa hóa hiệu quả. Giai đoạn đầu tiên là tạo mầm, hay còn gọi là quá trình hình thành hạt nhân tinh thể ban đầu. Trong công nghệ FBHC, các mầm tinh thể không hình thành tự phát trong dung dịch mà được tạo ra trên bề mặt của các hạt rắn đã được đưa vào từ trước, ví dụ như Si. Quá trình này được gọi là tạo mầm dị thể (heterogeneous nucleation). Tuy nhiên, đối với công nghệ FBHC, các hạt mầm được để tự kinh tinh từ chính hợp chất tạo ra trong quá trình phản ứng. Sau đó hợp chất này được sử dụng như những hạt mầm để tiếp tục đưa vào quá trình nhằm thúc đẩy quá trình kết tinh, tạo ra các hạt đồng nhất.

Bằng cách sử dụng các hạt mầm này, công nghệ FBHC có thể kiểm soát số lượng và vị trí của mầm tinh thể, tránh được sự hình thành bùn kết tủa tự phát (sản phẩm của quá trình tạo mầm đồng thể xảy ra khi độ siêu bão hòa quá cao). Việc kiểm soát sẽ đảm bảo các chất hòa tan sẽ bám dính và kết tủa trên các hạt mầm một cách có trật tự, thay vì tạo ra các hạt mịn không mong muốn.

+ *Sự phát triển của tinh thể*: Sau khi mầm tinh thể được hình thành trên bề mặt hạt nền, giai đoạn tiếp theo là sự phát triển của tinh thể (crystal growth). Trong giai đoạn này, các ion chất tan từ dung dịch siêu bão hòa sẽ tiếp tục hấp phụ và tích hợp vào cấu trúc tinh thể. Sự phát triển của tinh thể phụ thuộc vào nhiều yếu tố hóa lý như nồng độ chất tan, nhiệt độ và tốc độ khuấy trộn.

Trong tháp phản ứng tầng sôi, sự phát triển của tinh thể được tăng cường dựa vào môi trường động học tối ưu. Các hạt tinh thể lơ lửng liên tục trong dung dịch, đảm bảo

mỗi hạt được tiếp xúc đồng đều với dung dịch siêu bão hòa. Sự tiếp xúc liên tục giữa pha rắn và pha lỏng này sẽ làm cho các hạt tinh thể kết tinh lớn dần lên.

- Các yếu tố động lực học hướng tới quá trình:

Hiệu suất của việc vận hành công nghệ FBHC phụ thuộc vào sự kiểm soát chính xác các thông số điều kiện gồm có:

+ *Độ siêu bão hòa và tốc độ kết tinh*: Độ siêu bão hòa là động lực chính của quá trình kết tinh. Tuy nhiên, nếu nồng độ này quá cao có thể dẫn đến sự hình thành bùn không mong muốn do tạo mầm tự phát.

+ *pH của dung dịch*: pH đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát độ siêu bão hòa và tốc độ phản ứng, đặc biệt trong các quá trình kết tủa, ví dụ canxi cacbonat và struvite.

+ *Vận tốc dòng chảy (Upflow velocity)*: Tốc độ dòng chảy của chất lỏng phải được duy trì trong một phạm vi hẹp để đảm bảo tầng sôi ổn định. Vận tốc quá thấp có thể làm các hạt lắng xuống và gây tắc nghẽn, trong khi vận tốc quá cao có thể cuốn trôi các hạt mịn, làm giảm hiệu suất thu hồi.

- Thiết kế và cấu tạo của tháp phản ứng FBHC:

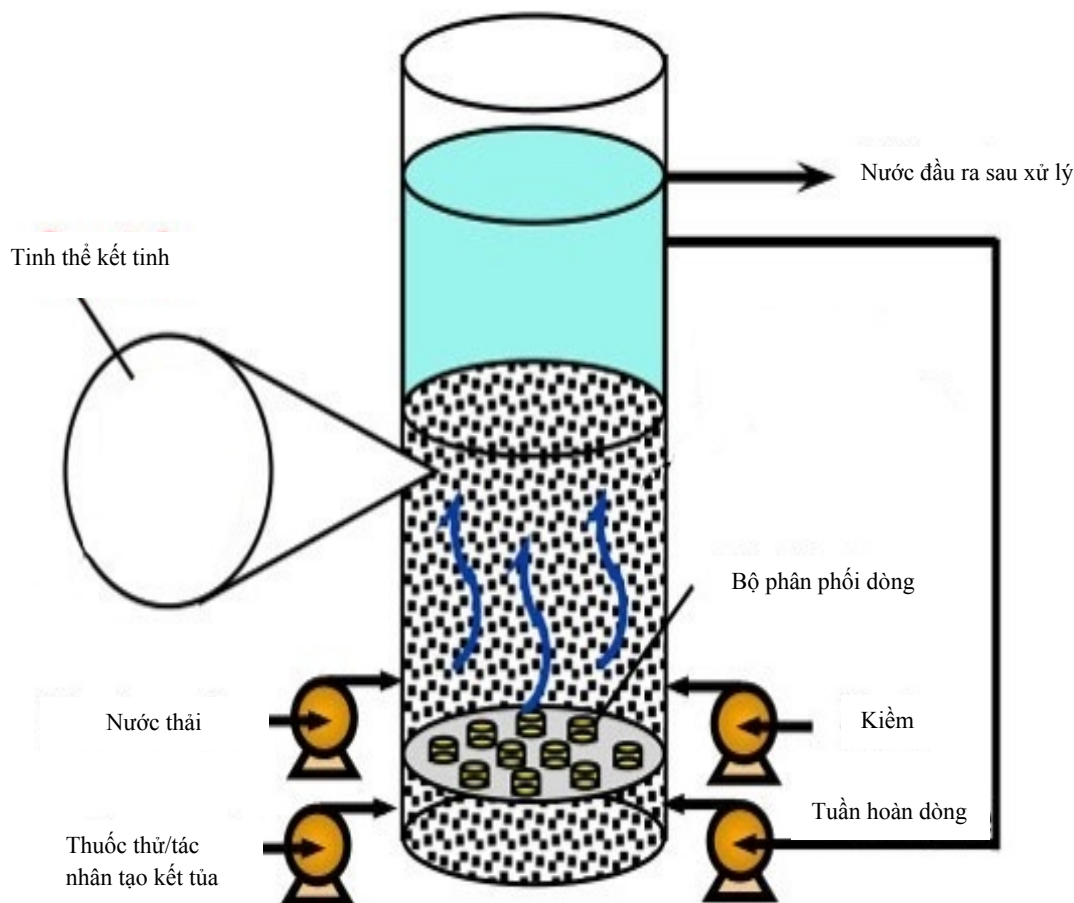
Tháp phản ứng FBHC điển hình thường có thiết kế hình trụ, với một phần đáy hình nón hoặc thon nhỏ. Thiết kế này giúp tăng vận tốc chất lỏng ở đáy, đảm bảo các hạt tinh thể lớn hơn vẫn được duy trì ở trạng thái lơ lửng. Các thành phần chính bao gồm:

+ *Thân tháp phản ứng*: Cấu trúc chính nơi quá trình kết tinh diễn ra.

+ *Bộ phân phối (Distributor Plate)*: Nằm ở đáy, có nhiệm vụ phân phối dòng chất lỏng đi lên một cách đồng đều.

+ *Hệ thống cấp liệu và hóa chất*: bơm dung dịch nước thải cần xử lý và các hóa chất phản ứng để tạo độ siêu bão hòa thích hợp.

+ *Hệ thống thu hồi sản phẩm*: được đặt ở thân tháp để thu hồi các hạt tinh thể đã lớn đến kích thước mong muốn (thường 1-2 mm).



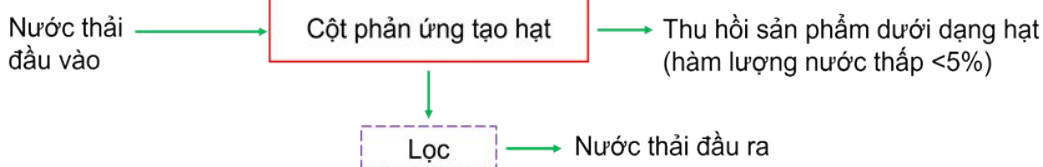
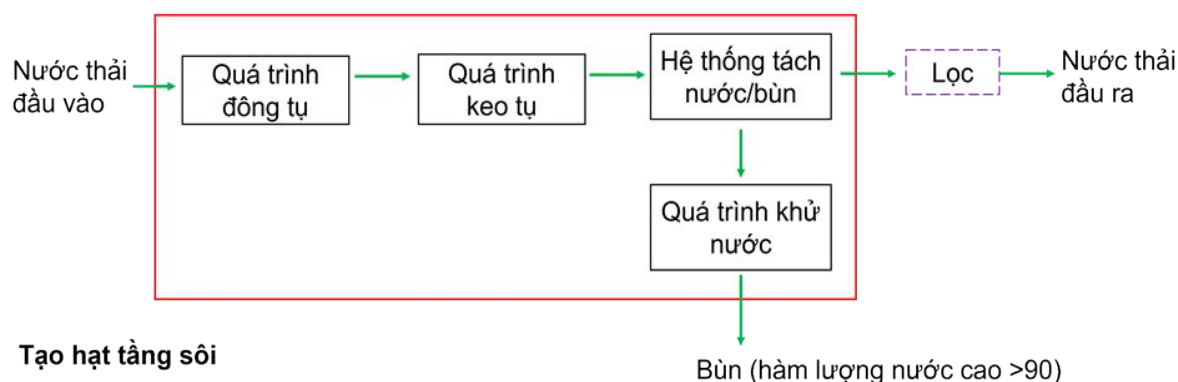
Hình 1.10. Cấu tạo của tháp phản ứng FBHC

1.5.2. Khả năng ứng dụng công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi để thu hồi tài nguyên từ chất thải

Công nghệ FBHC có nhiều ưu điểm vượt trội so với các công nghệ xử lý nước thải hóa lý thông thường, trong đó ưu điểm lớn nhất là không tạo ra các chất ô nhiễm thứ cấp trong suốt quá trình xử lý (bùn thải) và thu hồi hầu hết các kim loại (Fe, Al, Cu, Ni, Zn...), các ion vô cơ hay gốc muối trong nước thải để tái sử dụng. Ưu điểm lớn thứ hai là nhờ vào quá trình kết tinh tăng cường của dòng nước thải tuần hoàn, nên các bước keo tụ, kết tủa và lắng của công nghệ xử lý hóa lý thông thường đang được áp dụng phổ biến hiện nay đều không cần thiết, trở nên thừa, vì vậy, công nghệ FBHC giúp giảm đáng kể chi phí và diện tích xây dựng công trình cũng như thời gian xử lý nước thải (Hình 1.11). Trong quá trình vận hành hệ thống xử lý nước thải, công nghệ FBHC giúp giảm chi phí do giảm hoặc hạn chế sử dụng hóa chất đầu vào. Đặc biệt, vì không tạo ra chất thải thứ cấp, nên không phải phát sinh thêm chi phí để đầu tư xử lý các chất thải thứ cấp này.

Công nghệ FBHC đang nổi lên như một giải pháp công nghệ mới, tiên tiến và hiện đại đầy hứa hẹn và giúp khắc phục các nhược điểm của các công nghệ xử lý nước thải bằng phương pháp hóa lý thông thường. Với định hướng thúc đẩy phát triển nền kinh tế tuần hoàn, kinh tế xanh và kinh tế ít phát thải, công nghệ FBHC giúp cung cấp giải pháp công nghệ mang ý nghĩa to lớn cả về giá trị khoa học và đóng góp vào thực tiễn sản xuất, nhất là đối với những ngành sản xuất phát sinh nước thải có nồng độ chất ô nhiễm cao (đậm đặc). FBHC hứa hẹn là công nghệ mới, thúc đẩy phát triển ngành công nghiệp môi trường xanh khi có tiềm năng lớn để thu hồi giá trị tài nguyên của chất thải đang bị lãng phí hiện nay.

Kết tủa hóa học



Hình 1.11. So sánh công nghệ kết tủa hóa học truyền thống và công nghệ FBHC

Trong những năm qua, Nhóm nghiên cứu mạnh về “*Thu hồi tài nguyên và Tái tạo năng lượng bền vững*” của Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội đã đầu tư nghiên cứu và phát triển để làm chủ công nghệ FBHC, nhằm ứng dụng vào xử lý môi trường theo hướng thu hồi và tái sử dụng các chất ô nhiễm trong nước thải dưới dạng hạt kết tinh đồng thể. Công nghệ này giúp tăng cường tuần hoàn, tái sử dụng nước thải cho các chu trình sản xuất khác nhau, mang lại ý nghĩa to lớn đối với những ngành, lĩnh vực hay doanh nghiệp có nhu cầu sử dụng nhiều nước cho quá trình sản xuất.

Với công nghệ FBHC đã được phát triển này, Nhóm nghiên cứu mạnh của Viện Tài Nguyên và Môi trường đã thành công xử lý theo hướng thu hồi các chất có giá trị trong nước thải dưới dạng hạt kết tinh đồng thể, như $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [3], $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [10][82], $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11][78], $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [12][83], BaHPO_4 [84], MgHPO_4 [84], $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ [13], $\text{Cu}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ [86], $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Ba}(\text{B}(\text{OH})_3\text{OOH})_2$ [87], $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [88], CaCO_3 [89], FeOOH [90], $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoO}(\text{OH})$ [91] [125], BaCO_3 [92], $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiO}(\text{OH}) \cdot x\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{BaB}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$ [92], $\text{Ca}(\text{B}(\text{OH})_3\text{OOH})_2$ [93], $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [29], $\text{SrHPO}_4/\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ [14][84]. Các sản phẩm kết tinh được thu hồi này, hoàn toàn có thể tái sử dụng làm nguyên liệu cho các quy trình sản xuất khác nhau của các ngành công nghiệp.

Nhờ vào nhiều ưu điểm vượt trội của công nghệ FBHC so với các công nghệ xử lý nước thải thông thường hiện nay, nên công nghệ này được đánh giá có tiềm năng lớn và tính ưu việt ứng dụng vào xử lý:

- Nước thải chứa các thành phần dinh dưỡng (N, P, K) để thu hồi và tái sử dụng làm phân bón khoáng nhả chậm (struvite) [94] [95], như nước thải chăn nuôi, nước rỉ rác, nước thải ngành sản xuất phân bón, ngành công nghiệp sản xuất phốt pho, công nghiệp lên men, công nghiệp chế biến thực phẩm...

- Nước thải chứa các kim loại (Fe, Al, Cu, Ni, Zn,...) [95] [96] [97] như nước thải ngành công nghiệp bán dẫn, công nghiệp điện tử, công nghiệp in bản mạch, công nghiệp xi mạ, công nghiệp dây và cáp điện, công nghiệp sản xuất thép, công nghiệp xử lý bề mặt, công nghiệp khai khoáng và chế biến khoáng sản...

- Làm mềm nước cho các ngành công nghiệp.

- Xử lý nước cấp nhiễm kim loại nặng và các gốc dinh dưỡng.

1.5.3. Lý do lựa chọn nghiên cứu áp dụng công nghệ FBHC

Việc lựa chọn công nghệ FBHC cho việc nghiên cứu trong Luận án nhằm giải quyết triệt để các hạn chế của những phương pháp truyền thống và khai thác tối đa tiềm năng tài nguyên từ bùn đỏ đặc thù của Việt Nam. Bùn đỏ từ hai nhà máy Nhân Cơ và Tân Rai có hàm lượng sắt ($\text{Fe}_2\text{O}_3 > 46\%$) và nhôm ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 17\text{-}20\%$) rất cao,

biến nó thành một nguồn quặng thứ cấp tiềm năng. Tuy vậy, tính kiềm mạnh ($\text{pH} \approx 11-13$) và kích thước hạt siêu mịn của nó gây ra thách thức lớn cho các công nghệ thông thường[132]. Công nghệ FBHC được lựa chọn dựa trên những ưu thế so sánh với các phương pháp truyền thống khác gồm có:

- *Hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm vượt trội*: công nghệ FBHC đạt hiệu suất thu hồi gần như tuyệt đối ($>99\%$) trong thời gian lưu thủy lực ngắn (< 30 phút). Sản phẩm thu được là các hạt tinh thể $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và bayerit $\text{Al}(\text{OH})_3$ đậm đặc, có độ tinh khiết cao, dễ dàng tách lọc và có giá trị thương mại, thay vì dạng bùn vô định hình, nhão nhoét của phương pháp kết tủa hóa học.[132]

- *Loại bỏ vấn đề bùn thải thứ cấp trong quá trình xử lý*: khác biệt của FBHC là không tạo ra bùn thải thứ cấp khó xử lý. Quá trình này chuyển hóa các ion kim loại hòa tan trực tiếp thành sản phẩm rắn có giá trị, giảm chi phí cho việc khử nước, vận chuyển và chôn lấp bùn vốn là gánh nặng lớn nhất của phương pháp kết tủa truyền thống[86].

- *Tăng cường hiệu quả quy trình và giảm chi phí đầu tư*: thời gian phản ứng cực nhanh giúp giảm đáng kể thể tích lò phản ứng cần thiết so với các hệ thống kết tủa/lắng thông thường vốn cần hàng giờ đồng hồ, từ đó giảm chi phí đầu tư xây dựng và diện tích nhà máy [86].

- *Tính bền vững và phù hợp với kinh tế tuần hoàn*: FBHC là một quy trình sạch, tiêu thụ năng lượng thấp do vận hành ở nhiệt độ thường và nước thải sau xử lý đạt quy chuẩn xả thải. Bằng cách biến một dòng thải nguy hại thành tài nguyên, công nghệ này hoàn toàn phù hợp với định hướng kinh tế tuần hoàn, giúp ngành công nghiệp nhôm phát triển bền vững.

Các phương pháp thay thế đều bộc lộ một số nhược điểm khó khắc phục trong bối cảnh của Việt Nam. Quá trình hòa luyện/khử luyện đòi hỏi mức tiêu thụ năng lượng lớn (nhiệt độ $>1300^\circ\text{C}$) và phát thải khí nhà kính[45]. Phương pháp hòa tách axit trực tiếp tiêu tốn lượng axit lớn để trung hòa kiềm.

Bảng 1. 13. Bảng so sánh khả năng thu hồi kim loại trong bùn đo của một số công nghệ

TT	Công nghệ	Kim loại thu hồi	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ tinh khiết/Hàm lượng sản phẩm (%)	Ưu điểm chính	Hạn chế/Thách thức	Tài liệu tham khảo
I	Hỏa luyện						
	Nung hoàn nguyên từ hóa (+ Tầng sôi)	Fe	91.5-3.75	Tinh quặng Fe: 55.84	Hiệu suất cao, có thể dùng lò tầng sôi để tăng tốc độ	Cần chất khử (CO, than), tạo ra khí thải	[133]
	Luyện khử hoàn nguyên (+ Hydro)	Fe	> 98	Gang: > 99.5	Hiệu suất thu hồi sắt rất cao, sản phẩm tinh khiết, có thể dùng H ₂ để giảm phát thải CO ₂	Tiêu thụ năng lượng rất lớn (nhiệt độ > 1400°C)	[134]
	Gia nhiệt Joule tức thời (FJH-Cl ₂)	Fe, Al	Fe: > 96 (loại bỏ) Al: ~99 (giữ lại)	Bã rắn giàu corundum	Tốc độ cực nhanh (< 1 phút), chọn lọc cao, tiêu thụ năng lượng thấp	Công nghệ mới, cần clo hóa, thách thức khi nâng cấp quy mô	[135]
II	Thủy luyện						
	Hòa tách axit + Kết tủa phân đoạn	Fe, Al	Fe:~98 Al: ~97	Fe ₂ O ₃ : 82.87	Quy trình đơn giản, chi phí hóa chất thấp	Tạo ra lượng lớn nước thải axit/mặn, sản phẩm dạng bùn khó lọc	[136]

TT	Công nghệ	Kim loại thu hồi	Hiệu suất thu hồi (%)	Độ tinh khiết/Hàm lượng sản phẩm (%)	Ưu điểm chính	Hạn chế/Thách thức	Tài liệu tham khảo
	Dung môi Eutectic sâu (DES)	Kim loại nói chung	-	-	"Dung môi xanh", độ tinh thấp, có khả năng tái sử dụng	Còn ở giai đoạn nghiên cứu cơ bản, chi phí dung môi, động học chậm	[139]
	Thủy luyện sinh học (Bioleaching)	Al, Mg, Mn, REEs	Al:~17 Mg:~42 Mn:~47	-	Thân thiện môi trường, chi phí vận hành thấp	Hiệu suất thấp đối với kim loại chính, động học rất chậm	[140]
III	Quy trình Tích hợp						
	Nung kiềm + Hòa tách 2 giai đoạn	Fe, Al	Al: 84.66 (loại bỏ)	Bã rắn giàu Fe: 55.56	Hiệu suất tách Al tốt, làm giàu Fe hiệu quả	Quy trình nhiều bước phức tạp, tiêu thụ hóa chất	[141]
	Khử bằng H ₂ + Hòa tách xỉ	Fe, Al, Ti	Fe: ~99.9 Al: 93.2 Ti: 84.6	Gang: > 99	Hiệu suất thu hồi rất cao cho nhiều kim loại, giảm phát thải CO ₂	Rất phức tạp, tiêu thụ năng lượng cao	[142]

Tiểu kết Chương 1

Bùn đỏ là chất thải rắn nguy hại, phát sinh trong quá trình sản xuất Al_2O_3 từ quặng bôxít bằng công nghệ Bayer, đặc trưng bởi tính kiềm cao và chứa nhiều ôxít của kim loại (Fe, Al, Si, Ti) và NaOH dư. Trên toàn cầu, sản lượng Al_2O_3 tăng mạnh đã kéo theo lượng bùn đỏ phát sinh lớn hàng năm, đạt khoảng 177,25 triệu tấn năm 2023, trong khi tỷ lệ tái sử dụng còn thấp (khoảng 10-15%). Phần lớn bùn đỏ được lưu giữ trong các hồ chứa chuyên dụng, gây tổn diện tích đất, chi phí cao và tiềm ẩn nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường, dẫn chứng qua sự cố vỡ đập tại Nhà máy Alumin Ajka (Hungary, 2010). Tại Việt Nam, trữ lượng bôxít lớn thứ hai thế giới, 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ sử dụng công nghệ Bayer, đang hoạt động vượt công suất thiết kế, hệ số phát thải bùn đỏ khoảng 1,0 - 1,5 tấn cho mỗi tấn Al_2O_3 . Bùn đỏ của 02 Nhà máy này giàu Fe (46% Fe_2O_3) và Al (17-20% Al_2O_3), phong phóng xạ thấp, nhưng có tính kiềm mạnh (pH: 11-13), khó đông cứng, tiềm ẩn rủi ro cao cho môi trường và sức khỏe con người. Phương pháp truyền thống (thải ứớt, lưu giữ trong hồ chứa) quản lý bùn đỏ ở đây cũng đang bộc lộ nhiều hạn chế, như nhu cầu đất lớn, chi phí cao và rủi ro môi trường. Nhiều nghiên cứu đã được triển khai nhằm tái sử dụng bùn đỏ theo hướng thu hồi tài nguyên (tách chiết Fe, Al; sử dụng làm vật liệu xây dựng, chất hấp phụ, xúc tác...). Tuy nhiên, phần lớn mới dừng ở quy mô phòng thí nghiệm hoặc thử nghiệm pilot, chưa đạt tính khả thi về hiệu quả kinh tế. Tổng quan các nghiên cứu cho thấy, các công nghệ xử lý bùn đỏ hiện nay đối mặt với sự đánh đổi cố hữu giữa hiệu quả và tính bền vững. Các phương pháp hóa luyện, dù có hiệu suất thu hồi sắt cao, nhưng bị hạn chế bởi chi phí năng lượng khổng lồ và tác động môi trường tiêu cực. Các phương pháp thủy luyện truyền thống, tuy vận hành ở điều kiện ôn hòa hơn, lại tạo ra một lượng lớn bùn hydroxit kim loại thứ cấp. Loại bùn này có giá trị thương mại thấp, khó xử lý và làm tăng đáng kể chi phí vận hành, trở thành rào cản lớn nhất đối với việc triển khai ở quy mô công nghiệp. Từ đó, khoảng trống nghiên cứu được xác định rõ ràng là sự thiếu vắng một công nghệ có khả năng kết hợp đồng thời ba yếu tố: (1) hiệu suất thu hồi kim loại cao, (2) điều kiện vận hành tiết kiệm năng lượng, và (3) loại bỏ hoàn toàn vấn đề bùn thải thứ cấp bằng cách tạo ra sản phẩm rắn có giá trị thương mại trực

tiếp. Trong bối cảnh đó, công nghệ FBHC nổi lên như giải pháp tiềm năng, với khả năng thu hồi kim loại và muối vô cơ dưới dạng tinh thể, không tạo ra chất thải thứ cấp, giảm chi phí và diện tích xây dựng hạ tầng xử lý. Việc ứng dụng công nghệ FBHC xử lý bùn đỏ hứa hẹn mang lại lợi ích kép, thu hồi tài nguyên thứ cấp từ chất thải, thúc đẩy kinh tế tuần hoàn, BVMT trong sản xuất Al_2O_3 ở Việt Nam.

Chương 2. CÁCH TIẾP CẬN VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. CÁCH TIẾP CẬN

a) Tiếp cận phát triển bền vững:

PTBV đã trở thành mục tiêu thiên niên kỷ của Liên Hợp Quốc và các quốc gia, trong bối cảnh nhân loại đang đối mặt với tình trạng cạn kiệt và khan hiếm tài nguyên, tình trạng ô nhiễm môi trường, biến đổi khí hậu và thiên tai diễn biến phức tạp, dẫn đến những bất ổn xã hội và đe dọa đến sự thịnh vượng trên quy mô toàn cầu. Để đạt được mục tiêu PTBV, quan hệ giữa KT - XH - môi trường cần phải được điều chỉnh ở mức tối ưu, mối quan hệ theo thời gian về nhu cầu và lợi ích giữa các thế hệ được giải quyết hài hòa. Vì vậy, PTBV đã trở thành mục tiêu mong đợi trong quá trình phát triển KT-XH và tất cả các ngành, lĩnh vực, trong đó có lĩnh vực khai thác và chế biến khoáng sản. Ở Việt Nam, PTBV đã trở thành đường lối, quan điểm chỉ đạo của Đảng và Nhà nước. Một phần đã được thể hiện trong Chỉ thị số 36/CT-TW về tăng cường công tác BVMT trong thời kỳ công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước (1998) và Nghị quyết số 41/NQ-TW về BVMT. Đặc biệt, ngày 17/8/2004, Thủ tướng Chính phủ đã ra Quyết định số 153/2004/QĐ-TTg ban hành định hướng Chiến lược PTBV ở Việt Nam (Chương trình Nghị sự 21) và Quyết định số 622/QĐ-TTg ngày 10/5/2017 ban hành Kế hoạch hành động quốc gia thực hiện Chương trình nghị sự 2030 vì sự PTBV.

Việc phát triển của các địa phương trên cả nước và các ngành, lĩnh vực hiện nay đang bộc lộ nhiều bất cập và thiếu tính bền vững trên cả ba trụ cột KT - XH - môi trường. Đặc biệt, trong lĩnh vực công nghiệp khai thác và chế biến khoáng sản, trong đó có ngành sản xuất Al_2O_3 tại tỉnh Lâm Đồng hiện nay. Vì vậy, tiếp cận PTBV là quan điểm xuyên suốt và thống nhất để định hướng cho quá trình nghiên cứu và triển khai thực hiện các nội dung của đề tài luận án.

b) Tiếp cận kinh tế tuần hoàn:

Hiện nay, kinh tế tuần hoàn là một chiến tiếp cận đột phá mang tính chiến lược và đang nổi lên như một xu thế tất yếu của các nền kinh tế, để giải quyết triệt để vấn đề ô nhiễm do chất thải và tăng cường hiệu quả quản lý tài nguyên, sản xuất và tiêu dùng để đạt mục tiêu PTBV và giảm phát thải. Nền kinh tế tuần hoàn là một

mô hình phát triển kinh tế bền vững theo hướng xanh, thân thiện với môi trường. Trong đó, nguyên tắc chính là các dòng vật chất của nguyên vật liệu, tài nguyên (bao gồm cả tài nguyên chất thải), sản phẩm phải được duy trì và bảo tồn trong chuỗi giá trị sản xuất và tiêu dùng bền vững càng lâu càng tốt, nhằm tối ưu hóa việc sử dụng, giảm thiểu chất thải và phát thải khí nhà kính, đồng thời hạn chế tối đa khai thác tài nguyên thô làm nguyên liệu đầu vào. Đây là cách tiếp cận vượt trội so với kinh tế tuyến tính truyền thống, nhằm khắc phục được nhược điểm lớn về thâm dụng tài nguyên và phát thải cao của nền kinh tế tuyến tính. Theo đó, năng lượng và chất thải từ quá trình sản xuất này sẽ được thu hồi tối đa để tái sử dụng cho chính quy trình sản xuất đó hoặc quy trình sản xuất khác, tránh thất thoát và lãng phí vật chất và năng lượng. Nói cách khác, chất thải của ngành, lĩnh vực này sẽ trở thành tài nguyên, nguyên liệu đầu vào cho các ngành, lĩnh vực khác. Đồng thời, tiếp cận kinh tế tuần hoàn cũng đặt ra yêu cầu phải hạn chế tối đa việc khai thác nguyên liệu thô từ tự nhiên và sử dụng hiệu quả, tiết kiệm nguyên vật liệu đầu vào.

Vì vậy, bài toán xử lý bùn đỏ tạo ra từ quá trình sản xuất Al_2O_3 bằng công nghệ Bayer hiện nay của 02 Nhà máy Alumin ở Lâm Đồng cần được tiếp cận theo nguyên lý của kinh tế tuần hoàn. Trong đó, ưu tiên các giải pháp, quy trình công nghệ cho phép thu hồi tối đa các nguyên tố kim loại có giá trị (như Fe, Al, Ti...) trong bùn đỏ để tái sử dụng và bùn đỏ sau thu hồi sẽ được sử dụng làm vật liệu xây dựng hay ứng dụng vào một số ngành công nghiệp khác. Từ đó, giúp Nhà máy sản xuất Al_2O_3 cắt giảm chi phí đầu tư chôn lấp bùn đỏ và duy trì vận hành các hồ chứa bùn đỏ hiệu quả, giảm rủi ro môi trường và bảo vệ sức khỏe người dân.

c) Tiếp cận giá trị tài nguyên của bùn đỏ:

Mặc dù bùn đỏ được xếp vào chất thải nguy hại nhưng vẫn chứa các thành phần có giá trị và bùn đỏ hoàn toàn có thể tái sử dụng cho nhiều mục đích khác nhau sau khi đã loại bỏ hoặc giảm bớt các thành phần độc hại, như làm vật liệu xây dựng, làm thuốc nhuộm, làm vật liệu xử lý nước, làm chất độn, chất phụ gia... Như vậy, đứng trên góc độ kinh tế tài nguyên, bùn đỏ là một loại “tài nguyên đặc biệt” có giá trị. Tuy nhiên, hiện nay trên thế giới vẫn chưa có giải pháp công nghệ khả thi để giúp các nước tái sử dụng toàn diện bùn đỏ, dẫn đến tỷ lệ bùn đỏ được tái sử dụng rất thấp, chỉ khoảng 10-15% trong tổng lượng bùn đỏ tạo ra đến thời điểm hiện nay.

Vì vậy, trong bài toán quản lý bùn đỏ, cần khẳng định rõ, đây là nguồn tài nguyên có giá trị, cần được quản lý, sử dụng hiệu quả hơn và tránh lãng phí, trong bối cảnh cả thế giới cũng như Việt Nam đang nỗ lực thực hiện mục tiêu Thiên niên kỷ vì sự PTBV. Do vậy, đề tài luận án tiếp cận kinh tế chất thải để thu hồi tối đa Fe và Al trong bùn đỏ từ quá trình sản xuất Al_2O_3 bằng công nghệ phù hợp, có chi phí hợp lý và mang lại hiệu quả cao, góp phần BVMT.

2.2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.2.1. Phương pháp kế thừa và tổng hợp tài liệu thứ cấp

Luận án đã kế thừa có chọn lọc các công trình nghiên cứu đã công bố của các tác giả trong và ngoài nước liên quan đến tình hình khai thác và chế biến bôxít trên thế giới; công nghệ sản xuất nhôm và khối lượng bùn đỏ phát sinh; đặc điểm, tính chất và các vấn đề môi trường phát sinh của bùn đỏ; công nghệ xử lý, thu hồi các tài nguyên trong bùn đỏ.

Đồng thời, luận án đã thu thập và kế thừa các tài liệu, số liệu thống kê liên quan đến tình hình sản xuất, khối lượng phát sinh và công tác quản lý bùn đỏ tại 02 Nhà máy nhôm Tân Rai và Nhân Cơ.

2.2.2. Phương pháp khảo sát thực địa và lấy mẫu bùn đỏ

Trong thời gian từ ngày 02 đến ngày 04 tháng 8 năm 2024, Nghiên cứu sinh đã thực hiện chuyến khảo sát thực địa tại Nhà máy Nhôm Nhân Cơ và Tân Rai nhằm thu thập mẫu bùn đỏ phục vụ nghiên cứu của đề tài luận án.

Trong quá trình thực địa, Nghiên cứu sinh đã có buổi làm việc với Bộ phận an toàn - môi trường của 02 Nhà máy Nhôm Tân Rai và Nhân Cơ để kết hợp thu thập bổ sung các thông tin, tài liệu về khối lượng phát sinh bùn đỏ, tình hình quản lý bùn đỏ, đặc biệt là tình hình hoạt động của các hồ chứa bùn đỏ, những vấn đề môi trường phát sinh và bất cập trong công tác quản lý bùn đỏ.

Tiến hành khảo sát hồ bùn số 1, diện tích rất rộng, bề mặt bùn đỏ đã se khô, tạo thành lớp rắn nứt nẻ, xen lẫn những vũng nước màu đỏ nâu do mưa. Hồ bùn đỏ số 1 đã được gia cố bằng lớp chống thấm và hệ thống thoát nước bao quanh.

Bùn đỏ chứa trong hồ tương đối khô và có đặc tính cơ học khá giống với đất, nên kỹ thuật lấy mẫu bùn đỏ tuân thủ theo TCVN 7538-2:2005 (ISO 10381-2:2002)

- Chất lượng đất - Lấy mẫu - Phần 2: Hướng dẫn kỹ thuật lấy mẫu. Các bước thực hiện như sau:

- Xác định điểm lấy mẫu: Nghiên cứu sinh phối hợp với cán bộ của Nhà máy chọn 5 vị trí khác nhau trong hồ chứa số 1, gồm khu vực trung tâm hồ, ven hồ và gần đường ống xả bùn, để bảo đảm mẫu lấy có tính đại diện cao (Bảng 2.1).

Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu bùn thải

STT	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ (N/E)	Khối lượng mẫu (kg)
1	Trung tâm hồ	11°56'35.9"N 107°32'52.7"E	2,0
2	Ven hồ (góc 1)	11°56'37.5"N, 107°32'50.8"E	2,0
3	Ven hồ (góc 2)	11°56'37.6"N, 107°32'54.8"E	2,0
4	Ven hồ (góc 3)	11°56'34.1"N, 107°32'54.5"E	2,0
5	Ven hồ (gần đường ống xả bùn)	11°56'34.0"N, 107°32'50.6"E	2,0

- Khoan để thu mẫu bùn đỏ: Tại mỗi điểm lấy mẫu, tiến hành loại bỏ lớp vật chất tạp trên bề mặt, dùng khoan lõi chuyên dụng (Core sampler) lấy bùn đỏ ở độ sâu 20 - 30 cm dưới bề mặt, nhằm loại bỏ lớp bùn khô trên bề mặt đã bị thay đổi tính chất. Tại mỗi điểm lấy mẫu, thực hiện lấy mẫu tại 3 vị trí cách nhau từ 1 đến 2 m. Mẫu bùn nhão, có màu đỏ nâu sẫm được thu gom, sau đó trộn đều trong khay nhựa sạch bằng bay không gỉ. Mẫu lấy tại mỗi điểm được bảo quản trong các túi nilon bằng nhựa PE riêng biệt có gắn nhãn thông tin của mẫu bùn đỏ.

- Khối lượng mẫu bùn đỏ: Tổng khối lượng các mẫu bùn đỏ được lấy khoảng 10 kg, các túi nilon PE đựng mẫu được bảo quản trong thùng xốp. Trong quá trình lấy và bảo đảm mẫu bùn đỏ, bảo đảm mẫu không bị lẫn đất hoặc tạp chất từ bên ngoài.

- Ghi nhãn và bảo quản mẫu: Trên mỗi túi nhựa PE đựng mẫu, tiến hành dán nhãn ghi rõ mã số mẫu, vị trí lấy mẫu, ngày giờ lấy mẫu và tên người lấy mẫu. Các

thùng mẫu được đậy kín, bảo quản trong bóng râm, tránh ánh nắng trực tiếp nhằm giữ nguyên trạng thái mẫu cho đến khi vận chuyển về phòng thí nghiệm.

- Hoàn thiện biên bản hiện trường: Thực hiện ghi chép và mô tả điều kiện thời tiết, tình trạng hồ bùn đỏ, đặc điểm mẫu và quy trình lấy mẫu để làm căn cứ tham chiếu thông trong quá trình phân tích mẫu sau này. Tại thời điểm lấy mẫu, thời tiết âm u, không có mưa, không có ánh nắng Mặt trời.

Các thùng xếp đựng mẫu bùn đỏ được vận chuyển về phòng thí nghiệm để tiến hành các phân tích tính chất vật lý, thành phần hóa học, khoáng vật trong bùn đỏ cũng như thực hiện hòa tách và thử nghiệm quy trình công nghệ thu hồi Fe, Al.

Số liệu trong Bảng 2.2 trình bày đặc tính vật lý hóa lý của mẫu bùn đỏ được sử dụng trong nghiên cứu.

Bảng 2.2. Đặc tính vật lý cơ bản của bùn đỏ được sử dụng trong nghiên cứu

STT	Đặc Tính	Đơn Vị	Đặc điểm/giá trị
1	Màu sắc	-	Đỏ sẫm, nâu đỏ
2	pH	-	11,12 – 12,0
3	Khối lượng riêng hạt	g/cm ³	2,9 – 3,12
4	Khối lượng thể tích khô lớn nhất	g/cm ³	1,65 -1,69
5	Thành phần hạt	%	Rất mịn, 85-90% hạt < 0.050 mm.
6	Kích thước hạt	µm	15

2.2.3. Phương pháp phân tích trong thí nghiệm

Các mẫu bùn đỏ sau khi bảo quản và vận chuyển về phòng thí nghiệm, được xử lý, gia công và phân tích các thành phần hóa học tại Phòng Công nghệ xanh và Phân tích Môi trường của Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội. Phòng Thí nghiệm đã được Bộ Tài nguyên và Môi trường (nay là Bộ Nông nghiệp và Môi trường) cấp Giấy chứng nhận đủ điều kiện hoạt động dịch vụ quan trắc môi trường theo Quyết định số 17/GCN-BTNMT ngày 26/03/2024, mã số Chứng nhận VIMCERTS 327.

a) Các hoạt động phân tích bao gồm:

- Phân tích, xác định nồng độ Al, Fe và một số kim loại khác trong điều kiện phân hủy hoàn toàn và hòa tách mẫu bằng axit HNO_3 và axit HCl , sử dụng lò vi sóng để phá mẫu. Quá trình hòa tách mẫu hoàn toàn triệt để, bảo đảm kết quả thu được phản ánh chính xác hàm lượng Fe và Al có trong mẫu bùn đỏ. Giá trị nồng độ xác định được còn dùng tham chiếu để đánh giá hiệu suất của quá trình hòa tách.

- Phân tích xác định nồng độ dung dịch nước đầu vào và nước đầu ra của quá trình thu hồi Fe và Al trong cột phản ứng FBHC để đánh giá hiệu suất thu hồi các kim loại này.

b) Dụng cụ, thiết bị đã sử dụng trong quá trình xử lý và phân tích mẫu:

Bảng 2.3. Danh mục thiết bị và hóa chất sử dụng

TT	Thiết bị sử dụng	Loại/đặc tính
I	Thiết bị, dụng cụ xử lý mẫu	
1	Máy nghiền mẫu:	MF-10 Basic (IKA)
2	Lò vi sóng phá mẫu 6 vị trí	MARS 6 (CEM – Mỹ)
3	Tủ sấy	Memmert UN55plus, 53 lít (Memmer)
4	Cối và chày mã não	
5	Rây kích cỡ	0,75 mm đến 2 mm
6	Dụng cụ thủy tinh khác	
II	Thiết bị phân tích mẫu	
7	Thiết bị phân tích ICP/MS	iCAP RQ (ThermoFisher Scientific) và CP-MS 7900 (Agilent Technologies)
8	Máy đo pH	pH/ORP meter đa kênh AZ8601
9	Máy lọc nước siêu sạch	Millipore Milli-Q Direct (nước đầu ra có điện trở 18 mW)
III	Hóa chất sử dụng	
10	Các axit HCl , HNO_3	Đặc, nồng độ 3M
11	Các dung dịch chuẩn đa nguyên tố cho máy ICP/MS (Perkin Elmer)	

c) Quá trình xử lý và phân tích mẫu:

Để thu được số liệu phân tích trung bình từ các mẫu riêng lẻ, quy trình xử lý và phân tích mẫu được thực hiện theo các bước gồm: tạo mẫu tổ hợp từ các mẫu riêng lẻ, xử lý mẫu và phân tích. Cụ thể:

- Tạo mẫu tổ hợp từ các mẫu riêng lẻ:
 - + Phơi khô các mẫu bùn đỏ riêng lẻ trong điều kiện phòng thí nghiệm trong nhiều ngày, tuân theo TCVN 6647:2007.
 - + Cân lấy 10,0 g bùn đỏ từ các mẫu riêng lẻ đã được phơi khô đem đi sấy khô ở 105 °C cho đến khi mẫu khô kiệt.
 - + Nghiền nhỏ các mẫu khô kiệt để phá vỡ tính không đồng nhất, sau đó rây bằng sàng có kích thước 0,75 mm.
 - + Cân 10,0 g mỗi mẫu sau nghiền và đổ vào khay nhựa. Trộn đều, dàn mỏng và sau đó chia thành 4 phần bằng nhau (A, B, C, D), gộp chéo A+C và B+D. Tiếp tục lặp lại 4-5 lần trộn kỹ, dàn đều, chia thành 4 phần và gộp chéo như trên để đảm bảo tính đồng nhất của mẫu phân tích. Sản phẩm thu được của quá trình này là mẫu đại diện cho chất lượng bùn đỏ lấy tại hồ chứa số 1.
- Xử lý mẫu bùn để xác định các kim loại theo US EPA Method 3051A (dùng nước cường thủy làm tác nhân phá mẫu):
 - + Cân một lượng mẫu không quá 0,05 g đưa vào bình phản ứng của lò vi sóng.
 - + Thêm $3 \pm 0,1$ mL axit HNO_3 và $9 \pm 0,1$ mL HCl đặc. Sau đó đóng nắp bình phản ứng và cho vào lò vi sóng.
 - + Tăng nhiệt độ phản ứng từ nhiệt độ của dung dịch lên 195 ± 5 °C, tiếp tục duy trì ở nhiệt độ này trong 25 phút.
 - + Để nguội mẫu, lọc mẫu (nếu còn cặn hoặc chất lơ lửng) vào cốc. Tráng bình phản ứng và giấy lọc bằng HNO_3 10%. Chuyển toàn bộ dịch lọc vào bình định mức 50 mL và định mức tới vạch bằng nước cất.
- Xử lý mẫu để xác định pH (của mẫu bùn đỏ):
 - + Cân 20 g mẫu và cho vào cốc định mức 50 mL. Thêm 20 mL nước cất vào. Việc thêm nước được cho phép nếu mẫu chất thải hút ẩm mạnh hoặc trong mẫu nền có vấn đề khiến sự hút ẩm mạnh hơn. Khuấy trong 5 phút liên tục.

+ Để yên cho mẫu lắng trong 15 phút. Sau đó, gạn phần mẫu nước đem đi ly tâm và tiến hành đo pH.

- Xử lý mẫu để xác định SO_4^{2-} :

+ Lọc huyền phù đất vào bình lọc khô và sạch qua giấy lọc phù hợp, đặt trong phễu Buchner. Rửa lại vài lần bằng nước cất.

+ Giữ lại dịch lọc thu được để xác định hàm lượng sunfat theo phương pháp khối lượng.

- *Phương pháp phân tích*: Nồng độ các nguyên tố trong dung dịch phân hủy mẫu bùn đỏ được phân tích bằng các phương pháp liệt kê trong *Bảng 2.4*. Hàm lượng các kim loại trong nước hòa tách và nước sau xử lý được phân tích bằng phương pháp US EPA Method 200.8 và đo trên máy ICP/MS.

- *Kiểm soát chất lượng kết quả thử nghiệm được thực hiện bằng cách phân tích các mẫu sau đây*:

+ Mẫu trắng hiệu chuẩn.

+ Mẫu trắng thuốc thử phòng thí nghiệm.

+ Mẫu trắng rửa (giữa các lần đo).

+ Mẫu trắng tăng cường trong phòng thí nghiệm: Thực hiện theo toàn bộ quy trình chuẩn bị mẫu, tương tự như các mẫu thật, bao gồm cả quá trình phân hủy mẫu.

+ Mẫu nội chuẩn: Các chất phân tích tinh khiết được thêm vào mẫu, dịch chiết hoặc dung dịch chuẩn với lượng đã biết (đo trên máy ICP/MS).

+ Mẫu lặp lại trong phòng thí nghiệm.

+ Mẫu thêm chuẩn.

+ Dung dịch điều chỉnh (Tuning Solution): Dung dịch được sử dụng để xác định hiệu suất chấp nhận được của thiết bị trước khi hiệu chuẩn và phân tích mẫu (Be, Mg, Co, Indium và Pb ở nồng độ 100 $\mu\text{g/L}$ mỗi nguyên tố trong 1% axit nitric).

Các mô hình thí nghiệm về thu hồi Fe, Al bằng quy trình công nghệ FBHC được tiến hành tại Phòng Công nghệ xanh và Phân tích Môi trường, Viện Tài nguyên và Môi trường, Đại học Quốc gia Hà Nội. Các chỉ tiêu chất lượng của sản phẩm thu hồi cũng được phân tích tại Phòng Thí nghiệm này.

Bảng 2.4. Các phương pháp xử lý mẫu phân tích

STT	Thông số	Phương pháp xử lý và phân tích	Dải đo/Giới hạn phát hiện (mg/L)
1	pH	TCVN 6492:2011	0,1-14
2	Al	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,0006
3	Fe	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,0006
4	Mg	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,06
5	Ca	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,06
6	Zn	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,06
7	Ni	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,06
8	Ti	US EPA Method 3052 + US EPA Method 200.8	0,06
9	SO ₄ ²⁻	SMEWW 4500-SO ₄ ²⁻ E:2017	2

2.2.4. Phương pháp thiết kế và chạy mô hình thực nghiệm thu hồi sắt và nhôm trong bùn đỏ

a) Quá trình hòa tách bùn đỏ bằng axit sunfuric (H₂SO₄) thải:

Bùn đỏ được hòa tách thủy nhiệt bằng H₂SO₄ và ôxy hóa bằng H₂O₂. Quy trình này sử dụng H₂SO₄ đậm đặc 37% làm tác nhân hòa tan. Do hiệu suất hòa tách phụ thuộc nhiều vào thời gian phản ứng, nên mẫu dịch hòa tách được lấy định kỳ sau mỗi 30 phút phản ứng và tiến hành phân tích hàm lượng các kim loại hòa tan. Quy trình được thực hiện như sau:

(i) Lấy một lượng mẫu tổ hợp thu được theo cách thức như mô tả trong Mục 2.2.3 (Chuẩn bị mẫu phân tích) cho vào bình phản ứng có cánh khuấy.

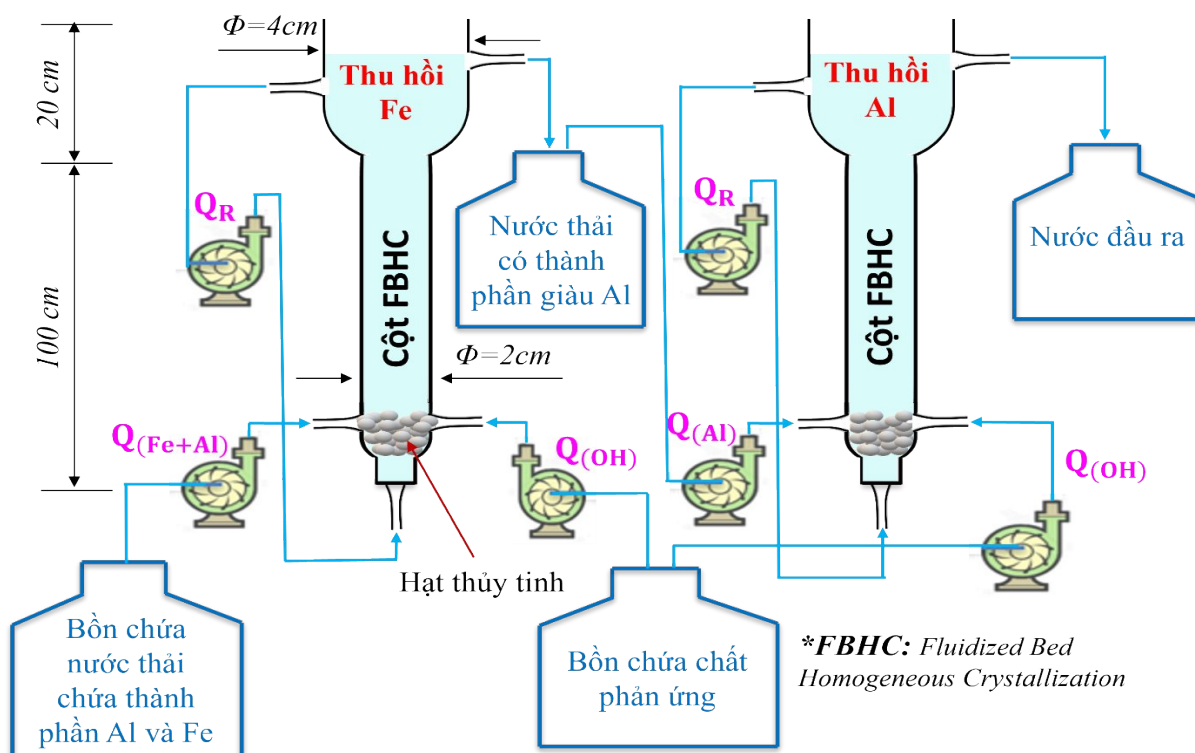
(ii) Cho một lượng H_2SO_4 37% vào bình phản ứng có chứa bùn đỏ với tỉ lệ S/L 1:5. Thực hiện khuấy trộn ở tốc độ 120 rpm và duy trì ở nhiệt độ 75 °C. Bổ sung một vài mL dung dịch H_2O_2 để tăng tốc độ phản ứng.

(iii) Lấy mẫu và phân tích sau mỗi 30 phút để tích hiệu suất hòa tách bằng cách đối chiếu với nồng độ của Al và Fe trong dung dịch thu được từ quá trình phân hủy bằng cường thủy/lò vi sóng phá mẫu (coi như hiệu suất hòa tách đạt 100%).

b) Thiết kế hệ thống FBHC:

Hệ thống phản ứng FBHC bao gồm hai cột thủy tinh Pyrex, bố trí nối tiếp nhau, được thiết kế chuyên biệt nhằm thu hồi tuần tự Fe và Al trong nước thải bùn đỏ (Hình 2.1). Mỗi cột có cấu trúc gồm hai phần: (i) phần trên dài 20 cm, đường kính 4 cm, đóng vai trò là buồng giãn nở giúp giảm tốc độ dòng chảy và giữ lại các hạt tinh thể mịn; (ii) phần dưới dài 100 cm, đường kính 2 cm, là vùng kết tinh chính, hoạt động theo cơ chế tầng sôi. Ở đáy mỗi cột được bố trí một lớp hạt thủy tinh có đường kính khoảng 0,5 cm, dày 3,5 cm nhằm phân phối đều dòng chảy, thúc đẩy quá trình tạo mầm kết tinh, đồng thời ngăn ngừa hiện tượng tắc nghẽn và tích tụ khí.

Dòng nước thải bùn đỏ chứa cả Fe và Al (ký hiệu $Q_{\text{Fe+Al}}$) được đưa vào từ đáy cột thứ nhất và được trộn với dung dịch NaOH (ký hiệu Q_{OH}) để kích thích quá trình kết tinh chọn lọc Fe. Sau khi Fe được loại bỏ, dòng nước chứa Al còn lại tiếp tục chảy sang cột thứ hai, tại đây Al tiếp tục phản ứng với NaOH để được kết tinh thu hồi. Hệ thống sử dụng các bơm nhu động để kiểm soát chính xác các dòng tái tuần hoàn (Q_R), dòng trung gian (Q_{Al}) và dòng nước thải cuối cùng, nhằm duy trì hiệu suất thủy lực ổn định và đảm bảo hiệu quả xử lý cao. Cấu hình hai giai đoạn này cho phép tách kim loại theo từng bước một cách chọn lọc, đồng thời tối đa hóa hiệu suất thu hồi và giảm thiểu thất thoát vật liệu.



Hình 2.1. Sơ đồ thu hồi Fe, Al trong lò phản ứng FBHC tuần tự hai cột

c) Thiết kế thực nghiệm quy mô pilot:

Nước thải bùn đỏ được đưa vào hệ thống phản ứng FBHC, tại đây các lưu lượng dòng vào chứa Fe^{3+} và Al^{3+} (ký hiệu Q_{Fe} , Q_{Al}), cùng với tác nhân kết tủa là NaOH (Q_{OH}) và dòng tuần hoàn nội bộ (Q_{r}) đều được điều chỉnh chính xác. Thời gian lưu thủy lực (HRT) được kiểm soát bằng cách điều chỉnh tổng lưu lượng dòng vào (Q_{I}) và tốc độ dòng tuần hoàn. Giá trị pH của nước thải bùn đỏ trong hệ thống được kiểm soát bằng cách bổ sung NaOH hoặc HNO_3 .

Các thí nghiệm thu hồi Fe^{3+} được thực hiện trong khoảng giá trị pH từ 3 - 7, với thời gian lưu HRT dao động từ 10 - 100 phút, tốc độ tải bề mặt (L) trong khoảng 0,1 - 3,0 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$, vận tốc dòng chảy ngược (U) từ 20 - 60 m/h và tỉ lệ tuần hoàn (reflux ratio) từ 10 - 26. Ngược lại, các thí nghiệm thu hồi Al^{3+} được tiến hành ở giá trị pH trong khoảng từ 8 - 11, thời gian HRT từ 0 - 30 phút, vận tốc dòng chảy ngược U từ 5 - 45 m/h và giá trị L tương tự.

Trước khi vận hành chính thức hệ thống FBHC, một bước tiền xử lý được thực hiện ở tốc độ dòng ngược thấp (13 m/h) nhằm giữ lại các hạt tinh thể mịn và

tạo điều kiện cho quá trình phát triển tinh thể mồi. Sau đó, tốc độ dòng chảy ngược ($Q_{up} = Q_t + Q_r$) được điều chỉnh ở mức 32 mL/phút, tương ứng với vận tốc dòng ngược là 24 m/h, bằng cách tinh chỉnh lưu lượng dòng tuần hoàn.

Quá trình FBHC được vận hành ít nhất qua chín chu kỳ lưu thủy lực để đảm bảo hệ thống đạt trạng thái ổn định sau mỗi lần thay đổi điều kiện dòng vào[98]. Một lớp tinh thể mồi đồng nhất với chiều cao tối thiểu 25 cm được duy trì nhằm đảm bảo diện tích bề mặt đủ lớn, giúp làm giảm hiện tượng quá bão hòa trong dòng vào chứa Al và hạn chế việc hình thành nhân tinh thể sơ cấp quá mức. Các nhân tinh thể mịn này được dòng chảy mang đi lên trên và dần dần kết tụ thành các hạt lớn hơn, đậm đặc hơn thông qua va chạm và quá trình già hóa.

Sau khi hệ thống đạt trạng thái cân bằng (khoảng 1,37 giờ), lấy 4 mL nước thải sau xử lý để phân tích ở cả hai trạng thái: Chưa lọc và đã lọc qua màng lọc bơm tiêm 0,45 μm để loại bỏ các hạt mịn còn sót lại. Mỗi mẫu được axit hóa bằng dung dịch HCl 0,1M để ngăn chặn hiện tượng quá bão hòa, sau đó được phân tích bằng phương pháp quang phổ phát xạ quang học plasma cảm ứng cao tần (máy ICP/MS). Nồng độ Al^{3+} hòa tan trong mẫu đã lọc được sử dụng để tính toán hiệu suất loại bỏ.

Tỷ lệ loại bỏ tổng (TR%) và tỷ lệ kết tinh (CR%) của Fe^{3+} và Al^{3+} được tính toán dựa trên phương trình (1) và (2) đã được công bố trong tài liệu tham khảo [15][93].

$$\text{TR}(\%) = \left(1 - \frac{[\text{A}^{3+}]_a \times Q_t}{[\text{A}^{3+}]_{in} \times Q_A} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$\text{CR}(\%) = \left(1 - \frac{[\text{A}^{3+}]_t \times Q_t}{[\text{A}^{3+}]_{in} \times Q_A} \right) \times 100 \quad (2)$$

Trong đó, A biểu thị ion Fe^{3+} hoặc Al^{3+} , Q_A là lưu lượng dòng vào của ion Fe^{3+} hoặc Al^{3+} (mL/phút), Q_t là tổng lưu lượng dòng vào (mL/phút), C_A biểu thị nồng độ mol (M) của ion Fe^{3+} hoặc Al^{3+} trong bể chứa đầu vào.

d) Lựa chọn các thông số nghiên cứu

Để phát triển một quy trình hóa học từ quy mô phòng thí nghiệm đến ứng dụng công nghiệp, việc lựa chọn và tối ưu hóa các thông số vận hành đóng vai trò

quyết định. Luận án này cung cấp một luận giải khoa học và kỹ thuật toàn diện cho việc lựa chọn bốn thông số nghiên cứu then chốt trong luận án: pH, tỷ lệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Al}^{3+}$, tốc độ khuấy, và tải trọng bề mặt. Bốn thông số này đại diện cho các cơ chế kiểm soát cơ bản và độc lập, bao gồm: (1) chọn lọc nhiệt động học (pH), (2) kiểm soát động học thông qua trạng thái oxy hóa (tỷ lệ H_2O_2), (3) hiệu quả thủy động và truyền khối (tốc độ khuấy/vận tốc dòng lên), và (4) cường độ và khả năng mở rộng quy mô của quy trình (tải trọng bề mặt), cụ thể như sau:

✓ pH là biến số nhiệt động học chủ đạo, thiết lập các điều kiện hóa học cơ bản cho sự tách biệt chọn lọc.

✓ Tỷ lệ H_2O_2 là biến số động học và kinh tế, đảm bảo điều kiện tiên quyết về trạng thái oxy hóa được đáp ứng một cách hiệu quả và tiết kiệm.

✓ Tốc độ khuấy (vận tốc dòng lên) là biến số thủy động và truyền khối, kiểm soát môi trường vật lý để tạo ra sản phẩm có các đặc tính mong muốn.

✓ Tải trọng bề mặt là biến số kỹ thuật công nghệ, xác định cường độ, năng suất và giới hạn mở rộng quy mô của quy trình.

Việc khảo sát đồng thời và có hệ thống của bốn thông số này là không thể thiếu để xây dựng một sự hiểu biết toàn diện về quy trình.

2.2.5. Phương pháp phân tích hiệu quả môi trường và các yếu tố ảnh hưởng

Các phương pháp phân tích hiệu quả về môi trường và các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả của quy trình công nghệ được sử dụng để bước đầu đánh giá tính khả thi của giải pháp công nghệ thu hồi Fe, Al trong bùn đỏ phát sinh từ quá trình sản xuất Al_2O_3 .

Phương pháp phân tích này dựa trên các số liệu mô hình thử nghiệm được thiết kế để đánh giá khả năng triển khai thực tế của quy trình công nghệ mới.

2.2.6. Phương pháp chuyên gia

Phương pháp chuyên gia đã được áp dụng nhằm tham khảo ý kiến các nhà quản lý của các bộ, ngành có liên quan; cán bộ kỹ thuật và môi trường của Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ; các nhà khoa học có kinh nghiệm nghiên cứu trong lĩnh vực xử lý bùn đỏ, kinh tế môi trường, công nghệ và kỹ thuật môi trường. Hình

thức tham vấn dưới dạng trao đổi trực tiếp và hội thảo chuyên đề Tại Viện Tài nguyên và Môi trường tổ chức (Seminar tiểu luận tổng quan, 03 chuyên đề và seminar tổng thể luận án).

2.2.7. Phương pháp xử lý thống kê

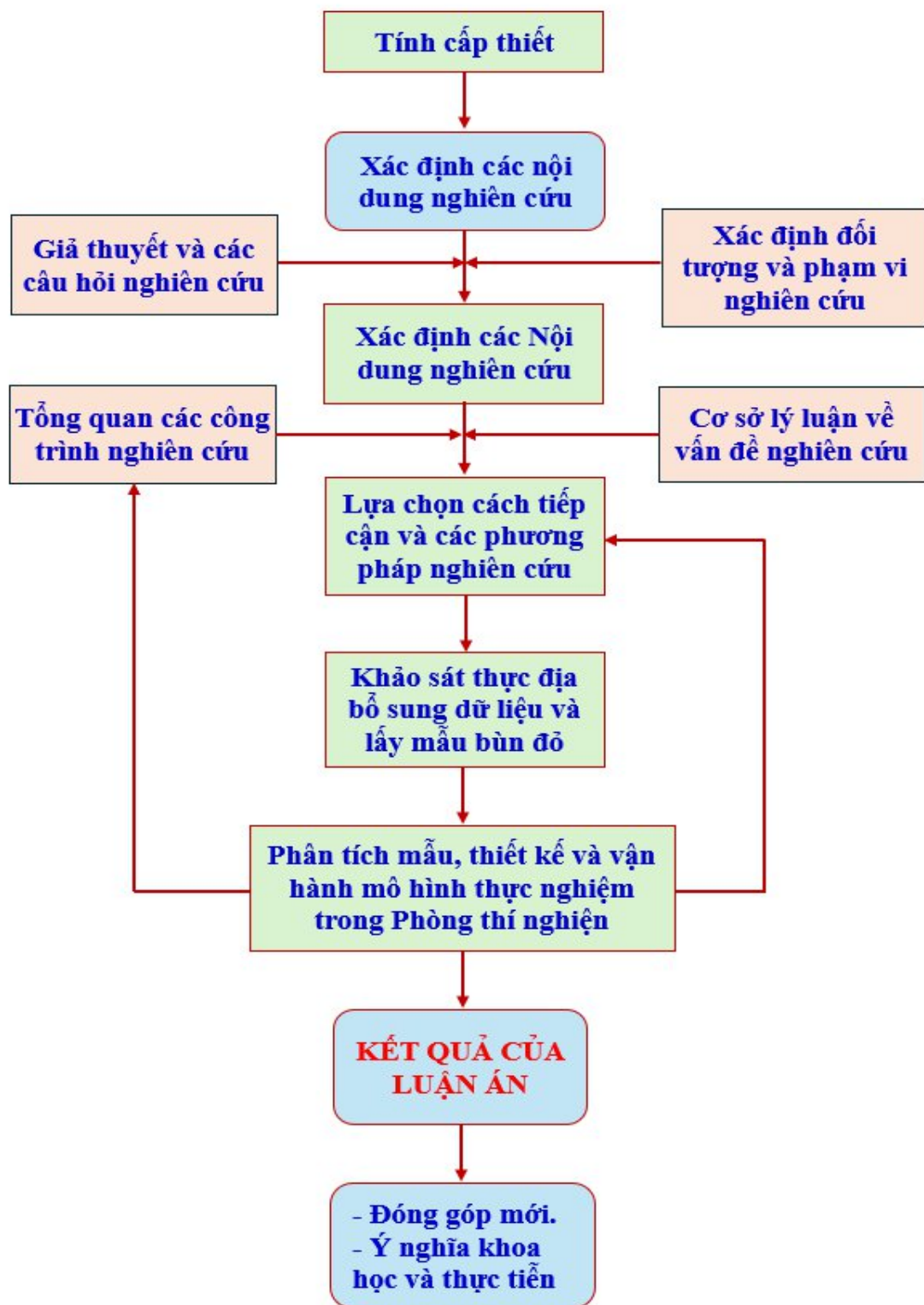
Các số liệu thống kê, kết quả phân tích và thí nghiệm của luận án được xử lý thành các bảng hoặc đồ thị bằng các phần mềm chuyên dụng như: Excel SPSS...

2.2.8. Phương pháp phân tích chi phí lợi ích

Luận án có sử dụng sử dụng là phương pháp phân tích chi phí – lợi ích (Cost–Benefit Analysis, CBA) ở quy mô pilot (thí điểm). Luận án thực hiện tính toán các chi phí trực tiếp (năng lượng bơm, năng lượng sấy, hóa chất NaOH) và các lợi ích kinh tế thu được (doanh thu từ bán sản phẩm $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$, cùng với phần chi phí tiết kiệm được từ xử lý nước thải). Phân tích này được mô tả là một dạng “phân tích chi phí – lợi ích ở quy mô pilot”, không nhằm thương mại hóa ngay mà dùng để đánh giá tính định hướng và khả năng mở rộng quy mô.

2.3. SƠ ĐỒ QUY TRÌNH NGHIÊN CỨU

Quy trình các bước nghiên cứu của luận án được trình bày trong sơ đồ ở Hình 2.2 dưới đây.



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình các bước nghiên cứu

Tiểu kết Chương 2

Cách tiếp cận và hệ phương pháp nghiên cứu được vận dụng nhằm giải quyết bài toán xử lý bùn đỏ phát sinh từ quá trình sản xuất Al_2O_3 , được định hướng lựa chọn trọng tâm vào mục tiêu thu hồi tối đa Fe và Al trong bùn đỏ. Luận án lựa chọn ba cách tiếp cận xuyên suốt: (i) phát triển bền vững, đảm bảo hài hòa giữa lợi ích KT - XH - môi trường; (ii) kinh tế tuần hoàn, hướng đến tối ưu hóa việc thu hồi và tái sử dụng giá trị tài nguyên của bùn đỏ nhằm tránh lãng phí, giảm chi phí chôn lấp và góp phần thúc đẩy kinh tế xanh; (iii) coi bùn đỏ như một “tài nguyên đặc biệt” có giá trị kinh tế, từ đó đề xuất giải pháp quản lý và khai thác hiệu quả. Để hiện thực các mục tiêu đặt ra, luận án đã vận dụng kết hợp các phương pháp truyền thống và hiện đại, bao gồm: Kế thừa và tổng hợp tài liệu thứ cấp; khảo sát thực địa và lấy mẫu bùn đỏ tại 02 Nhà máy Alumin Nhân Cơ và Tân Rai; phân tích mẫu trong phòng thí nghiệm theo các quy chuẩn quốc tế; thiết kế và vận hành mô hình thực nghiệm FBHC quy mô pilot để thu hồi Fe và Al; phân tích hiệu quả kinh tế - kỹ thuật; tham vấn chuyên gia; xử lý thống kê bằng các phần mềm chuyên dụng. Nhờ sự kết hợp chặt chẽ giữa cơ sở lý luận, phương pháp thực nghiệm hiện đại và định hướng tiếp cận bền vững, luận án đã xây dựng được khung nghiên cứu toàn diện, đặt nền tảng cho việc phát triển giải pháp công nghệ khả thi và hiệu quả trong xử lý theo hướng thu hồi, tái sử dụng giá trị tài nguyên từ bùn đỏ.

Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. CÁC DẠNG TỒN TẠI VÀ HÀM LƯỢNG SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ

3.1.1. Các dạng tồn tại của sắt và nhôm trong bùn đỏ

a) Các dạng tồn tại của Fe trong bùn đỏ:

Fe là thành phần chính trong bùn đỏ, quyết định màu đỏ đặc trưng của bùn thải. Fe tồn tại dưới nhiều dạng khoáng vật khác nhau trong bùn đỏ, chủ yếu là các ôxít và ôxít hydroxít. Việc hiểu rõ các dạng tồn tại này của Fe có ý nghĩa cực kỳ quan trọng để phát triển các phương pháp thu hồi Fe hiệu quả. Kết quả phân tích cho thấy, các dạng tồn tại chính của Fe trong bùn đỏ của 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân cơ gồm:

- *Hematite (Fe_2O_3)*: Là một hợp chất ôxít Fe phổ biến, có công thức hóa học Fe_2O_3 và được tìm thấy rộng rãi trong các đá và đất. Về mặt khoáng vật học, tinh thể hematite thuộc hệ tinh thể ba phương (trigonal) với cấu trúc tương tự corundum ($\alpha-Al_2O_3$), là dạng ôxít Fe tinh thể ổn định nhất về nhiệt động học trong điều kiện môi trường xung quanh. Hematite có thể có màu xám kim loại, xám thép đến đen ở dạng tinh thể, hoặc màu nâu đến đỏ gỉ ở dạng đất, hạt mịn. Về tính chất từ, hematite là vật liệu phản Fe từ (antiferromagnetic) dưới nhiệt độ Morin (250 K hay $-23^\circ C$) và Fe từ yếu (weakly ferromagnetic) trên nhiệt độ Morin và dưới nhiệt độ Néel (948 K hay $675^\circ C$), trên đó nó trở thành thuận từ (paramagnetic). Điều quan trọng cần lưu ý là hematite chỉ có phản ứng rất yếu với từ trường và không bị nam châm thông thường hút đáng kể. Hematite là một trong những thành phần khoáng vật chính của bùn đỏ, thường là pha ôxít Fe chiếm ưu thế trong nhiều loại bùn đỏ. Nó có thể hình thành trực tiếp từ quặng bôxít ban đầu hoặc thông qua quá trình chuyển hóa từ goethite trong điều kiện nhiệt độ cao của công nghệ Bayer.

- *Goethite ($\alpha-FeO(OH)$)*: Là một ôxít hydroxít Fe, cũng là một khoáng vật Fe chính phổ biến trong bùn đỏ. Một đặc điểm quan trọng của goethite trong bùn đỏ là sự tồn tại của Al-goethite ($\alpha-(Fe,Al)OOH$), trong đó Al thay thế đồng hình cho Fe trong mạng tinh thể. Sự thay thế này có thể lên đến 33% Al trong mạng goethite. Sự hiện diện của Al-goethite ảnh hưởng đáng kể đến cả quy trình công nghệ Bayer và

khả năng thu hồi kim loại. Nó gây thất thoát Al_2O_3 do Al bị giữ lại trong cấu trúc Fe, khiến Al khó hòa tan bằng công nghệ Bayer thông thường. Hơn nữa, cấu trúc tinh thể không chặt chẽ của goethite làm giảm khả năng lắng, lọc và rửa của bùn đỏ, gây khó khăn cho việc xử lý bùn thải.

Goethite có thể được chuyển hóa thành hematite thông qua quá trình khử hydroxit (dehydroxylation) xảy ra ở nhiệt độ thấp (180-250 °C), tạo ra hematite rỗng xốp (porous Al-hematite) kế thừa hình dạng kim của goethite ban đầu. Cơ chế chuyển hóa này bao gồm sự dịch chuyển proton/Fe qua giao diện phản ứng ở giai đoạn đầu và được kiểm soát bởi ranh giới pha hai chiều ở nhiệt độ cao hơn. Quá trình này tạo ra các lỗ xốp song song trong các mặt phẳng đóng gói chặt chẽ của khoáng vật, kèm theo sự giải phóng nước và giảm thể tích khoảng 28,7%. Việc chuyển hóa Al-goethite thành hematite có thể cải thiện đáng kể khả năng thu hồi Al_2O_3 và làm giàu Fe trong bùn đỏ, đồng thời cải thiện tính chất vật lý của bùn đỏ.

- *Magnetite (Fe_3O_4)*: Là một khoáng vật Fe có từ tính mạnh. Mặc dù, magnetite có thể tồn tại tự nhiên trong bùn đỏ, nhưng thường có hàm lượng thấp. Sự hình thành magnetite chủ yếu diễn ra thông qua chuyển hóa từ hematite và goethite trong các quá trình xử lý nhiệt khử (reduction roasting). Ví dụ, quá trình khử thủy nhiệt với ion Fe^{2+} trong môi trường kiềm đậm đặc có thể chuyển hóa goethite thành magnetite với hiệu suất cao (> 96% Fe_3O_4). Quá trình khử các-bon nhiệt (carbothermic reduction) ở nhiệt độ 1.000 - 1.400 °C cũng là phương pháp phổ biến để tạo magnetite hoặc Fe kim loại. Các phản ứng trong quá trình khử các-bon nhiệt bao gồm việc chuyển hóa Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 , sau đó ôxy hóa thành FeO và cuối cùng là Fe kim loại, thông qua sự hình thành các ôxít các-bon (CO, CO_2).

Tầm quan trọng của magnetite đối với công nghệ thu hồi Fe bằng tuyển từ là rất lớn. Do magnetite có từ tính mạnh, việc chuyển hóa các dạng Fe phi từ tính hoặc yếu từ tính (hematite, goethite) thành magnetite là bước quan trọng để nâng cao hiệu quả thu hồi Fe bằng phương pháp tuyển từ. Hơn nữa, việc đạt được kích thước hạt Fe kim loại hoặc magnetite đủ lớn sau quá trình khử cũng là yếu tố then chốt để giải phóng quặng đuôi (gangue) trong quá trình nghiền và tăng hiệu quả tuyển từ.

- *Các dạng tồn tại khác của Fe:* Ngoài các dạng khoáng vật chính nêu trên, Fe trong bùn đỏ có thể tồn tại dưới các dạng khác như limonite, martite (giả hình sau magnetite), Fe silicat, và Fe cacbonat. Một số nghiên cứu cũng đã đề cập đến sự hình thành magnesi ferit (MgFe_2O_4) thông qua phương pháp thiêu kết từ hóa, cho phép thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ.

Việc thu hồi Fe từ bùn đỏ không chỉ đơn thuần là việc tách vật lý, mà đòi hỏi sự chuyển hóa pha khoáng vật từ dạng yếu từ tính (hematite, goethite) sang dạng mạnh từ tính (magnetite) hoặc kim loại để tối ưu hóa hiệu suất tuyển từ. Điều này là cần thiết, vì các khoáng vật Fe chính trong bùn đỏ như hematite và goethite có từ tính yếu, trong khi tuyển từ là một phương pháp hứa hẹn để thu hồi Fe nhưng lại không hiệu quả với hematite. Do đó, việc chuyển hóa sang magnetite hoặc Fe kim loại thông qua nung khử là bước không thể thiếu để đạt được hiệu suất cao. Thành công của quy trình công nghệ thu hồi Fe phụ thuộc trực tiếp vào khả năng kiểm soát các quá trình chuyển hóa khoáng vật này. Điều này ngụ ý rằng, công nghệ FBHC được đề xuất cần phải được thiết kế để tạo điều kiện hoặc kết hợp với một bước khử để đạt được các pha từ tính mong muốn. Môi trường tầng sôi, với khả năng truyền nhiệt và khối lượng tuyệt vời, có thể là một lò phản ứng lý tưởng cho các chuyển hóa như vậy, biến đây thành một khía cạnh trung tâm của công nghệ nghiên cứu.

Hơn nữa, sự tồn tại của Al-goethite không chỉ gây ra việc thất thoát Al, mà còn ảnh hưởng đến tính chất vật lý của bùn đỏ, làm phức tạp thêm quá trình xử lý bùn đỏ. Al-goethite phổ biến trong bùn đỏ, nơi Al thay thế đồng hình cho Fe. Al ở dạng khoáng vật này rất khó hòa tan trong quy trình công nghệ Bayer, dẫn đến thất thoát Al_2O_3 . Đồng thời, cấu trúc tinh thể không chặt chẽ của goethite và Al-goethite ảnh hưởng tiêu cực đến khả năng lắng, lọc và rửa của bùn đỏ. Do đó, việc xử lý được khoáng vật Al-goethite mang lại lợi ích kép, vừa tăng khả năng thu hồi Al_2O_3 , vừa nâng cao tính chất vật lý của bùn đỏ, từ đó giúp quản lý dễ dàng hơn. Bất kỳ công nghệ nào nhằm thu hồi tối đa các kim loại trong bùn đỏ, bao gồm cả công nghệ FBHC, đều phải xem xét đến giải pháp kỹ thuật chiến lược để phá vỡ hoặc chuyển hóa hoàn toàn Al-goethite. Điều này có thể liên quan đến các bước tiền xử lý hoặc tích hợp các điều kiện cụ thể trong lò phản ứng tầng sôi, để thúc

đẩy quá trình hòa tan của Al từ ma trận Fe hoặc chuyển hóa Al sang các dạng dễ dàng xử lý hơn.

b) Các dạng tồn tại của Al trong bùn đỏ:

Các dạng tồn tại của Al trong bùn đỏ không đơn giản chỉ là các hợp chất dư thừa từ quặng thô ban đầu, mà là kết quả của một quá trình chuyển hóa vật lý và hóa học phức tạp trong quy trình công nghệ Bayer. Các dạng tồn tại này có thể được phân loại thành 02 nhóm chính, tùy thuộc vào nguồn gốc của chúng:

- Các khoáng vật gốc từ quặng bôxít:

+ *Gibbsite* ($Al(OH)_3$): Đây là khoáng vật chứa Al phổ biến nhất trong quặng bôxít ở Lâm Đồng, chiếm phần lớn hàm lượng Al_2O_3 ban đầu. Gibbsite tương đối dễ hòa tan trong dung dịch NaOH nóng của quy trình công nghệ Bayer để tạo thành natri aluminate ($NaAlO_2$).

+ *Boehmite* ($AlO(OH)$) và *Diaspore* ($AlO(OH)$): Các khoáng vật này cũng là ôxít hydrôxít của Al. Chúng khó hòa tan hơn gibbsite trong điều kiện của quy trình công nghệ Bayer ở nhiệt độ thấp. Do đó, một phần boehmite và diaspore không hòa tan sẽ được giữ lại trong bùn đỏ.

+ *Khoáng sét hay kaolinite* ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$): Là một khoáng sét giàu Al và Si, thường có mặt trong quặng bôxít. Trong quá trình hòa tách kiềm, kaolinite phản ứng để tạo ra các hợp chất phức tạp, thay vì hòa tan hoàn toàn, dẫn đến thất thoát Al và Si vào trong bùn đỏ.

- Các khoáng vật thứ cấp được hình thành trong quy trình công nghệ Bayer:

+ *Sodalite* ($Na_8(Al_6Si_6O_{24})Cl_2$): Là khoáng vật thứ cấp quan trọng nhất được tạo ra trong quá trình sản xuất. Sodalite được hình thành khi Al hòa tan phản ứng với Si không hòa tan (từ kaolinite và thạch anh) trong môi trường kiềm đậm đặc. Cấu trúc lồng tinh thể của sodalite giữ lại các ion Na^+ và Al^{3+} làm giảm đáng kể hiệu suất thu hồi Al.

+ *Cancrinite* ($Na_6Ca_2.2H_2O$): Tương tự như sodalite, cancrinite cũng là một hợp chất aluminosilicat natri-canxi phức tạp, hình thành trong quá trình hòa tách. Sự hình thành các khoáng vật này là nguyên nhân chính gây thất thoát Al và NaOH vào

bùn đỏ.

3.1.2. Hàm lượng thành phần hóa học chính trong bùn đỏ và các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình kết tủa sắt, nhôm

Số liệu trong *Bảng 3.1* trình bày kết quả phân tích các thành phần chính của mẫu bùn đỏ khảo sát tại Nhà máy Alumin Nhân Cơ. Số liệu phân tích cho thấy, hàm lượng Fe_2O_3 và Al_2O_3 trong bùn đỏ rất cao, lần lượt đạt 44,42% và 19,73%. Ngoài ra, hàm lượng SiO_2 và TiO_2 trong mẫu bùn đỏ lần lượt đạt 13,41% và 7,25%. Riêng hàm lượng thành phần Na_2O và CaO tương ứng đạt 10,6% và 1,81%.

Ngoài ra, có chứa lượng nhỏ SO_2 (0,72%) và P_2O_5 (0,25%) và các thành phần hóa học khác khoảng 1,81%.

Bảng 3.1. Thành phần hóa học của bùn đỏ trong mẫu khảo sát

STT	Hợp chất	Tân Rai (%)	Nhân Cơ (%)	Mẫu bùn mẫu khảo sát (%)	SD (%)	Nhận xét
1	Fe_2O_3	46,41	46,32	44,42	1,25	Rất tương đồng giữa ba mẫu (chênh < 5 %), phản ánh đặc trưng quặng giàu sắt của bùn đỏ Bayer Việt Nam
2	Al_2O_3	16,91	17,56	19,73	0,90	Dao động trong khoảng $\pm 15\%$; mẫu nghiên cứu hơi cao hơn, có thể do khác biệt mức rửa hoặc tỷ lệ hòa tan Al trong dung dịch
3	SiO_2	6,62	6,72	13,41	0,70	Mẫu nghiên cứu cao hơn ~2 lần; do phương pháp tham khảo xác định trên phần hòa tan toàn phần, còn mẫu bùn đỏ cũ có thể đã loại một

STT	Hợp chất	Tân Rai (%)	Nhân Cơ (%)	Mẫu bùn mẫu khảo sát (%)	SD (%)	Nhận xét
						phần silicat không tan
4	TiO ₂	5,48	7,20	7,25	0,32	Giá trị rất gần nhau; dao động nhỏ, phù hợp với ổn định pha anatase/rutile trong bùn đỏ
5	Na ₂ O	5,06	5,43	10,60	0,78	Mẫu nghiên cứu có Na ₂ O cao hơn đáng kể (~gấp đôi); khả năng mẫu chưa trung hòa hoàn toàn hoặc khác quy trình rửa
6	CaO	4,48	5,20	1,81	0,11	Thấp hơn rõ rệt; do mẫu nghiên cứu chưa qua trung hòa bằng vôi, trong khi Tân Rai–Nhân Cơ trung hòa bằng Ca(OH) ₂
7	SO ₂	-	-	0,72	0,05	
8	P ₂ O ₅	-	-	0,25	0,03	
9	Khác	-	-	1,81	0,15	

Ghi chú: Độ lệch chuẩn (SD) được tính từ kết quả trung bình của 7 lần xác định (n = 7)

Kết quả phân tích thành phần oxit chính của mẫu bùn đỏ trong nghiên cứu cho thấy sự tương đồng rõ rệt với các kết quả đã được công bố cho bùn đỏ Tân Rai và Nhân Cơ, đặc biệt ở các thành phần chủ đạo như Fe₂O₃, Al₂O₃ và TiO₂. Hàm lượng Fe₂O₃ dao động quanh 44–46 %, phản ánh đặc trưng giàu sắt của bùn đỏ Bayer tại khu vực Tây Nguyên. Hàm lượng Al₂O₃ và TiO₂ cũng nằm trong giới hạn

sai khác cho phép (dưới $\pm 15\%$), cho thấy tính nhất quán về bản chất khoáng hóa của nguồn nguyên liệu.

Một số sai khác được ghi nhận ở SiO_2 , Na_2O và CaO được giải thích hợp lý bởi sự khác biệt trong phương pháp tiêu hủy mẫu (US EPA 3051A chỉ hòa tan một phần silicat) và mức độ trung hòa bằng vôi tại nhà máy. Các khác biệt này không làm thay đổi quan hệ tương đối giữa các oxit chính, mà phản ánh đúng quá trình xử lý thực tế của bùn đỏ tại Việt Nam.

Từ sự tương đồng về xu hướng thành phần và đặc điểm hóa học, có thể khẳng định rằng mẫu bùn đỏ sử dụng trong nghiên cứu này mang tính đại diện cao cho bùn đỏ phát sinh từ các nhà máy alumin Tân Rai – Nhân Cơ. Kết quả này đồng thời củng cố cơ sở khoa học cho việc lựa chọn mẫu nghiên cứu, đảm bảo tính tin cậy khi sử dụng để đánh giá quá trình thu hồi sắt, nhôm và phát triển hướng xử lý – tái sử dụng bùn đỏ sau này.

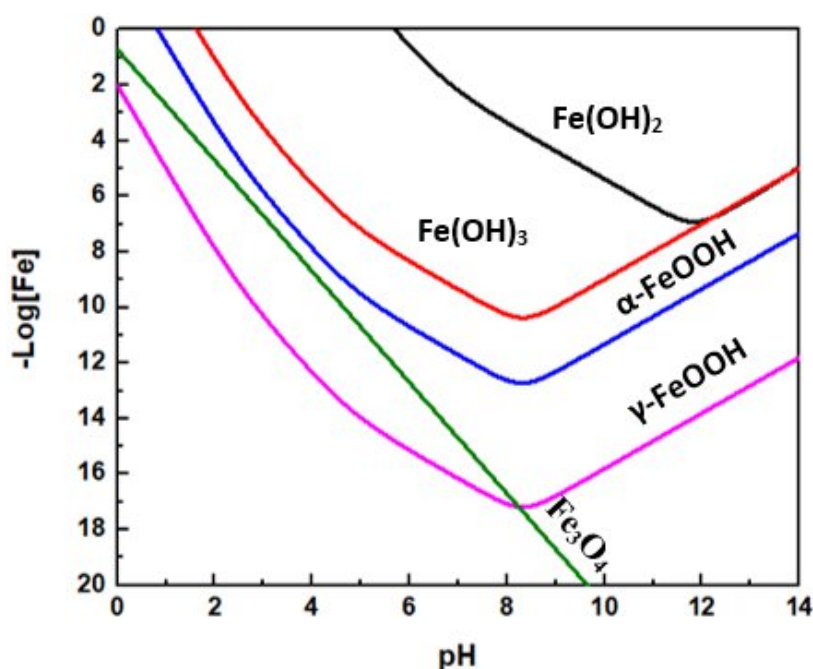
Bảng 3.2. Thành phần bùn đỏ của một số quốc gia

Thành phần (% khối lượng)	Úc (Kwinana/Gladstone)	Brazil	Trung Quốc (Sơn Đông/Quý Châu)
Fe_2O_3	30 – 60	~27,0	8 – 48
Al_2O_3	15 – 25	~22,9	10 – 30
SiO_2	5 – 20	~19,2	5 – 54
TiO_2	2 – 25	~3,0	0 – 10
Na_2O	2 – 10	~8,0	2 – 12
CaO	2 – 8	1 – 2	2 – 46

Thành phần các oxit chính trong bùn đỏ Việt Nam hoàn toàn nằm trong phổ biến động của các nhà sản xuất toàn cầu. Đặc biệt, bùn đỏ Việt Nam thuộc nhóm giàu sắt (hàm lượng $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 46\%$), tương tự bùn đỏ từ Úc, và có hàm lượng SiO_2 tương đối thấp ($< 7\%$). Đây là một lợi thế kỹ thuật vì silic thường gây tiêu tốn hóa chất trong các quy trình thủy luyện. Sự tương đồng này khẳng định mẫu nghiên cứu

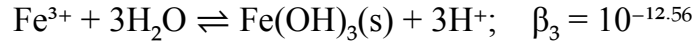
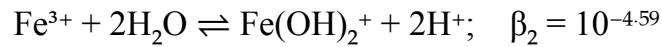
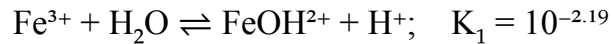
của luận án là một đại diện tiêu biểu cho loại bùn đỏ phổ biến, phát sinh từ quy trình Bayer. Do đó, quy trình công nghệ FBHC được phát triển không chỉ có ý nghĩa cho Việt Nam mà còn có tiềm năng ứng dụng quốc tế, đặc biệt cho các nguồn bùn đỏ có đặc tính tương tự.

Dựa vào các kết quả phân tích thực tế và cơ sở lý thuyết, luận án đã tiến hành thử nghiệm sử dụng phương pháp thử lọc (jar test) để đánh giá ảnh hưởng của giá trị pH đến quá trình kết tủa Fe. Do quá trình oxy hóa hydroxit Fe(II) đã được biết là tạo ra pha goethite, nên natri bicarbonat (NaHCO_3) được sử dụng để đệm pH trong quá trình kết tủa (nồng độ Fe^{2+} ban đầu là 5 mM, tương đương 780 ppm). Ngoài ra, phức cacbonat Fe(II) có thể hình thành nhằm làm giảm tính khắc nghiệt của quá trình kết tủa hydroxit Fe(III) trong phạm vi giá trị pH khảo sát. Như thể hiện trong *Hình 3.1* dưới đây, hiệu quả loại bỏ Fe theo giá trị pH khi sử dụng muối NaHCO_3 tương tự như khi sử dụng NaOH, với hiệu quả loại bỏ tối đa ở giá trị pH = 6,5.

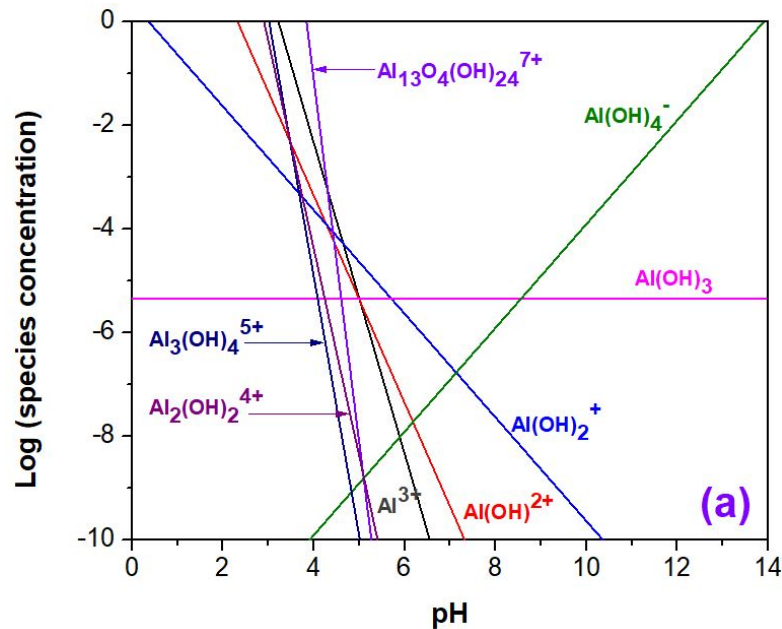
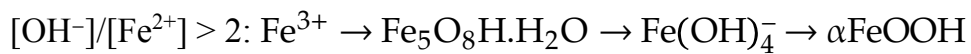
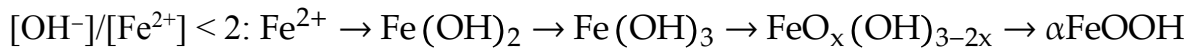


Hình 3.1. Ảnh hưởng của pH đến sự phân bố các phức chất của Fe (điều kiện phản ứng: $[\text{Fe}^{2+}] = 780 \text{ mg/L}$, tốc độ khuấy 100 vòng/phút)

Trong điều kiện của hệ thống hiếu khí, quá trình kết tủa Fe xảy ra do phản ứng oxy hóa chuyển hóa từ Fe^{2+} lên Fe^{3+} và sự hình thành oxy hydroxit, được diễn tả thông qua các phản ứng hóa học dưới đây:



Mặt khác, quá trình chuyển pha từ hydroxit Fe sang oxy hydroxit diễn ra qua ba bước chính: Kết tủa, hòa tan và tái kết tinh. Cơ chế phản ứng phụ thuộc mạnh vào tỉ số:

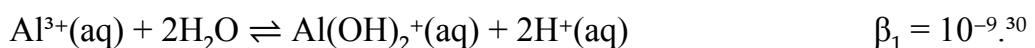
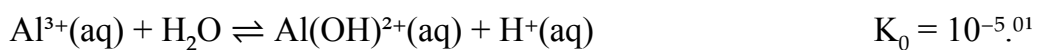


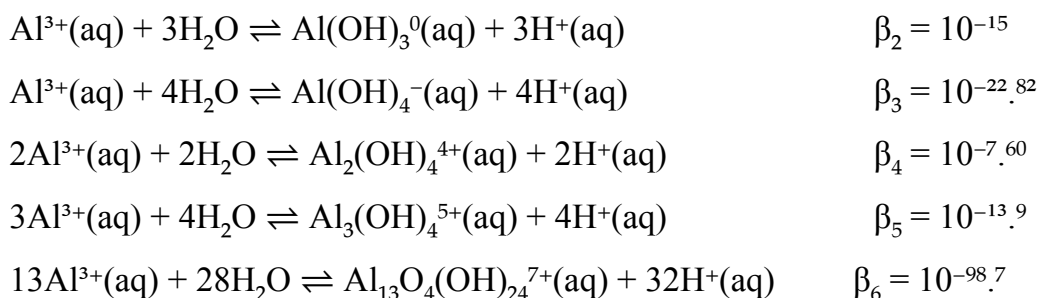
Hình 3.2. Ảnh hưởng của pH đến sự phân bố các phức chất của Al^{3+}

(điều kiện phản ứng: $[\text{Al}^{3+}] = 382 \text{ mg/L}$; tỷ lệ mol $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Al}^{3+}]$ là 1,2;

tốc độ dòng chảy $U = 30,5 \text{ m/h}$)

Biểu đồ độ tan của các phức chất Al theo pH được trình bày trong *Hình 3.2*. Các ion Al^{3+} tồn tại trong nước dưới nhiều dạng chất thủy phân khác nhau. Sự gia tăng pH thúc đẩy quá trình hình thành các phức hydroxit của Al^{3+} , được mô tả trong các phương trình dưới đây:





Kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ rắn được hình thành trong khoảng pH từ 5 - 8, ở trạng thái cân bằng với các dạng hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ và $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Khi điều kiện pH > 9, hydroxit sẽ chuyển sang dạng hòa tan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Tốc độ hình thành kết tủa của các phức chất Al^{3+} phụ thuộc chủ yếu vào giá trị pH của dung dịch, do $\text{Al}(\text{OH})_3$ là một hợp chất lưỡng tính. Mặc dù, có dẫn liệu khoa học cho rằng, quá trình keo tụ của các dạng tồn tại của Al^{3+} có thể xảy ra trong một khoảng pH rộng, $\text{Al}(\text{OH})_3$ vô định hình đạt độ tan thấp nhất tại pH xấp xỉ 8. Hiệu suất của quá trình FBHC về bản chất bị chi phối bởi độ tan của Al^{3+} , yếu tố này ảnh hưởng trực tiếp đến tỷ lệ thu hồi và tỷ lệ kết tinh. Do đó, pH đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong quá trình tạo hạt bayerit, vì nó quyết định đến sự phân bố của các dạng tồn tại của Al^{3+} .

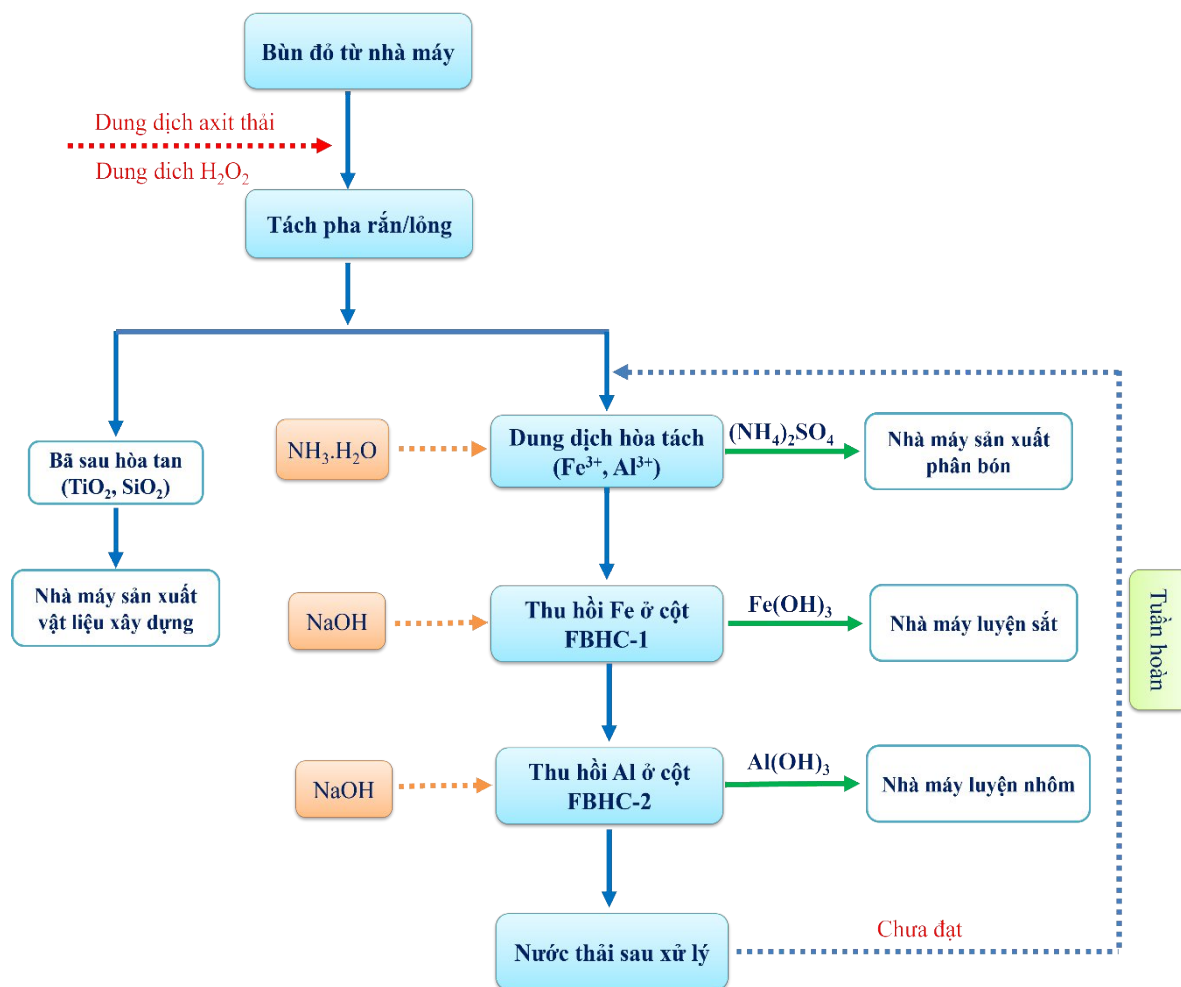
3.2. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TÀNG SÔI ĐỂ THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ

Quy trình công nghệ đề xuất nhằm thu hồi Fe và Al từ bùn đỏ bằng công nghệ FBHC được thiết kế theo các bước tuần tự, đảm bảo hiệu quả tối ưu và giảm thiểu chất thải thứ cấp phát sinh cũng như tác động đến môi trường.

Trong nghiên cứu này, một quy trình kỹ thuật có tiềm năng khả thi về kinh tế đã được đề xuất nhằm thu hồi trên 99% Fe và Al từ bùn đỏ thông qua phương pháp hòa tách và FBHC, sử dụng các hóa chất công nghiệp giá rẻ, như axit thải và NH_3 thải. Đây là những tác nhân có thể dễ dàng thu được với chi phí thấp trong các khu công nghiệp tập trung. Quy trình công nghệ được minh họa trong *Hình 3.3*, các nguyên tố Fe và Al được hòa tách khỏi bùn đỏ bằng phản ứng thủy nhiệt với H_2SO_4 thải, tạo ra dung dịch chứa Fe^{3+} và Al^{3+} . Sau đó, H_2O_2 được bổ sung vào dung dịch nhằm oxy hóa hoàn toàn Fe^{2+} thành Fe^{3+} và tiếp theo, NH_3 thải được sử dụng làm chất kết tủa các ion kim loại. Dựa vào sự khác biệt về tích số tan (K_{sp}), các ion Fe^{3+}

và Al^{3+} được tách biệt thông qua quá trình kết tủa dần. Các sản phẩm kết tủa Fe và Al sau đó có thể được cung cấp cho nhà máy luyện thép và nhà máy luyện Al tương ứng. Ngoài ra, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong dung dịch mẹ có thể được đưa đến nhà máy sản xuất phân bón để sử dụng làm nguyên liệu sản xuất phân hóa học[99].

Dung dịch sau khi xử lý sẽ được kiểm tra chất lượng để đảm bảo đạt quy chuẩn xả thải theo quy định. Nếu nước thải sau xử lý chưa đạt yêu cầu, quy trình sẽ được tuần hoàn trở lại giai đoạn xử lý dung dịch chứa Fe^{3+} , Al^{3+} nhằm tăng hiệu quả thu hồi và giảm thiểu tác động môi trường. Mặt khác, phần cặn không tan sau phản ứng thủy nhiệt, giàu SiO_2 và TiO_2 , có thể được sử dụng cho các nhà máy sản xuất vật liệu xây dựng [100] . Như vậy, bùn đỏ được xử lý và sử dụng một cách an toàn theo từng giai đoạn, mang lại nhiều lợi ích, như loại bỏ tính kiềm của bùn đỏ, thu hồi hiệu quả các kim loại có giá trị (Fe, Al) làm nguyên liệu công nghiệp và tận dụng phần dư có giá trị thấp để làm vật liệu xây dựng. Quy trình này thể hiện tính liên tục, hiệu quả cao trong việc thu hồi các kim loại Fe và Al, đồng thời giảm thiểu lượng chất thải phát sinh và bảo đảm môi trường được bảo vệ theo các quy chuẩn hiện hành.

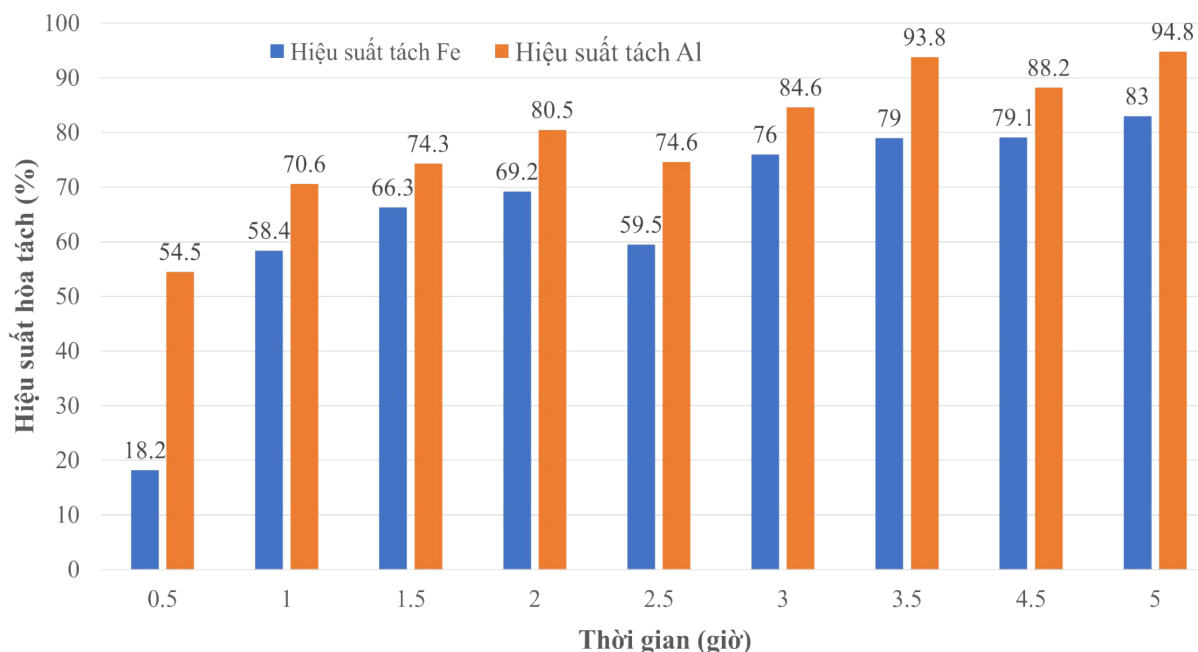


Hình 3.3. Quá trình thu hồi Fe và Al từ bùn đỏ

3.3. YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH THU HỒI KIM LOẠI BẰNG PHƯƠNG PHÁP HÒA TÁCH VÀ KẾT TỦA HÓA HỌC THÔNG THƯỜNG

3.3.1. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất hòa tách

Hiệu suất hòa tách Fe và Al từ bùn đỏ được khảo sát trong khoảng 0,5-5,0 giờ ở điều kiện như trên và thể hiện trong *Hình 3.4*. Kết quả cho thấy, hiệu suất tăng theo thời gian, đạt 83% đối với Fe và 94,8% đối với Al sau 5 giờ. Điều này chứng tỏ Fe và Al có khả năng hòa tan cao và phản ứng đạt gần trạng thái cân bằng sau 5 giờ.



Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất hòa tách Fe và Al từ bùn đỏ

Đáng chú ý, sự hòa tan Ti tăng khi kéo dài thời gian phản ứng, trong khi Si không thể hiện xu hướng rõ ràng. Hiện tượng này phù hợp với các nghiên cứu trước [101] [102] đã chỉ ra, Fe và Al dễ hòa tan hơn trong môi trường axit, trong khi Ti chủ yếu tồn tại dưới dạng khoáng bền (rutile, anatase) nên ít bị tách chiết trong thời gian ngắn. Việc kéo dài phản ứng làm gia tăng nguy cơ hòa tan Ti, ảnh hưởng đến độ chọn lọc nếu tiếp tục xử lý ở quy mô lớn.

Bảng 3.3. Nồng độ tổng số các nguyên tố trong mẫu bùn đỏ sau khi phân hủy axit và phân tích bằng máy ICP-MS

Thành phần	pH	Mg	Al	Fe	Ca	SO ₄ ²⁻	Zn	Ni
Đơn vị	-	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Nồng độ	6,8	42,6	339,5	423	188	1850	16,5	5,26

So sánh với các nghiên cứu trước đó cho thấy, tỷ lệ thu hồi Fe và Al trong nghiên cứu này (83% và 94,8%) nằm trong khoảng cao của giá trị tham khảo, đồng thời đạt được ở điều kiện phản ứng tương đối nhẹ (75°C, 5 giờ). Như vậy, thời gian phản ứng 5 giờ được xác định là tối ưu, cân bằng giữa hiệu suất hòa tách và hạn chế

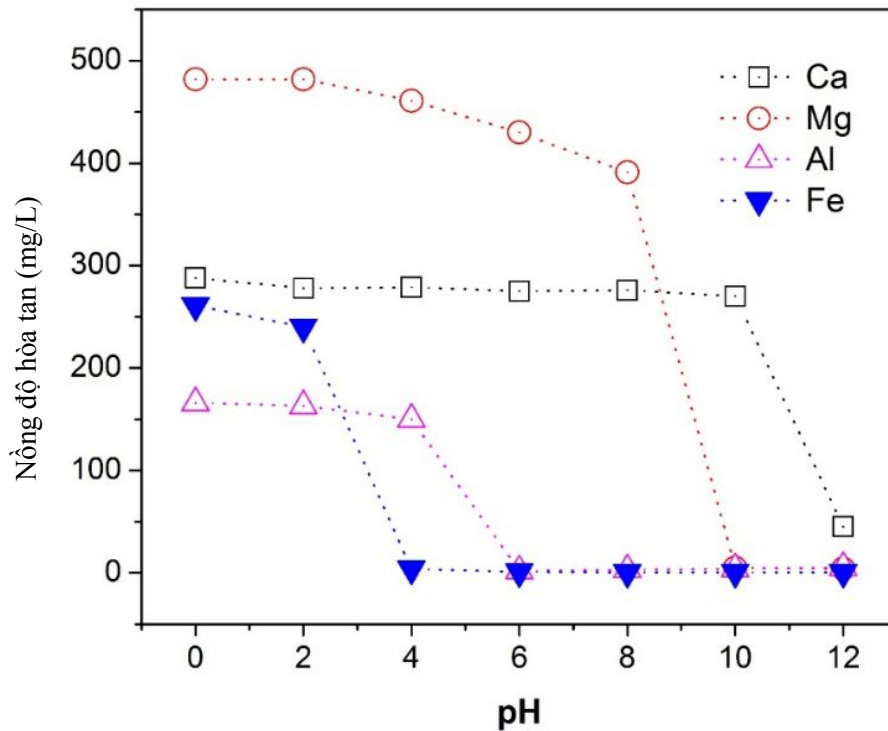
sự hòa tan các nguyên tố không mong muốn. Nồng độ kim loại trong dung dịch sau 5 giờ phản ứng được trình bày chi tiết trong *Bảng 3.3*.

Từ kết quả thực nghiệm, các điều kiện đề xuất cho quá trình hòa tách như sau:

- H_2SO_4 đặc 37%, bổ sung H_2O_2
- Tỷ lệ S/L = 1:5
- Tốc độ khuấy: 150 rpm
- Nhiệt độ phản ứng: 75°C

3.3.2. Ảnh hưởng của pH đến độ hòa tan kim loại

Hình 3.5 trình bày sự thay đổi nồng độ hòa tan của Fe, Al, Ca và Mg theo giá trị pH trong dung dịch hòa tách bùn đỏ. Kết quả cho thấy, pH là yếu tố quyết định sự hòa tan và kết tủa của Fe và Al, trong khi Ca và Mg ít biến động hơn ở vùng pH axit đến trung tính. Cụ thể, Fe^{3+} bắt đầu kết tủa từ pH: $\sim 3,0$ và gần như loại bỏ hoàn toàn ở $\text{pH} \geq 4,0$. Al^{3+} ổn định đến khoảng $\text{pH} = 5,0$, sau đó giảm nhanh và đạt mức kết tủa gần hoàn toàn tại $\text{pH} = 6,0 - 7,0$. Ở môi trường kiềm mạnh ($\text{pH} \geq 10,0$), nồng độ Al tăng trở lại, phản ánh hiện tượng tái hòa tan do hình thành aluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$. Trong khi đó, Mg^{2+} duy trì ổn định đến pH: $\sim 8,0$ rồi bắt đầu kết tủa, còn Ca^{2+} chỉ giảm rõ ở pH: $\sim 11,0$. Những kết quả này chứng tỏ rằng Fe có thể được loại bỏ hiệu quả trong khoảng $\text{pH} = 3,5 - 4,0$, trong khi Al tách chọn lọc ở $\text{pH} = 6,0 - 7,0$. Cách tiếp cận theo từng giai đoạn pH không chỉ nâng cao hiệu quả thu hồi mà còn hạn chế sự kết tủa đồng thời của Ca và Mg, từ đó cải thiện độ tinh khiết của sản phẩm. Xu hướng quan sát này phù hợp với các nghiên cứu trước về hành vi hòa tan của Fe, Al và các kim loại kiềm thổ trong bùn đỏ [101] [102], đồng thời củng cố cơ sở khoa học cho việc áp dụng phương pháp trung hòa phân đoạn trong xử lý quy mô lớn.

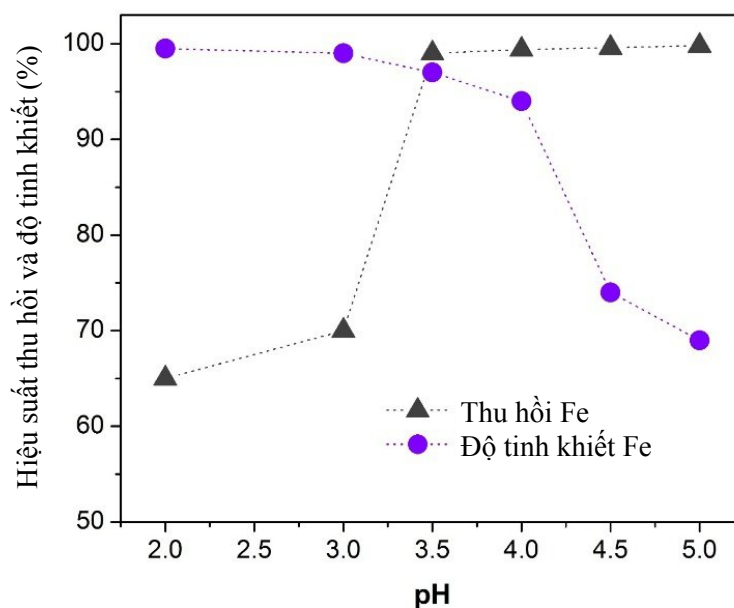


Hình 3.5. Độ hòa tan của các kim loại chính (Fe, Al, Ca, Mg) trong dung dịch hòa tách bùn đỏ theo giá trị pH

3.3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi và độ tinh khiết của Fe

Hình 3.6 Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH trung hòa đến hiệu suất thu hồi và độ tinh khiết của kết tủa $Fe(OH)_3$ minh họa mối quan hệ giữa pH và hai chỉ số (i) hiệu suất thu hồi (Fe recovery); (ii) độ tinh khiết kết tủa (Fe purity). Khi pH tăng từ 2 đến 3,5, hiệu suất thu hồi Fe tăng nhanh, đạt > 98% ở $pH \geq 3,5$, cho thấy quá trình kết tủa $Fe(OH)_3$ diễn ra hiệu quả trong môi trường hơi axit đến trung tính nhẹ. Tuy nhiên, độ tinh khiết của kết tủa giảm đáng kể khi pH vượt quá 3,5 do sự đồng kết tủa của các ion khác, đặc biệt là Al^{3+} . Trong khoảng pH 3,5 - 4,0, sự cân bằng giữa hiệu suất và độ tinh khiết đạt mức tối ưu: (i) hiệu suất > 98,6% và (ii) độ tinh khiết vẫn duy trì trên 93,4%. Nếu pH tiếp tục tăng (> 4), độ tinh khiết giảm nhanh xuống dưới 80% mặc dù hiệu suất vẫn gần cực đại. Kết quả này chứng tỏ rằng, pH là thông số quyết định hiệu quả của quá trình thu hồi Fe. Khoảng pH từ 3,5 - 4,0 được xác định là điều kiện tối ưu, vừa đảm bảo hiệu suất cao, vừa duy trì chất lượng sản phẩm phù hợp cho ứng dụng công nghiệp. Sự suy giảm nồng độ Al ở pH cao hơn phản ánh quá trình kết tủa đồng thời $Al(OH)_3$ cùng với $Fe(OH)_3$, làm giảm độ chọn lọc của sản phẩm thu hồi và

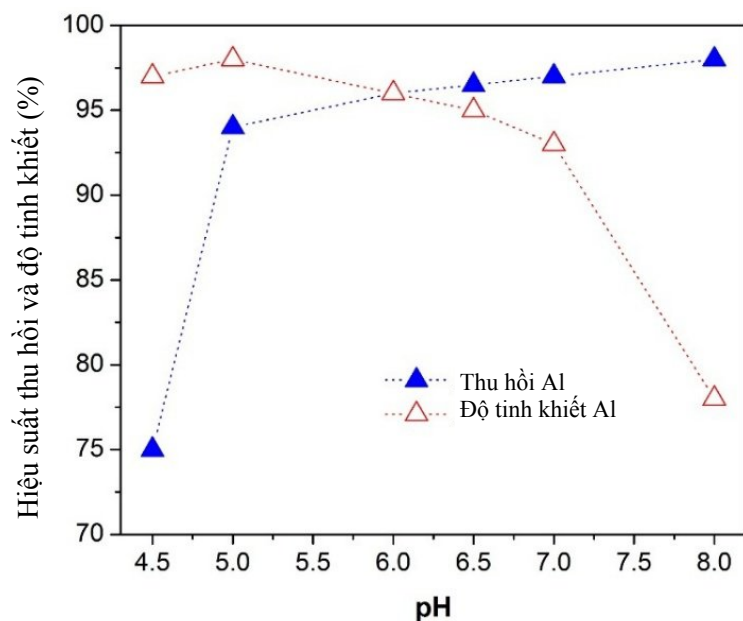
có thể hạn chế đến tiềm năng sử dụng sản phẩm sau thu hồi.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của pH trung hòa đến hiệu suất thu hồi và độ tinh khiết của kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$

3.3.4. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả thu hồi và độ tinh khiết của Al

Hình 3.7 thể hiện sự biến đổi hiệu suất thu hồi (Al recovery) và độ tinh khiết (Al purity) của kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$ theo pH trung hòa. Kết quả cho thấy, quá trình kết tủa Al phụ thuộc mạnh vào pH và cần lựa chọn khoảng giá trị thích hợp để đạt đồng thời hiệu suất cao và độ tinh khiết tốt. Tại pH = 4,5, hiệu suất thu hồi Al chỉ đạt ~75%, phản ánh phần lớn Al vẫn ở trạng thái hòa tan. Khi pH tăng lên 5,0 - 6,5, hiệu suất thu hồi tăng nhanh và vượt 95%, trong khi độ tinh khiết duy trì ở mức 92 - 97%. Đây được xác định là vùng pH tối ưu để thu hồi $\text{Al}(\text{OH})_3$ với chất lượng sản phẩm cao. Ngược lại, khi pH > 7,0, độ tinh khiết giảm đáng kể, mặc dù hiệu suất vẫn ở mức cao, chủ yếu do sự đồng kết tủa của Ca^{2+} và Mg^{2+} , cùng với sự tái hòa tan một phần Al ở dạng aluminat $[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$ trong môi trường kiềm mạnh (pH $\geq$ 8,0). Kết hợp với dữ liệu về hành vi hòa tan kim loại (Hình 3.7), khoảng pH = 6,0 - 7,0 được xác định là điều kiện tối ưu cho quá trình thu hồi Al, vừa đảm bảo hiệu suất cao (> 95%), vừa duy trì độ tinh khiết thích hợp cho ứng dụng công nghiệp.



Hình 3.7. Ảnh hưởng của pH trung hòa đến hiệu suất thu hồi và độ tinh khiết của kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$

3.3.5. Đánh giá chung quá trình hòa tách và thu hồi Fe, Al bằng phương pháp kết tủa thông thường

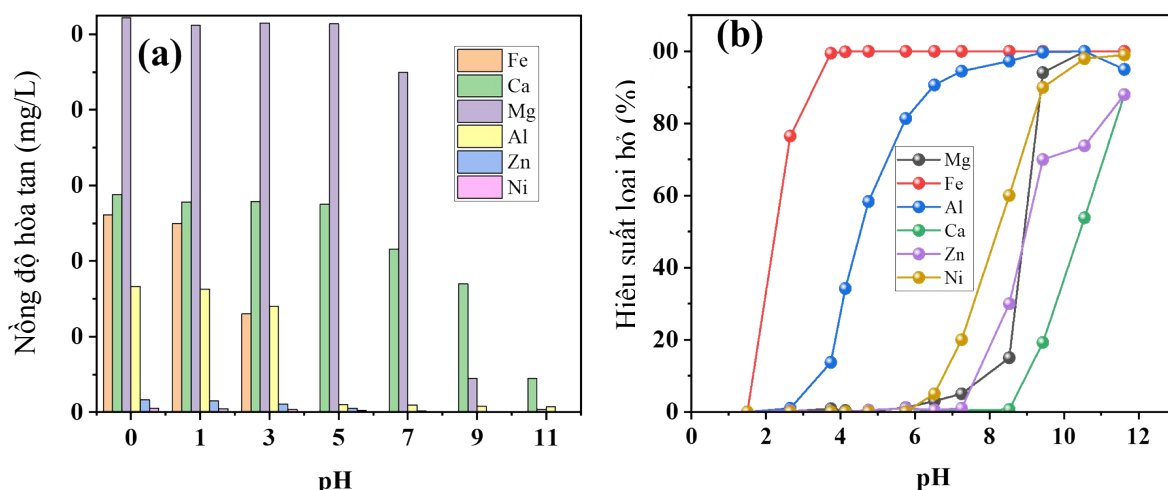
Khả năng thu hồi đồng thời Fe và Al từ dung dịch hòa tách bùn đỏ thông qua quá trình kết tủa chọn lọc theo pH. Fe được tách hiệu quả ở pH 3,5 - 4,0 với hiệu suất 97,6% và độ tinh khiết 93,4%, trong khi Al được thu hồi tối ưu tại pH 6,0 - 7,0 với hiệu suất 99,2% và độ tinh khiết 98,5%. Các kim loại khác (Ca, Mg) chủ yếu duy trì ở dạng hòa tan trong khoảng pH này, giúp nâng cao tính chọn lọc của quy trình. Ưu điểm nổi bật của phương pháp là dễ dàng tích hợp vào hệ thống trung hòa nước thải sau hòa tách hiện có, với chi phí vận hành thấp nhờ sử dụng các chất kiềm phổ biến như NaOH hoặc NH_3 . Ngoài ra, việc bổ sung tác nhân oxy hóa có thể tăng cường hiệu quả chuyển $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$, qua đó cải thiện độ tinh khiết sản phẩm

3.4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TÀNG SÔI THU HỒI SẮT, NHÔM TRONG Bùn ĐỎ

3.4.1. Ảnh hưởng của các loại ion khác

Hình 3.8 minh họa sự thay đổi độ tan của các ion kim loại chính theo giá trị pH. Fe^{3+} chủ yếu kết tủa ở khoảng pH = $4 \pm 0,1$, trong khi Al^{3+} bắt đầu kết tủa đáng kể trong khoảng pH từ 6 - 7 và có xu hướng tan trở lại ở pH từ 8,5 - 9,0 [103]. Nồng

độ Ca và Mg hầu như không thay đổi khi $\text{pH} < 7$. Tuy nhiên, các hydroxit của chúng bắt đầu kết tủa khi pH tăng vượt quá 7 và sự kết tủa rõ rệt hơn ở $\text{pH} > 9$. Điều này cho phép thu hồi chọn lọc Fe^{3+} bằng cách duy trì giá trị $\text{pH} = 4$, sau đó thu hồi Al^{3+} khi pH tăng trên 6. Trong khoảng giá trị pH từ 6 - 7, hiệu suất loại bỏ Al^{3+} vượt quá 97,95%. Tuy nhiên, hiệu suất này giảm nhẹ khi pH vượt trên 8,5 do Al^{3+} bị hòa tan trở lại. Trong quá trình này, các tạp chất như Ca^{2+} , Mg^{2+} và các cation kim loại khác được loại bỏ thông qua sự kết tủa keo tụ của Al^{3+} , góp phần nâng cao chất lượng nước đã xử lý. Tuy nhiên, sự kết tủa đồng thời có thể làm giảm độ tinh khiết của sản phẩm Al^{3+} . Hơn nữa, kết quả cho thấy, độ tan của Zn^{2+} và Ni^{2+} cũng giảm khi pH tăng; Zn^{2+} bắt đầu kết tủa đáng kể gần $\text{pH} = 5$ và gần như được loại bỏ hoàn toàn khi $\text{pH} > 9$, trong khi Ni^{2+} cần pH cao hơn để đạt hiệu quả loại bỏ tương tự [104]. Điều này cho thấy, Zn và Ni ít bị ảnh hưởng trong quá trình thu hồi Fe và Al nhưng có thể được loại bỏ hiệu quả trong giai đoạn kiềm cuối cùng. Tuy nhiên, việc nâng giá trị pH quá cao, có thể dẫn đến kết tủa đồng thời với Al^{3+} , ảnh hưởng đến độ tinh khiết sản phẩm thu hồi, do đó việc kiểm soát giá trị pH chính xác ở mỗi bước xử lý đóng vai trò quyết định để tối ưu hóa hiệu quả và tính chọn lọc của quá trình thu hồi.



Hình 3.8. Mức độ hòa tan của kim loại (a) và hiệu quả loại bỏ kim loại (b) từ dung dịch bùn đỏ dưới các điều kiện pH khác nhau

Dữ liệu thí nghiệm cho thấy, hiệu suất loại bỏ các kim loại chính từ bùn đỏ ở các giá trị pH khác nhau (Hình 3.8). Ở $\text{pH} < 3,8 \pm 0,1$, nồng độ Al^{3+} hầu như không

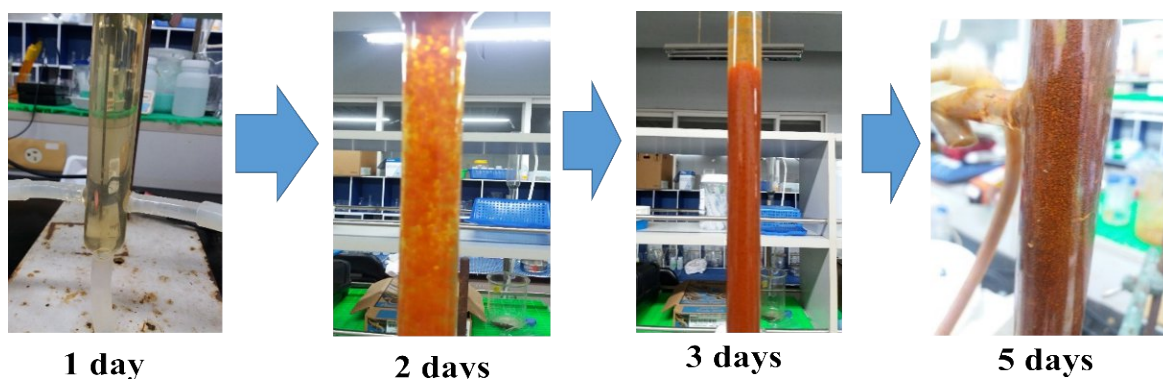
đôi, trong khi hiệu suất loại bỏ Fe^{3+} đạt 99,46%, cho thấy quá trình chiết tách Fe^{3+} từ pha lỏng diễn ra hiệu quả và chọn lọc. Khi pH tăng > 4, hiệu suất loại bỏ Al^{3+} tăng mạnh do sự kết tủa của $\text{Al}(\text{OH})_3$ [104]. Khi pH vượt > 8, sự loại bỏ đáng kể của Ca và Mg diễn ra, do sự hình thành kết tủa hydroxit của chúng. Do đó, $\text{Al}(\text{OH})_3$ có độ tinh khiết cao có thể được thu hồi tối ưu trong khoảng pH từ 4 - 5,5. Tuy nhiên, quá trình kết tủa chọn lọc theo từng bước của các ion theo thứ tự $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Ni}$ đặt ra thách thức, vì Fe và Al có xu hướng kết tủa đồng thời trong cùng khoảng giá trị pH này, có thể làm giảm độ tinh khiết của sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$. Để giải quyết vấn đề này, Fe^{2+} được oxy hóa thành Fe^{3+} trước khi bắt đầu trung hòa pH có kiểm soát, nhằm tăng tính chọn lọc trong quá trình tách kim loại [105]. Hơn nữa, kết quả thí nghiệm cho thấy, Zn^{2+} bắt đầu kết tủa rõ rệt ở gần giá trị pH = 5 và đạt hiệu suất loại bỏ gần 99% ở pH > 9. Ni^{2+} , ngược lại, cần pH cao hơn để loại bỏ hiệu quả, đạt khoảng 60% ở pH = 8,5 và lên đến 99% ở pH = 11. Những kết quả này chỉ ra, quá trình xử lý kiềm ở giai đoạn sau không chỉ giúp loại bỏ các kim loại kiềm thổ mà còn hiệu quả với các kim loại vết như Zn và Ni. Tuy nhiên, việc kiểm soát chính xác pH ở mỗi giai đoạn rất quan trọng để tối ưu hóa hiệu suất thu hồi và bảo đảm độ tinh khiết của sản phẩm.

3.4.2. Thu hồi sắt qua hệ phản ứng kết tinh tạo hạt đồng thể tăng sôi quy mô thử nghiệm

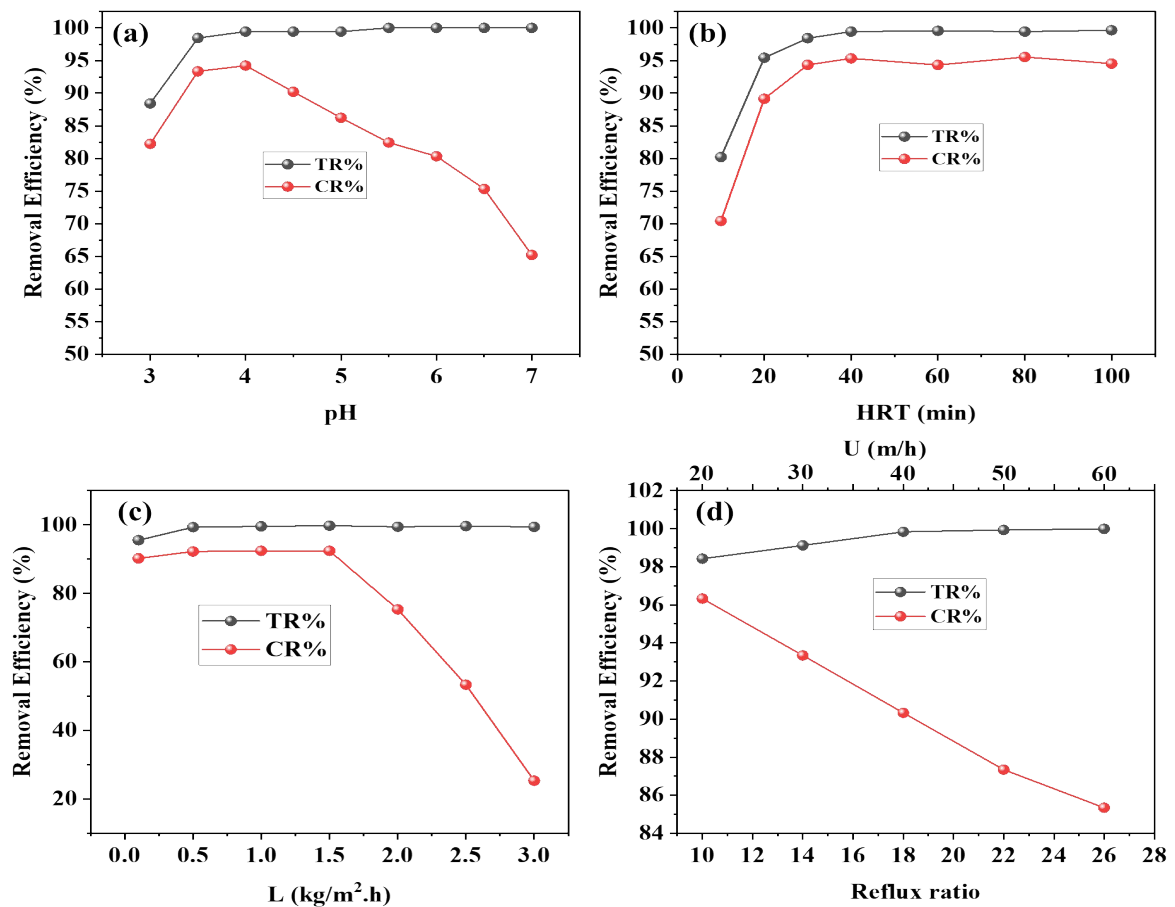
Hình 3.10 minh họa ảnh hưởng của pH đến hiệu suất loại bỏ Fe bằng công nghệ FBHC. Kết quả thực nghiệm cho thấy, ở pH = 4, hiệu suất thu hồi tổng (TR%) đạt giá trị tối ưu là 99,45%, đồng thời tỷ lệ kết tinh (CR%) cũng đạt mức cao 94,23%. Kết quả này cho thấy, điều kiện hơi axit nhẹ là thích hợp để kết tinh và thu hồi Fe dưới dạng rắn hiệu quả, nhấn mạnh khả năng kết tinh mạnh mẽ của hệ thống FBHC ở giá trị pH này. Tuy nhiên, khi pH tăng, đặc biệt > 6, TR% vẫn gần như hoàn chỉnh (khoảng 100%), nhưng CR% bắt đầu giảm đáng kể. Ở pH = 6, CR% giảm còn trên 80% và giảm sâu hơn xuống dưới 70% ở pH ≥ 7 . Sự giảm này chủ yếu do số lượng vị trí tạo mầm kết tinh tăng lên ở pH cao, dẫn đến sự quá bão hòa cục bộ và hình thành các hạt nhỏ, nhẹ [106]. Các hạt này dễ bị cuốn trôi theo dòng nước đi lên trước khi kịp phát triển thành tinh thể có thể thu hồi, gây mất kết

tủa khỏi hệ phản ứng. Do đó, lượng Fe còn lại trong nước thải tăng lên, đồng thời hiệu suất thu hồi Fe rắn giảm. Sự kém hiệu quả này dẫn đến việc hình thành bùn mịn trong đầu ra, đòi hỏi phải xử lý bùn và làm tăng chi phí vận hành hệ thống. Tuy nhiên, cần nhấn mạnh rằng, ở điều kiện pH thấp hơn (axít hơn), không xảy ra hiện tượng kết tủa đồng thời với các ion kim loại khác, mang lại ưu điểm lớn trong việc tách chọn lọc Fe mà không bị nhiễm tạp chất kim loại khác trong dung dịch.

Thời gian lưu thủy lực biểu thị khoảng thời gian chất lỏng lưu lại trong hệ thống dòng chảy liên tục, tương đương với thời gian phản ứng trong thí nghiệm mẻ. Về lý thuyết, nếu HRT quá ngắn trong quá trình FBHC, phản ứng kết tinh có thể chưa hoàn tất do thời gian tiếp xúc hạn chế giữa các phân tử phản ứng, dẫn đến hiệu suất loại bỏ tổng thể thấp hơn. Để đảm bảo độ chính xác của kết quả, nồng độ đầu vào được điều chỉnh để thay đổi HRT trong khi giữ tải trọng mặt cắt ngang không đổi là $1,5 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$. Như minh họa ở *Hình 3.6(b)*, với nồng độ Fe^{3+} ban đầu là 1.200 mg/L và HRT đặt ở 10 phút, hệ thống ghi nhận hiệu suất thu hồi kim loại tổng cộng $80,22\%$ và hiệu suất kết tinh $70,42\%$. Khi tăng HRT lên 30 phút, TR% đạt đỉnh ở 99% , với lượng Fe^{3+} còn lại dưới 5 mg/L và CR% tăng lên $94,34\%$. Kết quả này chỉ rõ, thời gian lưu lâu hơn ảnh hưởng đáng kể đến động học của quá trình kết tinh. HRT ngắn không cung cấp đủ thời gian để kết tinh đồng nhất hoàn toàn, vì các nhân kết tinh chưa đủ thời gian phát triển trên bề mặt các hạt hiện có. Do đó, với hệ thống FBHC dùng để xử lý hydroxit Fe, khoảng HRT tối ưu được xác định trong khoảng từ 20 - 30 phút nhằm tối đa hóa cả hiệu suất kết tinh và thu hồi, đồng thời phù hợp với lưu lượng nước thải cao.



Hình 3.9. Hình thành hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ trong ống nghiệm sau 5 ngày vận hành



Hình 3.10. Ảnh hưởng của (a) pH, (b) thời gian lưu thủy lực (phút), (c) tốc độ tải bề mặt (L), và (d) tỷ lệ tuần hoàn đến hiệu suất thu hồi tổng (TR%) và tỷ lệ kết tinh (CR%) của Fe^{3+} trong quá trình FBHC (pH 4, HRT = 100 phút, $L = 1,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, $U = 30 \text{ m/h}$, và tỷ lệ tuần hoàn = 14)

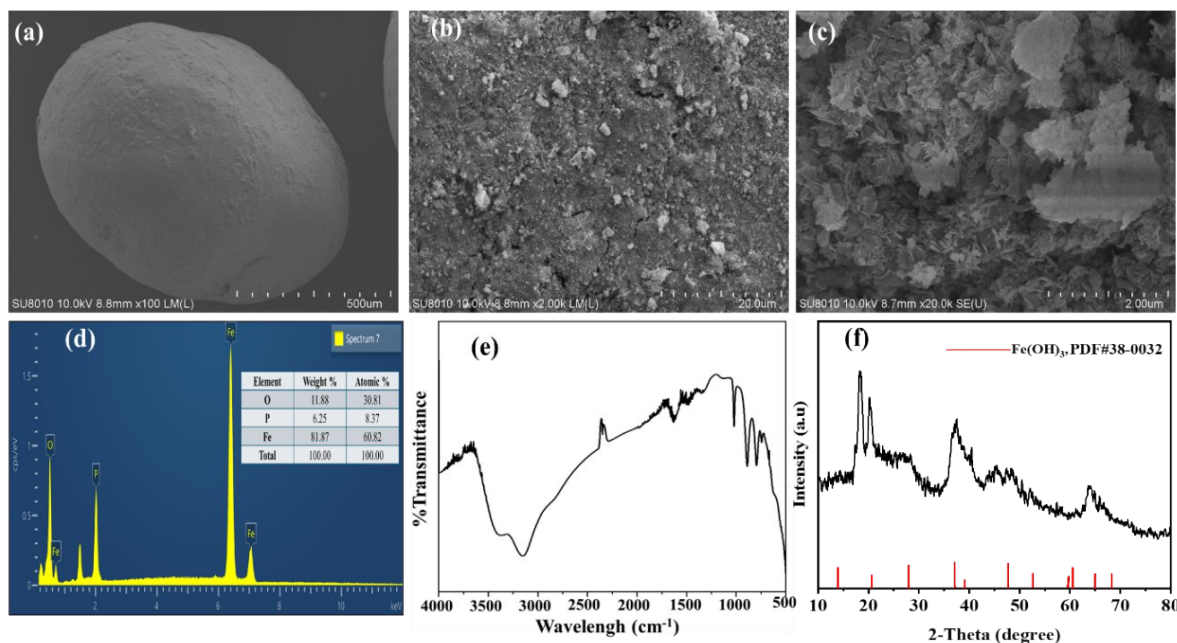
Tốc độ tải bề mặt được biểu thị bằng đơn vị $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$, là một thông số vận hành quan trọng thường được sử dụng trong thiết kế và mở rộng quy mô các hệ thống xử lý. Trong nghiên cứu này, giá trị L được biến đổi trong khoảng từ 0,1 - 0,3 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$, trong khi giá trị pH được giữ ổn định ở mức 4. Theo kết quả minh họa trong *Hình 3.10 (c)*, tốc độ tải bề mặt tối ưu khoảng 0,5 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$, tại đó hiệu suất thu hồi tổng (TR%) và tỷ lệ kết tinh (CR%) lần lượt đạt 99,34% và 92,22%. Tuy nhiên, khi L vượt quá 2 $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$, CR% giảm đáng kể. Sự suy giảm này được giải thích do hệ thống vượt quá khả năng kết tinh đồng thể, khiến các ion kim loại kết tủa thành bùn thay vì kết tinh trên bề mặt các hạt, dẫn đến giảm hiệu suất thu hồi tinh thể. Quá trình quá bão hòa là yếu tố thiết yếu để thúc đẩy sự tách các chất hòa tan khỏi pha

lông, dẫn đến sự hình thành các nhân tinh thể rắn. Trong hệ thống FBHC, dòng tuần hoàn đóng vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy sự phát triển tinh thể và điều chỉnh mức độ quá bão hòa của chất hòa tan. Tỷ lệ tuần hoàn đề cập đến mối quan hệ giữa tổng lưu lượng đầu vào và lưu lượng tuần hoàn, được điều chỉnh trong nghiên cứu này nhằm tối ưu hóa hiệu suất kết tinh (CR%). Trong suốt quá trình khảo sát, giá trị pH được duy trì ở 4, thời gian lưu thủy lực cố định ở 20 phút, trong khi tốc độ tải bề mặt được duy trì ổn định ở 0,5 kg/m²·h. Tốc độ dòng đi lên được điều chỉnh theo các tỷ lệ tuần hoàn khác nhau. Như minh họa trong *Hình 3.10(d)*, việc tăng tỷ lệ tuần hoàn mang lại sự cải thiện nhẹ về hiệu suất loại bỏ tổng (TR%), tăng từ 98,42% lên 99,89%, tương ứng với sự giảm nồng độ Fe hòa tan xuống dưới 01 mg/L. Tuy nhiên, tỷ lệ tuần hoàn quá cao lại ảnh hưởng tiêu cực đến hiệu suất kết tinh (CR%). Về cơ chế, tăng tỷ lệ tuần hoàn làm giảm mức độ quá bão hòa, từ đó ức chế sự tạo mầm của các hạt tinh thể ban đầu. Bên cạnh đó, vận tốc dòng lớn hơn tạo ra lực cắt thủy động mạnh hơn, có thể làm vỡ các tinh thể đang phát triển, làm giảm CR%. Cụ thể, ở tỷ lệ tuần hoàn 22 (tương ứng vận tốc dòng $U = 45$ m/h), CR% giảm mạnh chỉ còn 87,34%. Do đó, tỷ lệ tuần hoàn tối ưu được xác định nằm trong khoảng từ 14 - 18, tương ứng với vận tốc dòng đi lên từ 30 - 40 m/h.

3.4.3. Tính chất vật lý của các kết tủa dựa trên sắt

Các hình ảnh SEM thu được từ quá trình thu hồi Fe bằng công nghệ FBHC cho thấy, sự hình thành các tinh thể hydrôxít Fe với cấu trúc rõ ràng và đồng nhất (*Hình 3.11*). Ở độ phóng đại 100× (góc trên bên trái), có thể quan sát các hạt hình cầu lớn với bề mặt tương đối nhẵn, cho thấy quá trình kết tinh ổn định và điều kiện dòng chảy phù hợp trong hệ thống FBHC. Đáng chú ý, đường kính ước tính của các hạt này lên đến 01 mm, phù hợp với yêu cầu thu hồi hiệu quả và xử lý sau kết tinh. Tuy nhiên, các hình ảnh ở độ phóng đại cao hơn (×2000 và ×20.000) tiết lộ sự hiện diện của các hạt nhỏ, rời rạc, dạng tấm hoặc mảnh vỡ, có thể do kết tinh thứ cấp hoặc phá vỡ cơ học trong môi trường có lực cắt cao. Điều này cho thấy, một phần Fe vẫn tồn tại dưới dạng các hạt vi mô chưa kết tụ thành các tinh thể lớn mặc dù hiệu suất kết tinh cao. Các hạt mịn này dễ bị cuốn theo dòng chảy đi lên, làm giảm tỷ lệ thu hồi kết tinh (CR%). Tóm lại, các hình ảnh SEM xác nhận tính khả thi của

quá trình FBHC trong việc tạo ra sản phẩm hydroxit Fe có độ tinh khiết cao, cấu trúc tốt đồng thời chỉ ra cần tối ưu thêm các thông số vận hành chính như tỷ lệ tuần hoàn, vận tốc dòng đi lên và pH để giảm thiểu hình thành bùn mịn và nâng cao hiệu suất thu hồi rắn.



Hình 3.11. Hình ảnh SEM (a-c), phổ EDS (d), phổ FT-IR (e) và phân tích XRD của các mẫu tinh thể thu được từ quá trình FBHC

Phổ EDS của mẫu Fe thu hồi bằng công nghệ FBHC cho thấy, thành phần chính là Fe, chiếm 81,87% trọng lượng, cùng với O (11,88%) và P (6,25%) (Hình 3.11d). Thành phần nguyên tố này gợi ý sản phẩm thu hồi chủ yếu là kết tủa Fe(OH)₃. Tỷ lệ nguyên tử oxy tương đối cao (30,81%) củng cố giả thiết này, chỉ ra sự hình thành hydroxit Fe. Hơn nữa, sự hiện diện của photpho cho thấy, khả năng hấp phụ photphat hoặc kết tủa đồng thời lên bề mặt Fe(OH)₃, góp phần nâng cao hiệu quả loại bỏ đồng thời các chất ô nhiễm tồn tại trong nước thải. Do đó, công nghệ FBHC không chỉ thu hồi hiệu quả Fe dưới dạng Fe(OH)₃, mà còn hỗ trợ loại bỏ các thành phần khác như photphat khỏi dung dịch.

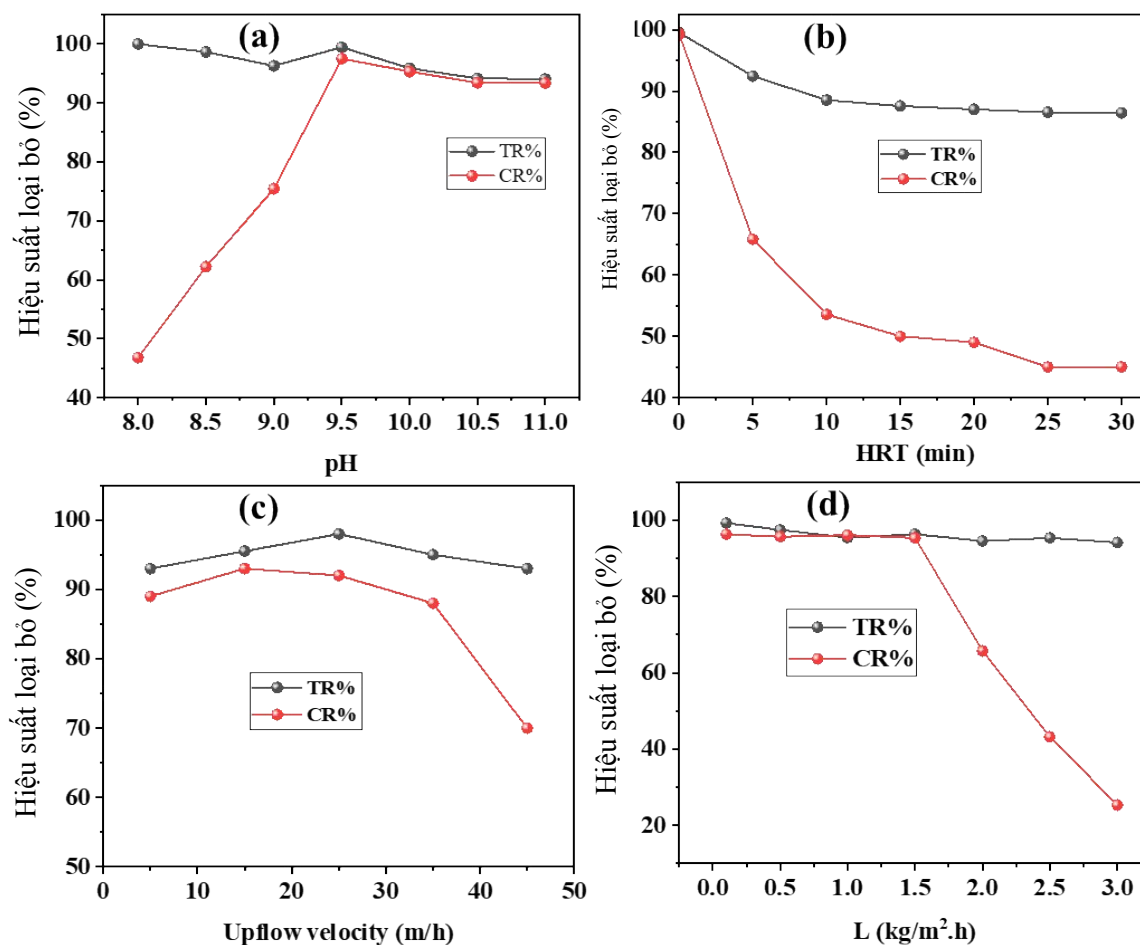
Để đặc trưng các nhóm chức trong mẫu, phân tích FTIR đã được thực hiện và phổ thu được thể hiện ở Hình 3.11e, với dải số sóng từ 400 đến 4.000 cm⁻¹. Vùng hấp thụ rộng từ 3.100 - 3.400 cm⁻¹ liên quan đến dao động giãn của nhóm

H₂O và -OH, bắt nguồn từ độ ẩm hấp thụ và pha hydrôxít Fe vô định hình. Đáng chú ý là đỉnh mạnh tại 3.400 cm⁻¹ biểu thị nồng độ cao các nhóm hydrôxít trên bề mặt hạt, yếu tố quan trọng trong sự hình thành Fe(OH)₃. Các đỉnh bổ sung tại 795, 886 và 1.017 cm⁻¹ liên quan đến dao động uốn và giãn của liên kết Fe-OH. Ngược lại, phổ FTIR của các hạt từ mẫu nước thải thực tế biểu hiện nhiều đỉnh do sự hiện diện của các tạp chất khác nhau trong môi trường nước thải [107]. Thành phần chính của mẫu kết tủa từ hệ FBHC là hydrôxít Fe³⁺, có thể tồn tại dưới dạng Fe(OH)₃ hoặc FeOOH. *Hình 3.11* trình bày phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu kết tủa thu được từ quá trình FBHC. Các đỉnh nhiễu xạ rõ rệt cho thấy cấu trúc tinh thể rõ nét ở giai đoạn ban đầu. Các đỉnh này tương ứng chặt chẽ với các mặt phẳng tinh thể đặc trưng của Fe(OH)₃ theo chuẩn PDF#38-0032, xác nhận sự hình thành pha Fe(OH)₃ kết tinh, một sản phẩm điển hình trong quá trình xử lý bùn đỏ trong nước thải [108].

3.4.4. Thu hồi nhôm bằng phản ứng kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi quy mô pilot

Hiệu suất thu hồi Al³⁺ bằng công nghệ FBHC chịu ảnh hưởng mạnh mẽ bởi các thông số vận hành chính, như pH dung dịch, thời gian lưu thủy, vận tốc dòng lên và tải trọng bề mặt. Trong số đó, pH đóng vai trò then chốt do tính lưỡng tính của ion Al³⁺, với sự phân bố các dạng ion trong dung dịch rất nhạy cảm với thay đổi pH (*Hình 3.12a*). Trong phạm vi kiềm (pH từ 8 - 11), Al³⁺ trải qua quá trình thủy phân dần dần, tạo thành nhiều phức hydrôxít khác nhau. Ở pH < 9, Al³⁺ chủ yếu tồn tại dưới dạng Al(OH)²⁺ và Al(OH)₂⁺, quá trình kết tủa Al diễn ra không hiệu quả, thường tạo thành Al(OH)₃ vô định hình hoặc cấu trúc kém bền vững [25][9]. Khi pH tăng đến 9,5, hệ thống đạt điều kiện bão hòa quá mức tối ưu, thuận lợi cho sự hình thành bayerit, một dạng tinh thể của Al(OH)₃. Ở điều kiện này, tỷ lệ kết tinh (CR%) tăng đáng kể và đạt đỉnh 98,10%, phản ánh sự khởi đầu đồng nhất và phát triển tinh thể rất hiệu quả. Khi tăng pH > 9,5, CR% giảm nhẹ và ổn định trong khoảng 90 - 92%, có thể do sự tăng sinh của các ion aluminate hòa tan như [Al(OH)₄]⁻. Các dạng ion này làm giảm lực đẩy kết tinh trong khi vẫn giữ tỷ lệ loại

bỏ tổng (TR%) cao vì một phần Al vẫn tồn tại dưới dạng hòa tan hoặc keo.



Hình 3.12. (a) Ảnh hưởng của pH, (b) HRT, (c) vận tốc dòng lên, (d) tải trọng bề mặt (L, kg/m².h). Các điều kiện khác: pH 9.5 ± 0.3 ($[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 4.0$, HRT = 10 phút, $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}] = 4$) và vận tốc dòng lên = 25 m/h

Ngoài pH, thời gian lưu thủy (HRT) cũng ảnh hưởng đáng kể đến quá trình kết tinh. *Hình 3.12b* cho thấy, cả tỷ lệ loại bỏ tổng (TR%) và tỷ lệ kết tinh (CR%) đều giảm khi HRT tăng lên. Cụ thể, TR% giảm nhẹ từ 98,7% xuống còn 88,5%, trong khi CR% giảm mạnh khoảng 45% khi HRT vượt quá 10 phút. Kết quả này cho thấy, thời gian lưu thủy ngăn thúc đẩy độ bão hòa quá mức cao và quá trình tạo nhân nhanh, từ đó tăng cường sự hình thành bayerit. Ngược lại, thời gian lưu dài có thể làm giảm hiệu quả kết tinh do độ bão hòa giảm, tốc độ tạo nhân chậm lại hoặc làm mất ổn định các hạt tinh thể.

Tương tự, vận tốc dòng lên cũng ảnh hưởng đến khả năng giữ và phát triển

các hạt. *Hình 3.12c* cho thấy, TR% và CR% đạt giá trị cao nhất ở vận tốc từ 15 - 25 m/h, khi sự lưu động ổn định giúp quá trình trộn đều và đảm bảo thời gian lưu đủ cho sự tạo nhân và phát triển tinh thể bayerit. Khi vận tốc vượt quá 30 m/h, CR% giảm rõ rệt từ khoảng 91% xuống còn khoảng 70%, mặc dù TR% vẫn duy trì trên 90%. Sự giảm này có thể do lực cắt thủy động quá lớn, ức chế sự kết tụ hạt, cuốn theo các hạt mịn và làm giảm thời gian lưu của tinh thể. Do đó, một phần lớn Al bị loại bỏ dưới dạng keo hoặc dạng vô định hình thay vì $\text{Al}(\text{OH})_3$ kết tinh.

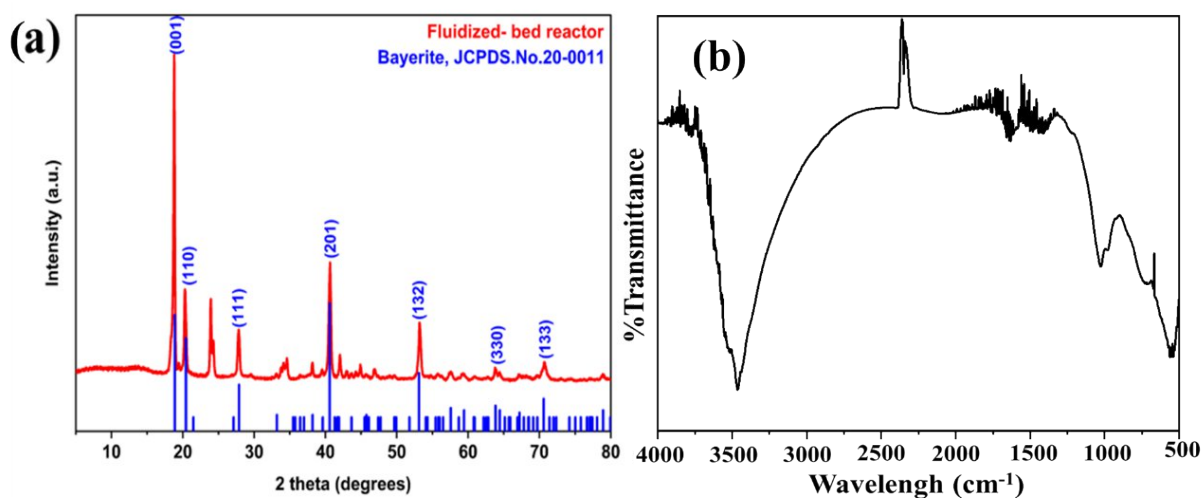
Ngoài pH và HRT, vận tốc dòng lên và tải trọng rắn bề mặt cũng ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của hệ thống thông qua việc điều chỉnh động lực học của quá trình lưu động. *Hình 3.12d* cho thấy, khi tải trọng bề mặt trong khoảng 0,5 - 1,5 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$, cả TR% và CR% đều duy trì ở mức cao, cho thấy lưu lượng Al vào được cân bằng tốt với khả năng của phản ứng viên trong việc tạo và duy trì độ bão hòa cần thiết cho quá trình tạo nhân đồng nhất. Tuy nhiên, khi tải trọng vượt quá 1,5 $\text{kg/m}^2\cdot\text{h}$, CR% giảm mạnh mặc dù TR% vẫn tương đối ổn định. Sự giảm mạnh này là do sự tích tụ quá mức của các hạt, va chạm mạnh hơn và thời gian lưu ngắn lại, làm cản trở sự hình thành tinh thể và có thể dẫn đến hiện tượng cuốn trôi các hạt mịn. Mặc dù, CR% giảm, TR% vẫn duy trì tương đối ổn định, cho thấy một phần đáng kể Al vẫn được loại bỏ nhưng không ở dạng tinh thể mong muốn.

3.4.5. Tính chất vật lý của các kết tủa dựa trên nhôm

Sản phẩm rắn thu hồi được dưới điều kiện tối ưu của quá trình FBHC đã được đặc trưng thêm để xác nhận cấu trúc tinh thể học và thành phần hóa học. *Hình 3.13a* cho thấy, phổ nhiễu xạ tia X có các đỉnh sắc nét và rõ ràng tại các góc $2\theta = 18,8^\circ, 20,3^\circ, 34,8^\circ, 39,5^\circ, 44,7^\circ, 51,1^\circ, 60,7^\circ$, và $66,7^\circ$, tương ứng với các mặt phẳng tinh thể (001), (110), (111), (201), (132), (202), (330) và (133), phù hợp rất tốt với chuẩn bayerite (JCPDS số 20-0011) [39]. Độ sắc nét và cường độ của các đỉnh này xác nhận sự hình thành của bayerite có tính kết tinh cao. Không phát hiện các đỉnh tương ứng với boehmite hoặc gibbsite, qua đó khẳng định sản phẩm thu được là $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$.

Hơn nữa, phổ FTIR được sử dụng để nhận dạng các nhóm chức đặc trưng, giúp bổ sung xác nhận về bản chất hóa học của sản phẩm thu hồi. *Hình 3.9b* trình

bày phổ FTIR của sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$ kết tinh, thể hiện các dải đặc trưng xác nhận sự hình thành bayerite. Các dao động kéo giãn O-H sắc nét được quan sát tại 3957 cm^{-1} , phản ánh cấu trúc hydrôxít dạng lớp. Dải phổ tại 1638 cm^{-1} là dao động uốn của hơi ẩm hấp thụ. Vùng kéo giãn Al-O có đỉnh nổi bật quanh 1027 cm^{-1} , xác nhận sự tồn tại của liên kết Al-O đặc trưng cho bayerite. Các dải tại 548 cm^{-1} và 768 cm^{-1} được gán cho dao động kéo giãn của nhóm octahedral AlO_6 và dao động kéo giãn đối xứng tetrahedral của AlO_4 [34].

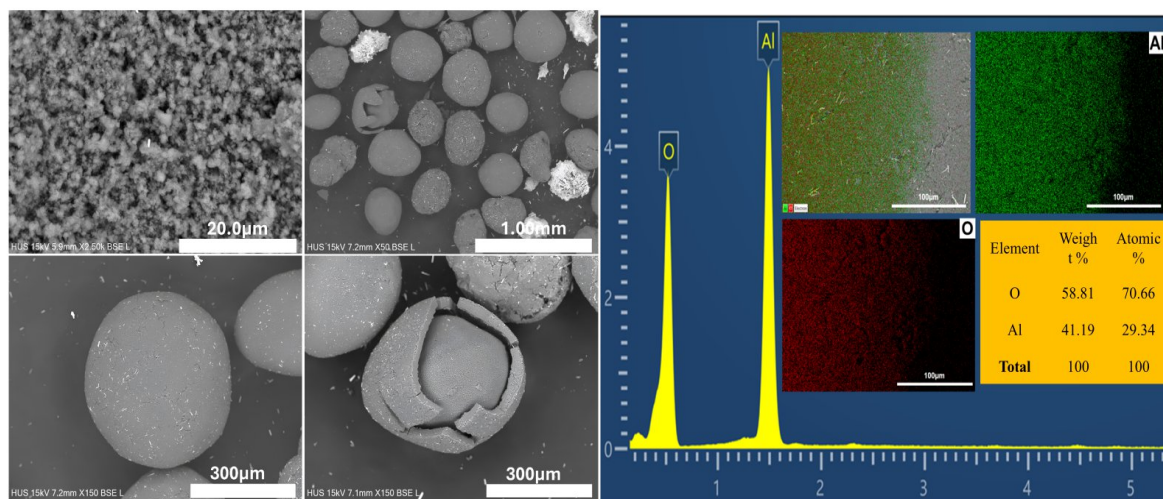


Hình 3.13. (a) Phổ nhiễu xạ tia X, và (b) phổ hồng ngoại biến đổi Fourier của sản phẩm kết tinh $\text{Al}(\text{OH})_3$

Hình thái và đặc tính bề mặt của sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$ thu hồi từ lò phản ứng FBHC được khảo sát bằng kỹ thuật SEM và EDS. Như thể hiện trong *Hình 3.13a*, ảnh SEM cho thấy, sự hình thành các viên hạt có dạng gần như hình cầu hoặc bán cầu, đây là dạng hình thái thường gặp ở các sản phẩm thu được từ hệ thống FBHC, nơi chuyển động hạt và tương tác giữa các hạt trong lớp dịch chuyển góp phần tạo nên hình dạng này. Đường kính trung bình của các hạt này được quan sát nằm trong khoảng vài trăm micromet, tương đương kích thước hạt đã được ghi nhận trong các nghiên cứu uwgns dụng công nghệ FBHC tương tự. Ở độ phóng đại cao hơn, cấu trúc vi mô xấp xỉ bao gồm các tinh thể sơ cấp kết tụ được nhận thấy rõ hơn.

Hơn nữa, các ảnh mặt cắt của viên hạt bị gãy cho thấy, kiến trúc bên trong rõ ràng với cấu trúc lõi - vỏ đặc trưng, phản ánh sự khác biệt về độ bão hòa cục bộ và

động học tăng trưởng trong quá trình phát triển hạt. Sự không đồng nhất bên trong này, bao gồm lớp vỏ ngoài đặc chắc và lõi bên trong xốp hơn, đã được Chang và cộng sự (2023) ghi nhận. Những cấu trúc này thường được giải thích là kết quả của sự tương tác giữa quá trình tạo nhân tinh thể đồng nhất, kết tụ và tăng trưởng tinh thể không đồng nhất kèm theo sự đặc chắc dưới điều kiện thủy động lực và hóa học của lò phản ứng FBHC.



Hình 3.14. Ảnh SEM và bản đồ phân bố nguyên tố EDS của sản phẩm $\text{Al}(\text{OH})_3$

Thêm vào đó, thành phần nguyên tố được phân tích bằng kỹ thuật phổ tia X phân tán năng lượng (EDS) kết hợp với việc lập bản đồ bằng SEM. Như thể hiện trong *Hình 3.13b*, phổ EDS cho thấy sự hiện diện của Al và O, xác nhận các nguyên tố chính của $\text{Al}(\text{OH})_3$ như mong đợi. Phân tích định lượng cho thấy, mẫu chứa 58,81% trọng lượng ôxy và 41,19% trọng lượng Al, tương ứng với tỷ lệ nguyên tử 70,66% và 29,34%. Các giá trị này phù hợp với tỷ lệ stoichiometry lý thuyết của $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tỷ lệ nguyên tử O/Al xấp xỉ 2,41 cho thấy, đây là hợp chất ôxít Al hoặc hydrôxít Al đã được thủy hóa. Việc lập bản đồ nguyên tố còn cho thấy, sự phân bố đồng đều của cả Al và ôxy trong toàn bộ cấu trúc hạt, biểu thị đây là một hợp chất đồng nhất chứ không phải là hỗn hợp các pha khác nhau. Hình ảnh chồng bản đồ cũng thể hiện mối tương quan không gian mạnh mẽ giữa Al và O cho thấy, sự hình thành phân bố đồng nhất là đặc trưng của quá trình kết tinh đồng nhất trong lớp dịch chuyển được kiểm soát tốt, trong đó độ bão hòa

đồng đều và sự trộn lẫn dịch phù hợp ngăn ngừa hiện tượng kết tủa cục bộ.

3.5. HIỆU SUẤT THU HỒI VÀ THÀNH PHẦN CẤU TRÚC SẢN PHẨM SẮT, NHÔM THU HỒI

Bùn đỏ là một loại chất thải công nghiệp phát sinh từ quá trình sản xuất Al_2O_3 , chứa hàm lượng lớn các kim loại có giá trị như Fe và Al, đồng thời chứa nhiều thành phần có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không được xử lý và tái sử dụng hợp lý[103]. Trong bối cảnh ngày càng tăng nhu cầu về tài nguyên kim loại và các quy định bảo vệ môi trường ngày càng nghiêm ngặt, việc tìm kiếm các giải pháp công nghệ tiên tiến nhằm thu hồi hiệu quả các kim loại có giá trị trong bùn đỏ không chỉ giúp giảm thiểu ô nhiễm, mà còn tạo ra nguồn nguyên liệu tái sử dụng có giá trị kinh tế cao. Trong các công nghệ hiện đại, công nghệ FBHC được xem là một giải pháp tiềm năng nhờ khả năng xử lý đồng thời nhiều loại kim loại, hiệu suất thu hồi cao và sự thân thiện với môi trường[109][124].

Công nghệ FBHC dựa trên nguyên lý kết tinh đồng thể trong môi trường tầng sôi, nơi các hạt tinh thể được hình thành và phát triển đồng đều dưới tác động của dòng chất lỏng liên tục vận động mạnh mẽ, tạo ra môi trường lưu chuyển hỗn hợp hoàn hảo. Quá trình này giúp kiểm soát tốt kích thước và hình thái của các tinh thể $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$ được tạo ra, hạn chế hình thành các hạt mịn hoặc bùn thải khó xử lý, đồng thời tăng khả năng tách rời và thu hồi các sản phẩm kết tinh [16][86]. Theo các kết quả nghiên cứu thực nghiệm, cấu trúc của các sản phẩm thu hồi có độ tinh khiết cao, ổn định về mặt hóa học và vật lý, đồng thời phù hợp với các tiêu chuẩn môi trường và yêu cầu ứng dụng trong công nghiệp.

Một trong những yếu tố quan trọng ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu quả quá trình FBHC là pH dung dịch. Đối với việc thu hồi Fe, pH tối ưu được xác định khoảng 4, điều này phù hợp với đặc tính hóa học của ion Fe^{3+} có tính axit mạnh và dễ hình thành các dạng kết tủa ở điều kiện này[110]. Ở mức pH này, quá trình kết tinh tạo ra các tinh thể $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có cấu trúc đồng nhất, bề mặt hạt mịn màng, kích thước đạt trung bình 01 mm, thuận lợi cho việc tách rời và xử lý tiếp theo. Đối với Al, quá trình kết tinh phức tạp hơn do tính lưỡng tính (amphoteric) của Al^{3+} , khi pH

dao động trong khoảng 8 - 11, các ion Al trải qua quá trình thủy phân và tạo thành nhiều dạng hydrôxít khác nhau. Nghiên cứu chỉ ra rằng, pH tối ưu cho quá trình kết tinh Al là khoảng 9,5, nơi mà sự hình thành bayerite - dạng kết tinh của $\text{Al}(\text{OH})_3$ có cấu trúc tinh thể rõ ràng và đồng nhất - đạt hiệu suất cao nhất [110]. Khi $\text{pH} \leq 9$, các kết tủa thường tồn tại dưới dạng vô định hình hoặc kết cấu kém phát triển, làm giảm hiệu quả thu hồi và chất lượng sản phẩm. Ngược lại, khi $\text{pH} \geq 9,5$, các dạng aluminate hòa tan tăng lên, làm giảm tốc độ kết tinh và hiệu quả thu hồi mặc dù tỉ lệ loại bỏ tổng thể vẫn cao.

Ngoài pH, các thông số vận hành khác như thời gian lưu thủy lực, tốc độ dòng lên và tỷ lệ tải bề mặt cũng đóng vai trò quan trọng trong việc điều chỉnh quá trình FBHC. HRT ngắn (khoảng 10-20 phút) được đánh giá là thời gian lý tưởng để duy trì độ bão hòa quá mức cao, thúc đẩy quá trình tạo hạt và phát triển tinh thể nhanh chóng, từ đó nâng cao hiệu quả thu hồi và chất lượng sản phẩm. Khi HRT kéo dài, độ bão hòa giảm, làm chậm tốc độ tạo hạt, thậm chí gây ra sự phá vỡ tinh thể hoặc tạo thành các hạt mịn không mong muốn, ảnh hưởng tiêu cực đến tỷ lệ kết tinh (CR%). Tương tự, tốc độ dòng lên trong khoảng 15-25 m/h tạo điều kiện cho tầng sôi ổn định, tăng cường sự pha trộn và phân bố đồng đều các hạt tinh thể, đồng thời duy trì đủ thời gian lưu để phát triển cấu trúc bayerite và $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Tuy nhiên, nếu tốc độ dòng quá cao (> 30 m/h) sẽ gây ra lực cắt lớn, phá vỡ các hạt tinh thể, làm giảm hiệu quả thu hồi tinh thể lớn và gia tăng lượng hạt mịn. Tỷ lệ tải bề mặt cũng cần được kiểm soát phù hợp, bởi khi vượt quá $1,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$, hiện tượng tích tụ hạt xảy ra, gia tăng va chạm và làm rút ngắn thời gian lưu hạt, gây khó khăn trong việc hình thành các tinh thể đồng nhất và ổn định.

Một ưu điểm nổi bật của công nghệ FBHC là khả năng thu hồi kim loại với hiệu suất rất cao, gần 99,9% đối với Fe và 99,6% đối với Al trong thời gian vận hành chỉ 20 phút, vượt trội hơn hẳn so với các công nghệ truyền thống như kết tủa hóa học, hấp phụ hay điện kết tủa, vốn yêu cầu thời gian vận hành dài từ 35 - 1.440 phút và tiêu hao nhiều hóa chất, năng lượng. Ngoài ra, nồng độ kim loại còn lại trong nước thải sau xử lý luôn thấp hơn giới hạn quy định của tiêu chuẩn môi trường Việt Nam,

khẳng định tính khả thi của công nghệ trong ứng dụng thực tế và đảm bảo an toàn môi trường.

Về mặt hóa học và cấu trúc, các sản phẩm kết tinh $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$ thu được có cấu trúc tinh thể bayerite rõ ràng, được xác nhận qua các phân tích XRD với các đỉnh đặc trưng và phổ FTIR cho thấy, sự hiện diện của các nhóm hydroxyl ($-\text{OH}$) liên kết chặt chẽ trong cấu trúc. Hình thái sản phẩm dưới kính hiển vi điện tử quét (SEM) cho thấy các hạt có kích thước đồng nhất, hình cầu hoặc gần cầu với cấu trúc rỗng ruột (core-shell), điều này phản ánh quá trình kết tinh và phát triển tinh thể diễn ra theo cơ chế kết hợp giữa kết tinh đồng nhất, kết tụ hạt và sự phát triển không đồng nhất do biến đổi điều kiện dòng chảy và nồng độ trong tầng sôi. Phân tích EDS cũng xác nhận thành phần hóa học của các hạt thu hồi phù hợp với $\text{Al}(\text{OH})_3$ và $\text{Fe}(\text{OH})_3$, với tỷ lệ O/Al và O/Fe đúng chuẩn, chứng tỏ sự đồng nhất trong cấu trúc và thành phần hóa học.

Về phương diện kinh tế, công nghệ FBHC mang lại lợi ích đáng kể khi giảm thiểu lượng bùn thải mịn, giảm nhu cầu sử dụng hóa chất và năng lượng so với các phương pháp truyền thống. Việc sử dụng NaOH trong quá trình xử lý được tối ưu hóa ở mức 8,78 kg cho 01 m³ nước thải bùn đỏ, giúp tiết kiệm chi phí nguyên liệu. Tổng lợi nhuận thu được ước tính đạt 2,48 USD/m³ nước thải, trong đó nguồn thu chính đến từ việc tái sử dụng các viên bayerite và $\text{Fe}(\text{OH})_3$ làm vật liệu hấp phụ và xúc tác, góp phần nâng cao giá trị gia tăng và tạo ra chu trình kinh tế khép kín trong xử lý bùn đỏ. Ngoài ra, công nghệ FBHC còn có khả năng vận hành liên tục, phù hợp với quy mô công nghiệp, giảm thiểu chi phí vận hành và bảo trì, đồng thời thân thiện với môi trường nhờ hạn chế phát sinh các chất thải nguy hại.

Tóm lại, công nghệ FBHC thể hiện một giải pháp công nghệ đột phá, hội tụ các ưu điểm vượt trội về hiệu suất thu hồi kim loại, chất lượng sản phẩm thu hồi, khả năng vận hành và tính kinh tế trong xử lý bùn đỏ. Việc ứng dụng rộng rãi công nghệ này không chỉ giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường do bùn đỏ mà còn khai thác hiệu quả nguồn tài nguyên kim loại quý, đáp ứng yêu cầu PTBV trong ngành khai thác và chế biến Al_2O_3 , đặc biệt phù hợp với điều kiện phát triển của Việt Nam

và các nước đang phát triển. Do đó, đề xuất ứng dụng công nghệ FBHC trong thu hồi Fe, Al từ bùn đỏ là một hướng đi chiến lược, cần được đầu tư nghiên cứu, thử nghiệm và triển khai thực tế để góp phần nâng cao hiệu quả quản lý tài nguyên và bảo vệ môi trường.

3.6. ĐÁNH GIÁ HIỆU QUẢ CỦA CÔNG NGHỆ KẾT TINH TẠO HẠT ĐỒNG THỂ TẦNG SÔI TRONG THU HỒI SẮT, NHÔM TỪ Bùn ĐỎ

3.6.1. Đánh giá so sánh hiệu quả thu hồi giữa phương pháp FBHC và các phương pháp thay thế

Kết quả nghiên cứu này, cùng với sự so sánh với các phương pháp xử lý truyền thống trong *Bảng 3.4*, làm nổi bật hiệu suất vượt trội của công nghệ FBHC trong việc loại bỏ các ion kim loại từ bùn đỏ. Đáng chú ý, công nghệ FBHC đạt hiệu quả thu hồi lên đến 99,9% đối với Fe^{3+} và 99,6% đối với Al^{3+} chỉ trong thời gian lưu thủy lực ngắn là 20 phút. Trong khi đó, các kỹ thuật truyền thống như kết tủa hóa học đạt 89,58 - 98,6%; hấp phụ đạt 87,8 - 90%; điện kết tủa đạt 99,2% và thường cần thời gian xử lý lâu hơn, từ 35 - 1.440 phút, đồng thời đòi hỏi sử dụng nhiều hóa chất, tiêu thụ năng lượng cao hoặc điều kiện vận hành khắc khe (như nhiệt độ cao, pH cực đoan hoặc nguồn điện). Hơn nữa, ngay cả khi xử lý nước thải có nồng độ ban đầu cao (Fe: 850 mg/L và Al: 380 mg/L), quá trình FBHC vẫn giảm nồng độ này xuống còn khoảng 0,94 mg/L và 1,52 mg/L tương ứng, sau quá trình xử lý vật lý tiếp theo, các kết quả đầu ra đều thấp hơn ngưỡng cho phép xả thải tối đa theo tiêu chuẩn môi trường quốc gia Việt Nam (2 mg-Fe/L và 0,2 mg-Al/L). Điều này cho thấy, công nghệ FBHC không chỉ xuất sắc trong việc thu hồi tài nguyên, mà còn đáp ứng tốt các yêu cầu về bảo vệ môi trường, không tạo ra chất thải thứ cấp.

Ngoài ra, các ưu điểm khác như vận hành liên tục, tiêu thụ năng lượng thấp, giảm sản lượng bùn thải, cùng với khả năng tạo ra các sản phẩm phụ có giá trị thương mại như vật liệu hấp phụ và chất xúc tác, khiến công nghệ FBHC trở thành phương pháp tiềm năng và bền vững cho việc xử lý bùn đỏ quy mô lớn, đặc biệt tại Việt Nam và các quốc gia đang phát triển khác.

Bảng 3.4. So sánh hiệu quả thu hồi giữa kỹ thuật FBHC và các kỹ thuật khác

Chất ô nhiễm	Phương pháp	Điều kiện vận hành	Hiệu suất xử lý (%)	TLTK
Fe^{3+}	Kết tủa hóa học	pH = 8 T = 50°C [H ₂ O ₂] = 0,75% Time = 100 min	89,58%	[111]
Fe^{3+}		pH = 3,5 - 4,0 [Fe] = 172,5 mg/L Time = 1.440 min	98,60%	[107]
Al^{3+}		pH = 6,0 - 7,0 [Al] = 88,6 mg/L	97,20%	
Fe^{3+}	Hấp phụ	pH = 3 - 4 T = 30°C [Fe] = 10 - 250 mg/L Time = 300 min	87,80%	[112]
Al^{3+}		pH = 6,0 - 6,5 T = 30 °C [Al] = 100 mg/L Time = 90 min	90%	[113]
Fe^{3+}	Keo tụ điện hóa	pH = 7,5 D ₁ = 0,04 A/m ² [Fe] = 25 mg/L Time = 35 min	99,20%	[114]
Al^{3+}	FBHG	pH = 9.0 [Al] = 300 mg/L [H ₂ O ₂]/[Al ³⁺] = 2,5 U = 24,35 m/h HRT = 32,59 min	99,12 %	[98]
Fe^{3+}	FBHC	pH = 4,0 HRT = 30 min, L = 0,5 kg/m ² .h, reflux ratio = 14-18	99,89%	Trong luận án này
Al^{3+}		pH = 9,5 L = 0,1 kg/m ² .h, U = 25,0 m/h	99,6%	

3.6.2. Phân tích chi phí sơ bộ

Hệ thống FBHC mang lại lợi ích trong việc giảm thiểu lượng bùn thải sinh ra. Nghiên cứu này được thực hiện trên quy mô pilot (thí điểm) để xử lý nước thải bùn đỏ, nên phân tích chi phí - lợi ích được trình bày tại đây có thể được xem là đại diện cho tính khả thi về kinh tế ở quy mô thực tế (Bảng 3.5).

Bảng 3.5. Phân tích hiệu quả kinh tế của quá trình thu hồi Fe và Al bằng phương pháp kết tủa chọn lọc và FBHC

Chi phí vận hành	Lượng tiêu thụ nguyên liệu	Chi phí (USD)	Lợi nhuận (USD)	Tài liệu tham khảo
Năng lượng để bơm nước thải	2,23 kWh/nm ³	0,3122		(Tính theo 0,14 USD/kWh tại Việt Nam)
Hóa chất phản ứng (NaOH)	8,78 kg	2,546		(\$290/tấn NaOH) [78]
Năng lượng để sấy khô hạt thu hồi	1,14 kWh/nm ³	0,183		
Tổng chi phí		3,041		
Doanh thu				
Doanh thu từ bán sản phẩm thu hồi chứa Fe	2,35 kg		3,314	(\$1.410/tấn Fe(OH) ₃) [115]
Doanh thu từ bán sản phẩm thu hồi chứa Al	0,58 kg		0,632	(\$1.089/tấn Al(OH) ₃) [116]
Tiết kiệm chi phí xử lý nước thải	1 m ³		1,575	Tính toán dựa trên chi phí xử lý nước thải tại Việt Nam
Tổng lợi nhuận trên mỗi mét khối nước thải bùn đỏ			2,48	

Dòng nước đầu vào từ bùn đỏ trong nghiên cứu này chứa nồng độ Fe và Al lần lượt là 850 mg/L và 380 mg/L, tương đương với khoảng 850 g Fe và 380 g Al trong mỗi 1.000 lít (01 m³) nước thải hòa tách. Quá trình xử lý đã đạt được hiệu suất

loại bỏ 99,89% đối với Fe và 99,6% đối với Al, dẫn đến việc thu hồi khoảng 830 g Fe và 378 g Al, tương ứng với khoảng 2,35 kg hydroxit Fe và 0,58 kg hydroxit Al. Quá trình xử lý cần tiêu thụ 8,78 kg NaOH cho mỗi m³ nước thải. Lợi nhuận ròng ước tính đạt khoảng 1,49 USD cho mỗi m³ bùn đỏ được xử lý. Nguồn thu chính của quá trình thu hồi này dự kiến đến từ việc tái sử dụng các hạt bayerite và hydroxit Fe như là các vật liệu hấp phụ và chất xúc tác.

Một trong những điểm nổi bật của công nghệ FBHC là không chỉ dừng lại ở khả năng xử lý hiệu quả, mà còn mở ra hướng tiếp cận mới trong việc tích hợp đồng thời mục tiêu bảo vệ môi trường. Kết quả nghiên cứu ở quy mô pilot đã cho thấy, công nghệ FBHC vừa giúp giảm thiểu đáng kể lượng bùn thải, vừa thu hồi được các sản phẩm có giá trị gia tăng, khẳng định tiềm năng triển khai ở quy mô công nghiệp.

Khi tiến hành phân tích sơ bộ chi phí, các số liệu tính toán được xây dựng trên cơ sở giả định vận hành thực tế tại Việt Nam. Kết quả cho thấy, mặc dù chi phí hóa chất và năng lượng là những yếu tố đáng kể, song các giá trị thu hồi từ sản phẩm Fe và Al, cùng với chi phí tiết kiệm được từ khâu xử lý nước thải, đã tạo nên một cán cân kinh tế tích cực. Đặc biệt, sản phẩm thu hồi (hydroxit Fe và hydroxit Al) có độ tinh khiết cao, hoàn toàn đáp ứng yêu cầu để tái sử dụng như vật liệu hấp phụ, chất xúc tác hoặc nguyên liệu cho các quy trình công nghiệp khác. Điều này càng làm gia tăng giá trị thực tiễn và khẳng định tiềm năng ứng dụng của công nghệ.

Theo Bảng 3.5, quá trình xử lý 01 m³ bùn đỏ có thể mang lại lợi nhuận ròng, đồng thời đạt hiệu suất thu hồi Al và Al gần như tuyệt đối (> 99%). Điều này không chỉ củng cố luận điểm về tính khả thi về mặt kinh tế - kỹ thuật, mà còn minh chứng cho đóng góp học thuật quan trọng của luận án, chứng minh được một công nghệ xử lý mới vừa có tính bền vững, vừa gắn liền với mô hình kinh tế tuần hoàn.

Đáng chú ý, phân tích này mới chỉ dừng ở mức ước tính sơ bộ trên cơ sở điều kiện thí điểm. Trong tương lai, nếu tiếp tục nghiên cứu, cải tiến và bổ sung các công đoạn tối ưu (như tái sử dụng hóa chất, giảm tiêu hao năng lượng hoặc tích hợp thêm các bước thu hồi phụ phẩm), chi phí xử lý hoàn toàn có thể giảm sâu hơn, qua đó gia tăng hiệu quả kinh tế một cách rõ rệt.

Nhìn chung, phân tích chi phí - lợi ích ở quy mô pilot chưa nhằm mục tiêu thương mại hóa ngay, nhưng có giá trị định hướng. Nó cho thấy rằng, nếu được tối ưu hóa và triển khai ở quy mô lớn, công nghệ FBHC có thể trở thành một giải pháp đột phá trong xử lý bùn đỏ tại Việt Nam và mở rộng ứng dụng ở các quốc gia có ngành công nghiệp alumin phát triển.

3.7. VẤN ĐỀ XỬ LÝ CHẤT THẢI THỨ CẤP TRONG QUÁ TRÌNH HÒA TÁCH VÀ THU HỒI KIM LOẠI

3.7.1. Xử lý bùn sau hòa tách

Bùn sau hòa tách, hay còn gọi là bã sau hòa tan (leaching residue), là chất thải rắn thứ cấp phát sinh sau khi Fe và Al đã được chiết xuất tối đa khỏi bùn đỏ bằng quá trình thủy nhiệt sử dụng H_2SO_4 . Các thành phần chính còn lại bao gồm: Bã thải này trở nên giàu các thành phần kháng axit mạnh và kém tan, chủ yếu là TiO_2 và SiO_2 . Hàm lượng TiO_2 trong bùn đỏ Nhân Cơ và Tân Rai khá cao (5,48% - 7,25%). Do TiO_2 tồn tại chủ yếu dưới dạng khoáng vật bền vững (anatase, rutile) nên rất khó bị hòa tan trong điều kiện hòa tách axit nhẹ (75°C). Do đó, TiO_2 được làm giàu đáng kể trong bã thải rắn. Tương tự, SiO_2 (từ thạch anh và các aluminosilicate) cũng là thành phần khó hòa tan, đặc biệt là phần silica không phản ứng.

Bã sau hòa tan thường có tính chất vật lý ổn định hơn so với bùn đỏ kiềm, do quá trình hòa tách axit đã trung hòa kiềm dư và phá vỡ phần lớn các khoáng aluminosilicate dễ tan. Định hướng chính của Luận án là coi bã sau hòa tan là một nguồn tài nguyên thứ cấp có giá trị, thay vì là một chất thải cần chôn lấp.

a) Sử dụng làm vật liệu xây dựng:

✓ Đây là hướng đi được ưu tiên hàng đầu và có tính khả thi thực tiễn cao nhất. Bã thải, đặc biệt sau khi được nung, có thể sử dụng làm phụ gia xi măng, gạch không nung hoặc vật liệu san lấp.

✓ Thành phần giàu silica và alumina/titanium dioxide khiến nó trở thành một vật liệu pozzolanic tiềm năng (có khả năng phản ứng với $Ca(OH)_2$ trong xi măng) hoặc nguyên liệu sản xuất geopolymers.

✓ Việc chuyển đổi sang vật liệu xây dựng giúp giảm đáng kể chi phí chôn lấp và giải quyết triệt để khối lượng bã thải lớn, phù hợp với định hướng kinh tế tuần hoàn.

b) Thu hồi Titan (TiO_2):

✓ Do hàm lượng TiO_2 được làm giàu trong bã thải rắn, việc nghiên cứu các quy trình tiếp theo để thu hồi Titan là một hướng đi chiến lược, mở rộng khả năng thu hồi tài nguyên triệt để.

✓ Các phương pháp thu hồi Titan từ bã thải bùn đỏ giàu TiO_2 đã được nghiên cứu trên thế giới, thường bao gồm các bước nấu chảy ở nhiệt độ cao hoặc ngâm chiết axit mạnh (ví dụ: H_2SO_4 đậm đặc), đôi khi kết hợp khử cacbon nhiệt để chuyển hóa pha khoáng vật Titan sang dạng dễ tan hơn.

c) Thu hồi SiO_2 :

Phần SiO_2 còn lại cũng có thể được xem xét để sản xuất các vật liệu giá trị cao như silica kết tủa hoặc các dạng silicat. Tuy nhiên, các quy trình này đòi hỏi điều kiện nhiệt động lực học và hóa học khắt khe hơn.

3.7.2. Nước thải chứa axit

Dòng nước thải sau khi đi qua các cột FBHC đã được loại bỏ phần lớn Fe và Al nhưng vẫn còn tính axit và chứa nồng độ cao các muối hòa tan (chủ yếu là Na_2SO_4 từ việc sử dụng H_2SO_4 và NaOH). Việc xả thải trực tiếp dòng nước này là không thể chấp nhận được và đòi hỏi một chuỗi xử lý nhiều giai đoạn để đáp ứng các tiêu chuẩn xả thải hoặc để tái sử dụng nước.

✓ *Trung hòa và kết tủa cặn*: Bước đầu tiên là trung hòa lượng axit dư bằng các tác nhân kiềm như vôi ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) hoặc xút (NaOH) để đưa pH về khoảng trung tính (6.5–8.5). Quá trình này đồng thời kết tủa các kim loại nặng còn sót lại dưới dạng hydroxit. Việc sử dụng CO_2 cũng là một lựa chọn thân thiện với môi trường để trung hòa. Sau đó, quá trình keo tụ - tạo bông (coagulation-flocculation) và lắng/lọc sẽ loại bỏ các chất rắn lơ lửng này.

✓ *Khử muối hòa tan (Desalination)*: Nước sau trung hòa vẫn chứa hàm lượng tổng chất rắn hòa tan (TDS) cao. Do đó các phương pháp có thể xem xét xử lý gồm có:

+ Loại bỏ Sunfat: nếu nồng độ sunfat cao (>2000 mg/L), việc thêm vôi ở giai đoạn trung hòa sẽ kết tủa một phần sunfat dưới dạng thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Để đạt nồng độ sunfat thấp hơn, có thể áp dụng phương pháp kết tủa ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$).

+ Công nghệ màng: Để loại bỏ triệt để các muối hòa tan (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} còn lại) và thu hồi nước chất lượng cao, các công nghệ màng như Thẩm thấu ngược (Reverse Osmosis - RO) hoặc Lọc nano (Nanofiltration - NF) là các giải pháp hiệu quả. Các công nghệ này là trọng tâm của các hệ thống hướng tới không xả thải lỏng (Zero Liquid Discharge - ZLD).

3.8. SỰ BIẾN ĐỘNG CỦA NGUYÊN LIỆU VÀ NHỮNG ẢNH HƯỞNG

3.8.1. Nguồn gốc và mức độ biến động thành phần bùn đỏ

Sự biến động trong thành phần hóa học của bùn đỏ là một đặc tính cố hữu, bắt nguồn từ nhiều yếu tố xuyên suốt chuỗi sản xuất alumin. sự biến động này đã được thể hiện một cách gián tiếp, mặc dù chưa được thảo luận sâu. Khi so sánh dữ liệu thành phần hóa học từ các bảng phân tích khác nhau, có thể thấy sự khác biệt rõ rệt giữa các mẫu hoặc các lô phân tích.

✓ Thành phần chính: Hàm lượng Fe_2O_3 dao động từ 44,42% (Bảng 3.1) đến 46,41% (Bảng 1.10). Tương tự, hàm lượng Al_2O_3 cũng có sự chênh lệch đáng kể, từ 16,91% (Bảng 1.10, Nhà máy Tân Rai) đến 19,73% (Bảng 3.1, mẫu khảo sát).

✓ *Thành phần khác*: Các ôxit khác như SiO_2 và CaO cũng cho thấy sự biến thiên. Đặc biệt, Bảng 1.11 cho thấy sự khác biệt rất lớn về hàm lượng các nguyên tố vi lượng giữa hai nhà máy, ví dụ như Crom (Cr) ở Tân Rai là 34,9 ppm nhưng ở Nhân Cơ lên tới 2.424 ppm, hay Vanadi (V) tương ứng là 6.035 ppm và 700 ppm.

Sự biến động này xuất phát từ hai nguồn chính:

✓ *Sự không đồng nhất của quặng bôxít*: Đây là nguyên nhân gốc rễ. Quặng bô-xít được khai thác từ các vỉa quặng khác nhau, thậm chí trong cùng một mỏ, có sự khác biệt lớn về thành phần khoáng vật (tỷ lệ gibbsite, boehmite, diaspor) và hàm lượng tạp chất đi kèm như khoáng sét (nguồn chính của silica) và các ôxit kim loại khác.² Mỗi loại khoáng vật có khả năng phản ứng khác nhau trong quy trình Bayer, dẫn đến thành phần bùn đỏ cuối cùng thay đổi tương ứng.

✓ *Biến động trong quy trình Bayer*: mặc dù quy trình sản xuất nhôm được tự động hóa, những điều chỉnh nhỏ về nhiệt độ, áp suất, nồng độ dung dịch xút, và thời gian lưu trong các lò phản ứng để tối ưu hóa hiệu suất thu hồi alumina cũng sẽ làm thay đổi mức độ hòa tan và phản ứng của các tạp chất, từ đó ảnh hưởng đến thành phần hóa học và khoáng vật của bùn đỏ thải ra.

3.8.2. Tác động ở giai đoạn hòa tách bằng axit

Bùn đỏ chứa các khoáng aluminosilicate có khả năng phản ứng cao như sodalite và cancrinite. Trong môi trường axit mạnh của giai đoạn hòa tách, các khoáng này bị phá vỡ, giải phóng Si vào dung dịch dưới dạng axit silicic monome, $\text{Si}(\text{OH})_4$. Axit silicic có độ hòa tan rất thấp (khoảng 100-120 mg/L). Khi nồng độ Si hòa tan vượt quá ngưỡng này do sự biến động hàm lượng SiO_2 trong bùn đỏ đầu vào, các phân tử $\text{Si}(\text{OH})_4$ sẽ nhanh chóng trùng hợp (polymer hóa), tạo thành một mạng lưới ba chiều ngậm nước, hay còn gọi là gel silica. Một số vấn đề có thể xảy ra từ quá trình này gồm có: tắc nghẽn thiết bị, thụ động hóa bề mặt hạt, gây khó khăn trong việc tách pha tách lỏng-rắn.

3.8.3. Tác động đến quá trình thu hồi bằng kim loại bằng cột FBHC

Mất ổn định độ siêu bão hòa: Công nghệ FBHC hoạt động dựa trên nguyên tắc duy trì độ siêu bão hòa và có kiểm soát để thúc đẩy quá trình kết tinh dị thể (crystal growth) trên bề mặt các hạt mầm. Sự biến động nồng độ kim loại trong dung dịch cấp vào sẽ phá vỡ trạng thái này. Quá trình hòa tách không ổn định có thể làm hòa tan các lượng tạp chất khác nhau (Mg, Ti, Zn, v.v.). Các ion này khi đi vào lò phản ứng FBHC có thể bị đồng kết tủa (co-precipitation) cùng với $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$, làm nhiễm bẩn sản phẩm cuối cùng, giảm độ tinh khiết và giá trị thương mại.

3.9. TIỀM NĂNG ỨNG DỤNG VÀ TÍNH KHẢ THI CỦA CÔNG NGHỆ

Các kết quả thực nghiệm được trình bày ở các mục trên đã chứng minh công nghệ FBHC có hiệu suất cao trong việc thu hồi chọn lọc Fe và Al trong bùn đỏ ở quy mô thí điểm. Để làm rõ hơn giá trị và ý nghĩa của các kết quả này, phần thảo luận dưới đây tập trung vào tiềm năng mở rộng quy mô, tính khả thi về kinh tế - môi trường, và so sánh công nghệ này với các giải pháp thay thế khác.

3.9.1. Tiềm năng mở rộng quy mô và các thách thức kỹ thuật

Kết quả nghiên cứu của luận án là nền tảng vững chắc cho việc chuyển đổi công nghệ từ quy mô phòng thí nghiệm sang ứng dụng thực tế. Quá trình vận hành ổn định và hiệu suất thu hồi kim loại trên 99% cho thấy, tiềm năng lớn khi áp dụng tại 02 Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ. Tuy nhiên, việc chuyển đổi quy mô đặt ra một số thách thức kỹ thuật cần được xem xét:

- *Tích hợp hệ thống*: quy trình đề xuất bao gồm nhiều công đoạn tuần tự (hòa tách, trung hòa, kết tinh FBHC). Hiệu quả của mỗi công đoạn phụ thuộc chặt chẽ vào đầu ra của công đoạn trước. Do đó, việc xây dựng một hệ thống kiểm soát quy trình (process control) mạnh mẽ để duy trì sự ổn định về pH, nồng độ, và lưu lượng là yếu tố then chốt khi vận hành ở quy mô công nghiệp.

- *Tính không đồng nhất của nguyên liệu*: Thành phần hóa học của bùn đỏ thực tế có thể dao động tùy thuộc vào nguồn quặng bôxít và điều kiện sản xuất. Điều này đòi hỏi hệ thống phải có khả năng thích ứng linh hoạt, đặc biệt là ở khâu tiền xử lý và hòa tách, để đảm bảo dung dịch đầu vào cho hệ FBHC luôn ổn định.

Giai đoạn pilot-scale tiếp theo cần tập trung giải quyết các thách thức này để thu thập đủ dữ liệu thiết kế cho quy mô công nghiệp, xác minh mức tiêu thụ năng lượng, hóa chất và đánh giá độ bền của vật liệu trong môi trường vận hành liên tục.

Để triển khai công nghệ này, cần có một lộ trình thử nghiệm rõ ràng:

✓ *Giai đoạn Lab-scale*: tập trung vào việc xác định các thông số tối ưu cho từng bước riêng lẻ của quy trình (hòa tách, điều chỉnh pH, điều kiện kết tinh). Nghiên cứu động học kết tinh và hình thái hạt sản phẩm là cần thiết. Đánh giá sơ bộ chất lượng sản phẩm thu hồi. Hiện tại, nghiên cứu về công nghệ FBHC tại Việt Nam còn hạn chế, do đó giai đoạn này là nền tảng.

✓ *Giai đoạn Pilot-scale*: sau khi có đủ dữ liệu thử nghiệm quy mô phòng thí nghiệm, cần xây dựng một mô hình pilot để xác minh các thông số tối ưu trên quy mô lớn hơn. Giai đoạn này cho phép đánh giá hiệu suất của toàn bộ quy trình liên tục, tiêu thụ năng lượng, hóa chất, và thu thập dữ liệu thiết kế cho quy mô công nghiệp. Việt Nam có lượng bùn đỏ lớn, nên việc đánh giá khả năng xử lý lượng lớn bùn đỏ ở quy mô pilot là rất quan trọng.

Thách thức lớn nhất trong việc chuyển đổi quy mô và triển khai công nghệ này nằm ở sự tích hợp hệ thống. Quy trình đề xuất bao gồm nhiều bước tuần tự, và hiệu quả của mỗi bước ảnh hưởng trực tiếp đến các bước tiếp theo. Ví dụ, pH và nồng độ

đầu ra từ giai đoạn hòa tách và điều chỉnh dung dịch sẽ quyết định hiệu suất của thiết bị tăng sôi. Sự biến động về thành phần bùn đỏ từ các nguồn khác nhau hoặc theo thời gian cũng sẽ tác động đến các quy trình tiền xử lý, đòi hỏi một hệ thống kiểm soát mạnh mẽ. Quá trình đa giai đoạn này, mặc dù mang lại tiềm năng thu hồi cao, cũng đặt ra những thách thức về cân bằng vật chất, hiệu quả năng lượng của toàn bộ chuỗi, và quản lý các dòng thải từ mỗi giai đoạn. Giai đoạn pilot đóng vai trò then chốt trong việc xác định các mối liên hệ phụ thuộc này và tối ưu hóa toàn bộ hệ thống, chứ không chỉ từng thành phần riêng lẻ. Điều này đòi hỏi năng lực kỹ thuật và kỹ thuật quá trình đáng kể, vượt ra ngoài kiến thức hóa học đơn thuần.

3.9.2. Đánh giá tính hiệu quả và khả thi

Để một công nghệ được ứng dụng, nó phải chứng minh được tính khả thi trên cả ba phương diện: kỹ thuật, kinh tế và môi trường.

- *Về kỹ thuật:* Như đã chứng minh, công nghệ FBHC không chỉ đạt hiệu suất thu hồi cao mà còn tạo ra sản phẩm (hydrôxít Fe, hydrôxít Al dạng bayerit) có chất lượng tốt, độ tinh khiết cao và hình thái hạt đồng nhất. Các sản phẩm này có tiềm năng thương mại cao, có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho ngành luyện kim, vật liệu chịu lửa, gốm sứ, hoặc chất hấp phụ, xúc tác.

- *Về kinh tế:* Mặc dù chi phí đầu tư ban đầu cho một hệ thống FBHC có thể cao hơn so với các phương pháp truyền thống, nhưng hiệu quả kinh tế dài hạn lại rất hứa hẹn. Các yếu tố chính đóng góp vào tính khả thi kinh tế bao gồm:

+ Doanh thu từ sản phẩm: Giá trị từ việc bán các sản phẩm hydrôxít của Fe và Al có thể bù đắp một phần hoặc toàn bộ chi phí vận hành.

+ Giảm chi phí xử lý chất thải: Công nghệ này giúp trung hòa tính kiềm và giảm đáng kể thể tích bùn đỏ cần chôn lấp, từ đó tiết kiệm chi phí khổng lồ cho việc xây dựng, vận hành và hoàn thổ các hồ chứa bùn đỏ.

+ Giảm chi phí pháp lý: Việc xử lý triệt để bùn đỏ giúp doanh nghiệp tuân thủ các quy định môi trường ngày càng nghiêm ngặt, tránh được các khoản phạt và rủi ro pháp lý.

- *Về môi trường và xã hội:*

+ Giảm thiểu rủi ro môi trường: Loại bỏ nguy cơ từ các hồ chứa bùn đỏ như vỡ đập, rò rỉ hóa chất kiềm vào nguồn nước ngầm và đất.

+ Thúc đẩy kinh tế tuần hoàn: Biến một dòng chất thải nguy hại thành tài

nguyên có giá trị, phù hợp hoàn toàn với định hướng phát triển bền vững và các chính sách của Việt Nam (Luật Bảo vệ Môi trường 2020).

+ Nâng cao trách nhiệm xã hội: Việc áp dụng một công nghệ sạch, an toàn sẽ giúp cải thiện hình ảnh của ngành công nghiệp alumin, tạo được sự đồng thuận và ủng hộ từ cộng đồng.

Tiểu kết Chương 3

Các kết quả nghiên cứu đã làm sáng tỏ đặc điểm thành phần và dạng tồn tại của các kim loại chính trong bùn đỏ, đồng thời chứng minh tính khả thi và ưu việt của công nghệ FBHC trong thu hồi Fe và Al. Phân tích mẫu bùn đỏ từ Nhà máy Alumin Nhân Cơ cho thấy, hàm lượng Fe_2O_3 (44,42%) và Al_2O_3 (19,73%) cao, trong đó Fe tồn tại chủ yếu dưới dạng hematit, goethit và Al-goethit, còn Al ở dạng gibbsite, boehmite, diaspor, kaolinite và các khoáng vật thứ cấp phức tạp. Quy trình công nghệ FBHC đã được thiết kế và vận hành thành công để hòa tách, thu hồi Fe và Al đạt hiệu suất cao trong các điều kiện vận hành tối ưu, thu hồi Fe đạt 99,9% ở pH 4 và thu hồi Al đạt 99,6% ở pH 7,0. Sản phẩm thu hồi là $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dạng tinh thể hình cầu và $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerit) có cấu trúc lõi - vỏ. Công nghệ FBHC đã chứng minh khả năng loại bỏ kim loại vượt trội so với các công nghệ truyền thống khác, thời gian xử lý ngắn, sản phẩm có giá trị sử dụng cao, đồng thời giảm thiểu bùn thải và tác động môi trường. Phân tích chi phí - lợi ích ở quy mô pilot cho thấy, lợi nhuận ròng đạt 1,49 USD/m³ bùn đỏ xử lý, nhờ tái sử dụng các sản phẩm làm vật liệu hấp phụ và xúc tác. Luận án cũng đề xuất lộ trình triển khai công nghệ FBHC từ nghiên cứu đến ứng dụng thực tế, khẳng định đây là giải pháp công nghệ tiềm năng, bền vững, phù hợp định hướng kinh tế tuần hoàn và chiến lược PTBV của Việt Nam.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

Luận án “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ tạo hạt tầng sôi để thu hồi sắt, nhôm trong bùn đỏ của quá trình sản xuất alumin góp phần bảo vệ môi trường” đã giải quyết một trong những thách thức môi trường cấp bách nhất của ngành công nghiệp khai khoáng Việt Nam, đó là xử lý và tận dụng nguồn thải bùn đỏ nguy hại từ các nhà máy alumin tại Tây Nguyên. Luận án đã hoàn thành các mục tiêu nghiên cứu đề ra, cung cấp cái nhìn toàn diện về thực trạng quản lý bùn đỏ và xây dựng thành công quy trình công nghệ mới, chứng minh được tính khả thi trong việc thu hồi tài nguyên từ chất thải. Các kết quả chính đạt được bao gồm:

- Các phân tích cho thấy khối lượng bùn đỏ phát sinh tại hai Nhà máy Alumin Tân Rai và Nhân Cơ (Lâm Đồng) đã vượt quá 40 triệu tấn (ước tính đến cuối năm 2024), với tốc độ tăng trưởng ổn định nhưng quản lý vẫn chủ yếu dựa trên phương pháp lưu giữ thải ướt trong hồ chứa.

- Các công nghệ xử lý bùn đỏ hiện tại (như sản xuất vật liệu xây dựng, san lấp) vẫn chưa giải quyết được bài toán bùn đỏ một cách toàn diện do chỉ xử lý được một phần nhỏ tổng lượng bùn thải và không tối ưu việc thu hồi các nguyên tố có giá trị. Phương pháp lưu giữ hiện nay gây lãng phí tài nguyên (Fe, Al, Ti) có trong bùn đỏ, tốn kém chi phí vận hành hồ chứa và chiếm dụng diện tích đất đai lớn. Nghiêm trọng hơn, việc lưu giữ khối lượng lớn bùn đỏ tiềm ẩn nguy cơ cao gây ô nhiễm môi trường (đất, nước ngầm) và ảnh hưởng đến sức khỏe con người, đặc biệt trong các tình huống thiên tai (vỡ đập hồ chứa).

- Luận án đã xác định được bùn đỏ của hai nhà máy có hàm lượng kim loại chính cao, đặc biệt là Fe và Al, chủ yếu tồn tại dưới dạng Oxit (Fe_2O_3 , Al_2O_3) và Hydroxit ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Việc xác định chính xác các dạng tồn tại này là cơ sở khoa học để xây dựng quy trình hòa tách chọn lọc. Phân tích thành phần hóa học của bùn đỏ từ Nhà máy Alumin Nhân Cơ cho thấy hàm lượng các oxit kim loại có giá trị rất cao, cụ thể là Fe_2O_3 chiếm 44,42% và Al_2O_3 chiếm 19,73%. Các dạng tồn tại chính của sắt được xác định là hematite (Fe_2O_3) và goethite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$), trong khi nhôm chủ yếu tồn tại ở dạng gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), boehmite ($\text{AlO}(\text{OH})$) và các khoáng vật

thứ cấp hình thành trong quy trình Bayer như sodalite. Những kết quả này không chỉ cung cấp dữ liệu nền tảng quan trọng mà còn khẳng định tính cấp thiết của việc phát triển các công nghệ thu hồi, tránh lãng phí một khối lượng tài nguyên khổng lồ đang bị chôn lấp.

- Đã nghiên cứu và xác định được quy trình hòa tách chọn lọc Fe và Al. Fe được hòa tách hiệu quả nhất bằng axit H_2SO_4 kết hợp H_2O_2 ở điều kiện nhiệt độ thấp (dưới 80°C). Kết quả nghiên cứu cho thấy, quá trình kết tủa và thu hồi Fe và Al bị ảnh hưởng mạnh mẽ bởi pH, nồng độ tác nhân kết tủa và thời gian phản ứng. Việc kiểm soát pH là yếu tố quan trọng quyết định hiệu suất thu hồi và chất lượng sản phẩm thu hồi

- Luận án đã nghiên cứu thành công và xây dựng quy trình công nghệ Kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi (FBHC) ứng dụng trong việc thu hồi Fe và Al từ dịch hòa tách. Hệ thống FBHC tuần tự hai cột đã được thiết kế và vận hành ở quy mô phòng thí nghiệm. Luận án đã xây dựng được một quy trình công nghệ hoàn chỉnh, bắt đầu từ giai đoạn hòa tách hiệu quả sắt và nhôm từ bùn đỏ bằng axit sunfuric, tiếp đến là thu hồi chọn lọc tuần tự trong hệ thống FBHC hai cột. Các thông số vận hành tối ưu đã được xác định rõ ràng: sắt (Fe^{3+}) được thu hồi hiệu quả nhất dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ở pH khoảng 4 với thời gian lưu thủy lực 20-30 phút, trong khi nhôm (Al^{3+}) được thu hồi tối ưu dưới dạng bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ở pH khoảng 9,5 với thời gian lưu chỉ 5 phút.

- Các thông số vận hành như pH dung dịch (pH 4.0 cho Fe, pH 9.5 cho Al), Thời gian lưu thủy lực (HRT) (20-30 phút), tốc độ dòng lên, và tỷ lệ tải bề mặt là những nhân tố ảnh hưởng lớn nhất đến hiệu suất kết tinh (CR%) và thu hồi tổng (TR%). Việc duy trì độ bão hòa tối ưu thông qua kiểm soát các yếu tố trên là cần thiết để tạo ra sản phẩm tinh thể lớn, đồng nhất và có độ tinh khiết cao. Sản phẩm thu hồi không phải là bùn thải thứ cấp mà là các vật liệu có giá trị. Sản phẩm sắt thu được là các hạt $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hình cầu, đồng nhất với kích thước trung bình đạt tới 1 mm. Phân tích XRD và FTIR xác nhận sự hình thành pha $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tinh. Sản phẩm nhôm thu được là các hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$ ở dạng thù hình bayerite có độ kết tinh cao, được xác nhận qua phân tích XRD. Đặc biệt, ảnh SEM mặt cắt của hạt cho thấy

một cấu trúc lõi-vỏ (core-shell) đặc trưng, phản ánh cơ chế hình thành và phát triển của hạt trong môi trường thủy động lực học không đồng nhất của lò phản ứng FBHC. Cấu trúc này mở ra các tiềm năng ứng dụng sản phẩm làm chất hấp phụ hoặc vật liệu xúc tác hiệu suất cao.

- Đóng góp khoa học và thực tiễn chính của luận án là đã chứng minh được hiệu suất thu hồi kim loại của công nghệ FBHC là rất cao, đạt tới 99,89% đối với sắt và 99,60% đối với nhôm. Các sản phẩm thu hồi không chỉ có độ tinh khiết cao mà còn có cấu trúc tinh thể đồng nhất, kích thước hạt lớn (lên tới 1 mm), rất thuận lợi cho việc tách lọc, xử lý và tái sử dụng làm nguyên liệu có giá trị cho các ngành công nghiệp khác.

- Về mặt môi trường, công nghệ này giải quyết triệt để tính kiềm của bùn đỏ, giảm thiểu tối đa lượng bùn thải thứ cấp và đảm bảo nước thải sau xử lý đạt quy chuẩn môi trường Việt Nam. Phân tích kinh tế - kỹ thuật sơ bộ ở quy mô thí điểm cũng cho thấy công nghệ tính khả thi với lợi nhuận ròng ước tính đạt 2,48 USD trên mỗi mét khối nước thải bùn đỏ được xử lý. Mặc dù vậy, nghiên cứu của luận án được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm và thí điểm, do đó các phân tích về hiệu quả kinh tế - kỹ thuật vẫn mang tính sơ bộ và mang tính định hướng.

Như vậy, luận án đã cung cấp một bộ cơ sở khoa học và thực tiễn vững chắc, khẳng định công nghệ kết tinh tạo hạt đồng thể tầng sôi là một giải pháp đột phá, hiệu quả và bền vững cho bài toán xử lý bùn đỏ tại Việt Nam. Kết quả nghiên cứu không chỉ mở ra một hướng đi mới để biến chất thải nguy hại thành tài nguyên có giá trị kinh tế mà còn đóng góp trực tiếp vào mục tiêu phát triển công nghiệp xanh và kinh tế tuần hoàn của đất nước.

Tuy vậy, luận án cũng nhận thức rõ những hạn chế cần được tiếp tục nghiên cứu để hoàn thiện và đưa công nghệ vào thực tiễn. Nghiên cứu được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm và thí điểm, do đó việc chuyển đổi sang quy mô công nghiệp đòi hỏi các nghiên cứu sâu hơn về kỹ thuật vận hành, độ bền vật liệu và tối ưu hóa chi phí. Thêm vào đó, luận án chưa đi sâu đánh giá vòng đời của các dòng thải thứ cấp (như dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ sau kết tủa) mặc dù đã đề xuất hướng tận dụng.¹ Phân tích kinh tế-kỹ thuật cũng chỉ là ước tính sơ bộ, cần một mô hình

kinh doanh chi tiết hơn dựa trên dữ liệu vận hành quy mô lớn và khảo sát thị trường thực tế cho các sản phẩm thu hồi.

2. KIẾN NGHỊ

Từ những kết quả khoa học đã đạt được và các hạn chế trong phạm vi nghiên cứu, luận án xin đề xuất các nhóm kiến nghị chính, bao gồm các định hướng cho nghiên cứu tiếp theo và các hành động cần thiết để triển khai công nghệ vào thực tiễn, góp phần giải quyết bài toán bùn đỏ tại Việt Nam.

Dựa trên nền tảng của luận án, các nghiên cứu trong tương lai cần tập trung giải quyết các vấn đề còn tồn tại để hoàn thiện công nghệ:

- Nghiên cứu chuyển đổi quy mô công nghệ: Luận án đã chứng minh thành công hiệu quả của công nghệ FBHC ở quy mô thí điểm. Tuy nhiên, thách thức lớn nhất là sự tích hợp hệ thống khi vận hành ở quy mô lớn hơn. Vì vậy, kiến nghị ưu tiên hàng đầu là thực hiện các nghiên cứu xây dựng và vận hành mô hình pilot quy mô lớn hơn hoặc bán công nghiệp tại một trong các nhà máy alumin, nhằm đánh giá chính xác hiệu suất trong điều kiện vận hành liên tục, xác định mức tiêu thụ năng lượng, hóa chất thực tế và thu thập dữ liệu tin cậy cho thiết kế quy mô công nghiệp.

- Thực hiện phân tích kinh tế - kỹ thuật: phân tích chi phí - lợi ích trong luận án mới chỉ mang tính sơ bộ. Cần có một nghiên cứu chuyên sâu hơn để xây dựng một mô hình kinh doanh khả thi, trong đó định lượng rõ ràng các chi phí đầu tư, vận hành và các lợi ích gián tiếp như chi phí tiết kiệm được từ việc không phải xây dựng bãi thải. Đồng thời, cần khảo sát và đánh giá thị trường thực tế cho các sản phẩm thu hồi để đảm bảo tính bền vững về mặt tài chính.

- Tối ưu hóa quy trình và mở rộng khả năng thu hồi tài nguyên: các nghiên cứu tiếp theo cần tập trung vào việc tối ưu hóa quy trình để giảm chi phí, chẳng hạn như nghiên cứu khả năng tái sử dụng hóa chất và các giải pháp tiết kiệm năng lượng. Bên cạnh đó, cần mở rộng phạm vi nghiên cứu để đánh giá khả năng thu hồi các nguyên tố có giá trị khác còn tồn tại trong bùn đỏ (như titan, silic, và các nguyên tố đất hiếm), nhằm tận dụng triệt để giá trị tài nguyên của chất thải.

**DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ CỦA TÁC GIẢ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

1. **Manh Tuan Truong**, Gia Cuong Nguyen, Van Giang Le, Xuan Thanh Bui, The Anh Luu (2025). Selective recovery of iron and aluminum from red mud wastewater using fluidized bed homogeneous crystallization. Sustainable Chemistry One World, Vol.7, 100087.
2. The Anh Luu, Gia Cuong Nguyen, **Manh Tuan Truong**, Van Giang Le, Xuan Thanh Bui (2025). Recovery of high-quality struvite fertilizer product from swine wastewater using fluidized bed homogeneous crystallization. RSC Advances, Vol.15, 24122.
3. **Trương Mạnh Tuấn**, Lê Phú Đông, Nguyễn Ngọc Minh, Lê Văn Giang (2025). Thu hồi chọn lọc Fe(III) và Al(III) từ dịch lọc bùn đỏ bằng phương pháp hòa tác axit và kết tủa hóa học. Tạp chí Kinh tế Môi trường, số tháng 09/2025.
4. Lê Phú Đông, **Trương Mạnh Tuấn**, Nguyễn Ái Quỳnh, Lê Văn Giang (2025). Nghiên cứu áp dụng kết tinh đồng thể tầng sôi để thu hồi sắt và đồng từ nước thải mạ điện. Tạp chí Kinh tế Môi trường, số tháng 09/2025.
5. Lưu Đức Hải, Nguyễn Ngọc Minh, Nguyễn Mạnh Khải, **Trương Mạnh Tuấn** (2019). Bùn đỏ và giải pháp xử lý bùn đỏ phát sinh từ các nhà máy nhôm Tây Nguyên. Tạp chí Kinh tế Môi trường, số tháng 09/2019, tr.45-51.
6. Lưu Đức Hải, Nguyễn Ngọc Minh, Nguyễn Mạnh Khải, **Trương Mạnh Tuấn** (2019). Công nghệ điện phân nhôm và các vấn đề môi. Tạp chí Kinh tế Môi trường, số tháng 10/2019, tr.56-60.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tài liệu tiếng Việt:

- [1] Lưu Đức Hải, 2020 “Xử lý bùn đỏ của nhà máy nhôm thành gạch gốm xây dựng,” Tạp chí Khoa học và Công nghệ Việt Nam số 12, pp. 38-40.
- [2] Hoàng Minh Hùng, Lê Bình Dương, Đoàn Văn Thanh, Nguyễn Quang Hà, Đỗ Kiên Cường, Tôn Thu Hương, Nguyễn Quang Thuyết, 2019 "Một số kết quả nghiên cứu xử lý bùn đỏ Nhà máy Alumin Lâm Đồng bằng phương pháp thải khô," in Kỷ yếu Hội thảo “Bảo vệ môi trường trong khai thác, chế biến, sử dụng than, khoáng sản và dầu khí”, Hội Khoa học và Công nghệ Mỏ Việt Nam.
- [3] Lưu Đức Hải, 2019 "Nghiên cứu khả năng chế tạo vật liệu xây dựng từ bùn đỏ phát sinh trong công nghệ sản xuất Alumin ở Tây Nguyên.," Báo cáo tổng kết Đề tài KHCN trọng điểm cấp Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
- [4] Lưu Đức Hải, Trần Văn Quy, Nguyễn Xuân Huân, Trần Văn Sơn, 2012, "Nghiên cứu một số đặc tính hóa lý cơ bản của bùn đỏ nhằm định hướng sản xuất vật liệu xây dựng," Tạp chí Khoa học Đại học Quốc gia Hà Nội, vol. 28(4S) , pp. 53-60, 2012.
- [5] Hoàng Minh Hùng, Nguyễn Văn Minh, 2022 "Một số kết quả nghiên cứu xử lý bùn đỏ Nhà máy nhôm Lâm Đồng bằng phương pháp thải khô". Thông tin khoa học công nghệ mỏ, số 5/2022.
- [6] Hoàng Minh Hùng, 2019. Nghiên cứu xử lý bùn đỏ nhà máy nhôm Tân Rai Lâm Đồng bằng phương pháp thải khô. "Báo cáo tổng kết đề tài Nghiên cứu xử lý bùn đỏ nhà máy nhôm Tân Rai Lâm Đồng bằng phương pháp thải khô". Viện Khoa học và Công nghệ Mỏ - Luyện kim, 2019.
- [7] Vũ Đức Lợi, 2015 "Nghiên cứu công nghệ sản xuất thép và vật liệu xây dựng không nung từ nguồn thải bùn đỏ trong quá trình sản xuất nhôm tại Tây Nguyên," Báo cáo tổng kết đề tài thuộc Chương trình Tây Nguyên.
- [8] Lê Văn Giang, Lưu Thế Anh, 2023 "Tiềm năng áp dụng công nghệ tạo hạt tăng sôi thu hồi nitơ, phospho và kali trong nước thải trang trại chăn nuôi lợn theo hướng kinh tế tuần hoàn tại Việt Nam.," Tạp chí Môi trường, số 6.

- [9] Nguyễn Văn Huống, 2020 "Nghiên cứu tận dụng bùn đỏ từ công nghệ Bayer khu vực Tây Nguyên để xử lý một số hợp chất nhóm nitrophenol trong nước thải công nghiệp quốc phòng," Luận án tiến sĩ Khoa học Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [10] Tập đoàn công nghiệp Than-Khoáng sản Việt Nam, 2007 "Báo cáo tổng quan về tài nguyên quặng Bauxite và quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến, sử dụng quặng bauxite giai đoạn 2007-2015, có xét đến năm 2025,".
- [11] Quyết định số 167/2007/QĐ-TTg ngày 01/11/2007 của Thủ tướng Chính phủ phê duyệt Quy hoạch phân vùng thăm dò, khai thác, chế biến, sử dụng quặng bôxít giai đoạn 2007-2015, có xét đến năm 2025.
- [12] Công ty Nhôm Đắk Nông-TKV, 2020 "Báo cáo Công tác bảo vệ môi trường,".
- [13] Công ty Nhôm Đắk Nông-TKV, 2022 "Báo cáo công tác bảo vệ môi trường,".
- [14] Công ty Nhôm Lâm Đồng-TKV, 2021, "Báo cáo công tác bảo vệ môi trường,".
- [15] Công ty Nhôm Lâm Đồng -TKV 2023, "Báo cáo công tác bảo vệ môi trường".
- [16] Công ty Nhôm Đắk Nông-TKV, 2023 "Báo cáo công tác bảo vệ môi trường".
- [17] Công ty Nhôm Đắk Nông-TKV, 2021, "Báo cáo Công tác bảo vệ môi trường".
- [18] Công ty Nhôm Đắk Nông-TKV, 2019, "Báo cáo quản lý chất thải nguy hại,".
- [19] Lưu Thế Anh, 2014. “Nghiên cứu tổng hợp thoái hóa đất, hoang mạc hóa ở Tây Nguyên và đề xuất giải pháp sử dụng đất bền vữngBáo cáo tổng kết Đề tài khoa học và công nghệ cấp Quốc gia thuộc Chương trình Tây Nguyên 3,” Mã số TN3/T01. Tài liệu lưu trữ tại Viện địa lý.
- [20] Nguyễn Bá Phong, Phạm Thanh Hải, 2023 "Nghiên cứu thăm dò thu hồi phen nhôm và sắt (III) oxit từ bùn đỏ của Công ty Nhôm Đắk Nông - TKV.," Tạp chí Công nghiệp mỏ, số 3, , pp. 15-23.
- [21] Hoàng Minh Đức, Lê Phượng Ly, Đoàn Thị Thu Lương, Lê Văn Quang, 2020 "Nghiên cứu chế tạo và các tính chất của gạch không nung geopolymers sử dụng bùn đỏ.," Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng, số 4, 44-48.
- [22] Nguyễn Văn Chánh, 2011, "Nghiên cứu vật liệu tổng hợp từ bauxite và các phế liệu tro bay để xây dựng đường vùng cao nguyên tỉnh lâm đồng.," Báo cáo tổng kết Dự án hợp tác giữa Trường Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh với Trường Đại học Kumamoto (Nhật Bản).

Tài liệu tiếng Anh

- [23] Sun Z, Lu A., 2008. "Status quo and issue and countermeasures of bauxite exploitation in our country.," China Mining Magement, , vol. Vol.17, no. 5, pp. 13-15.
- [24] Giorgis I., Bonetto S., Giustetto R., Lawane A., Pantet A., Rossetti P., Thomassin J.-H., Vinai R., 2014 "The lateritic profile of Balkouin, Burkina Faso: Geochemistry, mineralogy and genesis.," Journal of African Earth Sciences, vol. 90, pp. 31-48.
- [25] Kar M.K., Önal M.A.R., Borra C.R., 2023, "Alumina recovery from bauxite residue: A concise review.," Resources, Conservation and Recycling, , vol. 198, p. 107158.
- [26] Wang Q., Deng J., Liu X., Zhang Q., Li Z., Kang W., Cai S., Li N., 2012 "Review on research of bauxite geology and genesis in China.," Geology and Prospecting, , vol. 3, pp. 430-448.
- [27] Georgitzikis K., Mancini L., d'Elia E., Vidal-Legaz B "Sustainability aspects of Bauxite and Aluminium: Climate change, Environmental, Socio-Economic and Circular Economy considerations.," JRC Technical Report, European Commission.
- [28] Merrill A.M., 2023, "Bauxite and alumina. Mineral commodity summaries.," US Geological Survey, Washington DC.
- [29] Majumder R., 2024, "Red mud generation trend across major countries, 2018 to 2023,,".
- [30] Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S.T., 2006, Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets, and Uses., Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc, 2006, pp. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Colorado, USA.
- [31] Satish C., 1996, "Waste materials used in concrete manufacturing.," Noyes Publications, New Jersey, USA.
- [32] Schmitz C., 2006, Handbook of aluminium recycling: Fundamentals mechanical preparation metallurgical processing plant design., Huysenallee, Germany: Deutsche Nationalbibliothek.

- [33] Zhang R., Zheng S., Ma S. Zhang Y., 2011 "Recovery of alumina and alkali in Bayer red mud by the formation of andradite-grossular hydrogarnet in hydrothermal process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 189, no. 3, pp. 827-835.
- [34] Zhang R., Zheng S., Ma S. Zhang Y., 2011 "Comprehensive utilization of red mud: Current research status and a possible way forward for non-hazardous treatment. In *Light Metals*," Olivier M., Ed., Springer: Cham, Switzerland, , vol. 2018, pp. 135-141.
- [35] AL Circle, 2024, "A comprehensive analysis of bauxite residue - Red mud,".
- [36] International Aluminium Institute, 2022 "Opportunities for aluminium in a post-Covid economy".
- [37] US Geological Survey, 2024, *Mineral Commodity Summaries*.
- [38] Wang X., Qu Y.-Y., Hu W.-W., Chen J., Zhao X.-Y., Wu M., 2008 "Particle characteristics and rheological constitutive relations of high concentration red mud," *Journal of China University of Mining and Technology*, vol. 18, no. 2, pp. 266-270.
- [39] Krivenko P., Kovalchuk O., Pasko A. Croymans T., Hult M., Lutter G., Vandevenne N., Schreurs S., Schroeyers W., 2017, "Development of alkali activated cements and concrete mixture design with high volumes of red mud," *Construction and Building Materials*, 151, 819-826.
- [40] Hairi S.N.M., Jameson G.N.L., Rogers J.J., MacKenzie K.J.D., 2015, "Synthesis and properties of inorganic polymers (geopolymers) derived from Bayer process residue (red mud) and bauxite," *Journal of Materials Science*, vol. 50, pp. 7713-7724.
- [41] Hu Y., Liang S., Yang J., Chen Y., Ye N., Ke Y., Tao S., Xiao K., Hu J., Hou H. et al., 2019, "Role of Fe species in geopolymer synthesized from alkali-thermal pretreated Fe-rich Bayer red mud," *Construction and Building Materials*, vol. 200, pp. 398-407.
- [42] Koshy N., Dondrob K., Hu L., Wen Q., Meegoda J.N., 2019, "Synthesis and characterization of geopolymers derived from coal gangue, fly ash and red mud," *Construction and Building Materials*, , vol. 206, pp. 287-296.

- [43] Pérez-Villarejo L., Iglesias F.A.C., Martínez S.M., Artiaga R., Pascual-Cosp J. 2012, "Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry," *Construction and Building Materials*, vol. 35, pp. 656-665.
- [44] Valeev D., Zinoveev D., Kondratiev A., Lubyanoi D., Pankratov D., 2019, "Reductive Smelting of Neutralized Red Mud for Iron Recovery and Produced Pig Iron for Heat-Resistant Castings," *Metals*, vol. 10, p. 32, 2019.
- [45] Khairul M.A., Zanganeh J., Moghtaderi B., 2019, "The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud.," *Resources, Conservation and Recycling*, , vol. 141, pp. 483-498.
- [46] Samal S., Ray A.K., Bandopadhyay A., 2013, "Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - A review," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 118 , pp. 43-55.
- [47] Yang J., Liu X., Cui K., Lyu J., Liu H., Qiu J., 2025, "Hazards and dealkalization technology of red mud - A critical review.," *Minerals*, vol. 15, no. 4, p. 343.
- [48] Huang X., Zhang Q., Wang W., Pan J., Yang Y., 2022, "Effect of carbide slag on removal of Na⁺/K⁺ from red mud based on water leaching.," *ACS Omega*, 7,, vol. 7, pp. 4101-4109.
- [49] Zhu X.-F., Zhang T.-A., Wang Y.-X., Lü G.-Z., Zhang W.-G., 2016, "Recovery of alkali and alumina from Bayer red mud by the calcification-carbonation method.," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, , vol. 23, pp. 257-268.
- [50] Zhu X., Li W., Guan X., 2015, "An active dealkalization of red mud with roasting and water leaching," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, no. 85-91.
- [51] Novais R.M., Carvalheiras J., Seabra M.P., Pullar R.C., Labrincha J., 2018, "Innovative application for bauxite residue: Red mud-based inorganic polymer spheres as pH regulators.," *Journal of Hazardous Materials*, , vol. 358, pp. 69-81.

- [52] Raghavan P.K.N., Kshatriya N.K., Wawrynink K., 2011, "Recovery of metal values from red mud.," in *In Light Metals*, 103-106. Edited by Stephen J. Lindsay. The Minerals, Metals & Materials Society.
- [53] Lajos K.-U., Cséplő Z., 2010, "Disaster in the Ajka red sludge reservoir.," in *Sixth Meeting of the Conference of the Parties to the Convention on the Transboundary Effects of Industrial Accidents*, , Hague, Hungary.
- [54] Turi D., Pusztai J., Nyari I., 2013, "Causes and circumstances of red mud reservoir dam failure in 2010 at MAL Zrt Factory site in Ajka, Hungary," in *International Conference on Case Histories in Geotechnical Engineering*, 10.
- [55] Winkler D., Bidló A., Bolodár-Varga B., Erdő Á., Horváth A., 2018, "Long-term ecological effects of the red mud disaster in Hungary: Regeneration of red mud flooded areas in a contaminated industrial region," *Science of The Total Environment*, vol. 644, pp. 1292-1303.
- [56] Gelencsér A., et al., "The red mud accident in Ajka (Hungary): Characterization and potential health effects of fugitive dust," *Environmental Science and Technology*, , vol. 104005, p. 45(4).
- [57] Lazarus K.M., 2009, "In search of aluminum: China's role in the Mekong region. Policy Brief," WWF and International Institute for Sustainable Development.
- [58] Hoang H., 2009, *Sustainable development and exhaustible resources: The case of bauxite mining in Vietnam. Master's Culminating Experience*, Wright State University.
- [59] Safarian J. and Kolbeinsen L., 2016, "Sustainability in alumina production from bauxite.," *Sustainable Industrial Processing Summit and Exhibition*, vol. Vol.5, pp. 75-82.
- [60] Tabereaux A.T., Peterson R.D., 2014, " Aluminum Production.," *Treatise on Process Metallurgy*, vol. 3, pp. 839-917.
- [61] Aslam M.M.A., Sun T., Dai M., Xu W., Ye Y., Ali I., Gao F., Peng C., 2024, "Technologies for recovery of iron from red mud: Processes, challenges and opportunities.," *Sustainable Materials and Technologies*, vol. e01053, p. 41.

- [62] Chen R., Shi L., Huang H., Yuan J., 2023, "Extraction of iron and alumina from red mud with a non-harmful magnetization sintering process.," *Minerals*, , vol. 13(3), p. 452.
- [63] Li S., Pan J., Zhu D., Guo Z., Shi Y., Dong T., Lu S., Tian H., 2021, "A new route for separation and recovery of Fe, Al and Ti from red mud.," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 168, p. 105314.
- [64] Jiale W., Wenzhou Y., Haitao Y., Hao C., Tao X., Fan Y., 2024, "A new strategy for extracting aluminum and iron from red mud via vacuum thermal reduction, alkali-leaching and magnetic separation.," *Journal of Cleaner Production*, vol. 485, p. 144409.
- [65] Liu X., Zou Y., Geng R., Li B., Zhu T., 2023, "Red mud recycling by Fe and Al recovery through the hydrometallurgy method: a collaborative strategy for aluminum and iron industry.," *Environmental Science and Pollution Research*, , vol. 30, pp. 43377-43386.
- [66] Zhang T., Yan J., Li Z., Wang H., Han P., Ye S., 2025, "Utilization of red mud: Recovery of iron and aluminum by enhanced separation based on a new combined roasting process," *Journal of Environmental Management*, vol. 377, no. 124669.
- [67] Liu J., Peng C., Jiang J., Zhang X., He D., Zhou K., Chen W., 2023, "Recovery of iron and aluminum from iron-rich bauxite residue by an integrated phase reconstruction approach," *Science of The Total Environment*, vol. 904, no. 166702.
- [68] Li P., Liu Z., Yan H., He Y., 2019, " Recover iron from bauxite residue (red mud).," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 252, 042037.
- [69] Li S., Guo Z., Pan J., Zhu D, Dong T., Lu S., 2023, "Extracting Al_2O_3 and TiO_2 from red mud smelting separation slag by alkali and acid leaching methods.," *Metals*, vol. 13, no. 3.
- [70] Qi Y., Pan X., Zheng H., Zhang Z., 2025, "Efficient recovery of iron and alumina from red mud by alkali-enhanced magnetization reduction.," *Separation and Purification Technology*, vol. 369, no. 133146.

- [71] Qu Z., Liu J., Su T., Zhu S., Liu J., Chen Y., 2023, " Effective recovery of Ti as anatase nanoparticles from waste red mud via a coupled leaching and boiling route," *Frontiers in Chemistry*, vol. 11, no. 1201390.
- [72] Shoppert A.A., Loginova I.V., Napol'skikh J.A., 2020, "Obtaining of pigment-quality magnetite from sintering process red mud," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 969, 012056.
- [73] Chun T., Li D., Di Z., Long H., Tang L., Li F. and Li Y., 2017, "Recovery of iron from red mud by hightemperature reduction of carbonbearing briquettes," *Journal of the Southern Africa Institute of Mining and Metallurgy*, , vol. 117, pp. 361-364.
- [74] Huang Y., Mo W., Feng J., Ren R., Guo W., Su X., Yang J., He Chunyan, 2024, "Reductive roasting of red mud with carbon and sulfuric acid dissolution of iron and aluminum: Transformation phases and leaching characteristics.," *Hydrometallurgy*, 224, , vol. 106231, p. 224.
- [75] C. Qin J., "Red mud-biochar composites (co-pyrolyzed red mud-plant materials): Characteristics and improved efficacy on the treatment of acidic mine water and trace element-contaminated soils," *Science of The Total Environment*, , Vols. 844, , no. 157062, 2022.
- [76] Stopic S., Kosti'c D., Schneider R., Sievers M., Wegmann F., Kaya E.E., Peruši'c M., Friedrich B., 2024, "Recovery of titanium from red mud using carbothermic reduction and high pressure leaching of the slag in an autoclave," *Minerals*, vol. 14, no. 1151.
- [77] Zhang H., 2011, *The basic properties of building materials*. In *Building materials in civil engineering*, Woodhead Publishing, 423 pp.
- [78] V.-G. Le, C.-T. Vu, Y.-J. Shih, Y.-H. Huang, 2019 "Highly efficient recovery of ruthenium from integrated circuit (IC) manufacturing wastewater by Al reduction and cementation," *RSC advances*, vol. 9, pp. 25303-25308.
- [79] V.-G. Le, D.-V.N. Vo, N.-H. Nguyen, Y.-J. Shih, C.-T. Vu, C.-H. Liao, Y.-H. Huang, 2021 "Struvite recovery from swine wastewater using fluidized-bed homogeneous granulation process," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 105019.

- [80] P. Piekema, A. Giesen, 2001, "Phosphate recovery by the crystallisation process: experience and developments.," *Environmental Technology*, , vol. 21, pp. 1067-1084.
- [81] Yuefang Chen, 2016 "Water softening by induced crystallization in fluidized bed," *Journal of Environmental Sciences*, Vols. 109-116.
- [82] V.G. Le, D.V.N. Vo, H.T. Tran, N. Duy Dat, S.D.N. Luu, M.M. Rahman, Y.H. Huang, C.T. Vu, 2021 "Recovery of Magnesium from Industrial Effluent and Its Implication on Carbon Capture and Storage," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 9, pp. 6732-6740.
- [83] R. Priambodo, Y.-J. Shih, Y.-H. Huang, 2017, "Phosphorus recovery as ferrous phosphate (vivianite) from wastewater produced in manufacture of thin film transistor-liquid crystal displays (TFT-LCD) by a fluidized bed crystallizer (FBC).," *RSC Advances*, vol. 7, p. 408.
- [84] Y.-J. Shih, H.-C. Chang, Y.-H. Huang 2016, "Reclamation of phosphorus from aqueous solutions as alkaline earth metal phosphate in a fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) process," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 62, no. 177-18.
- [85] F.C. Ballesteros, A.F.S. Salcedo, A.C. Vilando, Y.-H. Huang, M.-C. Lu 2016, "Removal of nickel by homogeneous granulation in a fluidized-bed reactor," *Chemosphere*, , vol. 164, pp. 59-67.
- [86] V.G. Le, T.D.H. Vo, B.S. Nguyen, C.T. Vu, Y.J. Shih, Y.H. Huang 2020, "Recovery of iron(II) and aluminum(III) from acid mine drainage by sequential selective precipitation and fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC)," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- [87] J.-Y. Lin, N.N.N. Mahasti, Y.-H. Huang, 2022, "Fluidized-bed crystallization of barium perborate for continuous boron removal from concentrated solution: Supersaturation as a master variable," *Separation and Purification Technology*, vol. 278, no. 119588, 2022.
- [88] R.R. Pahunang, F.C. Ballesteros Jr, M.D.G. de Luna, A.C. Vilando, M.-C. Lu, 2019, "Optimum recovery of phosphate from simulated wastewater by

- unseeded fluidized-bed crystallization process," *Separation and Purification Technology*, vol. 212, pp. 783-790.
- [89] N.N.N. Mahasti, Y.-J. Shih, X.-T. Vu, Y.H. Huang 2017, "Removal of calcium hardness from solution by fluidized-bed homogeneous crystallization (FBHC) process," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 78, pp. 378-385.
- [90] N.N.N. Mahasti, Y.-J. Shih, Y.-H. Huang 2019, "Removal of iron as oxyhydroxide (FeOOH) from aqueous solution by fluidized-bed homogeneous crystallization," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 96, pp. 496-502.
- [91] L. Bayon, F. Ballesteros, S. Segura-Garcia, M. Lu, 2019 "Cobalt and Phosphorous Recovery from Semiconductor Wastewater through Homogeneous Crystallization of Cobalt Phosphate in a Fluidized-bed Reactor," in 16th International Conference on Environmental Science and Technology, Rhodes, Greece, 2019.
- [92] C.-C. Su, R.L. Reano, M.L.P. Dalida, M.-C. Lu 2014, "Barium recovery by crystallization in a fluidized-bed reactor: Effects of pH, Ba/P molar ratio and seed," *Chemosphere*, vol. 105, pp. 100-105.
- [93] X. Vu, J.-Y. Lin, Y.-J. Shih, Y.-H. Huang 2018, "Reclaiming Boron as Calcium Perborate Pellets from Synthetic Wastewater by Integrating Chemical Oxo-Precipitation within a Fluidized-Bed Crystallizer," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 6, pp. 4784-4792.
- [94] Bello M.M., Raman A.A.A., Purushothaman M. 2017, "Applications of fluidized bed reactors in wastewater treatment - A review of the major design and operational parameters," *Journal of Cleaner Production*, vol. 141, pp. 1492-1514.
- [95] Lacson C.F.Z., Lu M.-C., Huang Y.H. 2021, "Chemical precipitation at extreme fluoride concentration and potential recovery of CaF₂ particles by fluidized-bed homogenous crystallization process.," *Chemical Engineering Journal*, vol. 415, p. 128917.

- [96] Lertratwattana K., Kemacheevakul P., Garcia-Segura S., Lu M.C. 2019, "Recovery of copper salts by fluidized-bed homogeneous granulation process: High selectivity on malachite crystallization.," *Hydrometallurgy*, vol. 186, pp. 66-72.
- [97] Liao P.L., Mahasti N.N.N., Huang Y.-H. 2022, "The recovery of sulfur as ZnS particles from sulfide-contained wastewater using fluidized bed homogeneous crystallization technology.," *Chemical Engineering Journal*, vol. 430, no. 133170.
- [98] A.C. Vilando, A.R. Caparanga, Y.-H. Huang, M.-C. Lu 2017, "Tohdite recovery from water by fluidized-bed homogeneous granulation process," *Desalination and Water Treatment*, vol. 96, pp. 224-230, 2017.
- [99] F. Yu, L. Huangfu, C. Wang, C. Li, J. Yu, W. Li, S. Gao 2020, "Recovery of Fe and Al from red mud by a novel fractional precipitation process," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 27, pp. 14642-14653.
- [100] K. Jia, Z. Zhou, S.V. Singh, C. Wang 2024, "A review of the engineered treatment of red mud: Construction materials, metal recovery, and soilization revegetation," *Results in Engineering*, no. 102927.
- [101] S. C. G. M. R.A. Pepper, "Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud: Recovery of Fe, Al, Ti, and Si," *Minerals Engineering*, no. 99, pp. 8-18.
- [102] E. K. M. E. Y. Çengeloğlu, "Recovery and concentration of Al (III), Fe (III), Ti (IV), and Na (I) from red mud," *Journal of Colloid and Interface Science*, no. 244, pp. 342-346.
- [103] W. Li, N. Wang, F. Lu, H. Chai, H. Gu 2024, "Selective separation of aluminum, silicon, and titanium from red mud using oxalic acid leaching, iron precipitation and pH adjustments with calcium carbonate," *Hydrometallurgy*, vol. 223, no. 106221.
- [104] V.G. Le, T.D.H. Vo, B.S. Nguyen, C.T. Vu, Y.J. Shih, Y.H. Huang 2020, "Recovery of iron(II) and aluminum(III) from acid mine drainage by sequential selective precipitation and fluidized bed homogeneous

- crystallization (FBHC)," Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, vol. 115, pp. 135-143.
- [105] K.-Y. Chang, N.N.N. Mahasti, Y.-H. Huang 2024, "Selective granulation of trivalent iron into ferric hydroxide from bi-metal containing wastewater using Fluidized-Bed Homogeneous Crystallization technology," Journal of Environmental Chemical Engineering, vol. 12, no. 111643, 2024.
- [106] E. Jamieson 1995, "Precipitation and characteristics of iron (III) oxyhydroxides from acid liquors, in,," in Murdoch University.
- [107] X. Wei, R.C. Viadero, K.M. Buzby 2005, "Recovery of Iron and Aluminum from Acid Mine Drainage by Selective Precipitation,," Environmental Engineering Science, vol. 22, pp. 745-755.
- [108] C.-j. Wei, Y.-f. Xie, X.-m. Wang, X.-y. Li 2018, "Calcium hydroxide coating on highly reactive nanoscale zero-valent iron for in situ remediation application," Chemosphere, , vol. 207, pp. 715-724.
- [109] V.G. Le, D.V.N. Vo, C.T. Vu, X.T. Bui, Y.J. Shih, Y.H. Huang 2020, "Applying a novel sequential double-column fluidized bed crystallization process to the recovery of nitrogen, phosphorus, and potassium from swine wastewater," ACS ES&T Water, vol. 1, no. 707-718.
- [110] H.A. Cheema, S. Ilyas, M. Farhan, J.-h. Yang, H. Kim 2024, "Extraction of Fe and Al from red mud using carbothermic reduction followed by water leaching," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 136, pp. 201-210.
- [111] T.B. Ibigbami, F.A. Dawodu, O.J. Akinyeye 2016, "Removal of heavy metals from pharmaceutical industrial wastewater effluent by combination of adsorption and chemical precipitation methods," American Journal of Applied Chemistry, vol. 4 , pp. 24-32, 24-32.
- [112] A.R. Kaveeshwar, S.K. Ponnusamy, E.D. Revellame, D.D. Gang, M.E. Zappi, R. Subramaniam 2018, "Pecan shell based activated carbon for removal of iron(II) from fracking wastewater: Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamic studies," Process Safety and Environmental Protection, vol. 114, pp. 107-122.

- [113] P.M. Choksi, V.Y. Joshi 2007, "Adsorption kinetic study for the removal of nickel (II) and aluminum (III) from an aqueous solution by natural adsorbents," *Desalination*, vol. 208, pp. 216-231, 2007.
- [114] D. Ghosh, H. Solanki, M.K. Purkait 2008, "Removal of Fe(II) from tap water by electrocoagulation technique," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 155, pp. 135-143.
- [115] M. Garside 2019, "Iron oxide price in the United States from 2013 to 2018" *Chem Resour Statista*, USA.
- [116] A.H. Prices 2017, "Chemicals pricing data methodology," *Intratec*, USA.
- [117] Agrawal S., Dhawan N., 2021, "Investigation of mechanical and thermal activation on metal extraction from red mud.," *Sustainable Material and Technologies*, vol. e00246, p. 27, 2021.
- [118] Borra C.R., Pontikes Y., Binnemans K., Van Gerven T., 2015 "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud).," *Minerals*, vol. 76, pp. 20-27.
- [119] Cardenia C., Balomenos E., Panias D., 2018, "Iron Recovery from bauxite residue through reductive roasting and wet magnetic separation.," *Journal of Sustainable Metallurgy*, vol. 5, pp. 9-19.
- [120] Do T., Kang G.-O., Kim Y.-S., 22019 " Development of a new cementless binder for controlled low strength material (CLSM) using entirely by-products.," *Construction and Building Materials*, vol. 206, pp. 576-589, 2019.
- [121] Industry Commission, 1998 "Micro reform - Impacts on firms: Aluminium case study.," *Research Paper*, AusInfo, Canberra, March.
- [122] Lemougna P.N., Wang K.-T., Tang Q., Cui X., 2017 "Synthesis and characterization of low temperature (< 800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor.," *Construction and Building Materterials*, vol. 131, pp. 564-573.
- [123] Phuong T.K., 2015, " Vietnam: Initial economic effect of bauxite Projects in Highlands.," in *The proceedings of the 21st International Bauxite and Alumina Conference*, Miami, USA, 2015.

- [124] V.-G. Le, C.-T. Vu, Y.-J. Shih, X.-T. Bui, C.-H. Liao, Y.-H. Huang 2020, "Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process," *Chemical Engineering Journal*, vol. 384, no. 123282.
- [125] L.L.E. Bayon, F.C. Ballesteros, A.E.S. Choi, S. Garcia-Segura, M.C. Lu 2021, "Remediation of cobalt from semiconductor wastewater in the frame of fluidized-bed homogeneous granulation process," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 105936.
- [126] R. Aldaco, A. Garea, A. Irabien 2007, "Modeling of particle growth: Application to water treatment in a fluidized bed reactor," *Chemical Engineering Journal*, vol. 134, pp. 66-71.
- [127] L. Liu, X. Feng, M. Guo 2013, "Eco-Friendly Fabrication of Superhydrophobic Bayerite Array on Al Foil via an Etching and Growth Process," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 25519-25525, 2013.
- [128] US Geological Survey, 2024, Mineral Commodity Summaries.
- [129] Pedro Henrique S., Klas Engvall, Frederico P., Efthymios K., Shareq N 2025, Sustainable pathway towards red mud valorization through biomass thermochemical conversion and metals recovery, *Biosource Technology*, Vol 434, No. 132847.
- [130] Bishnu B. 2024, Comprehensive Utilizations of Red Mud with Emphasis on Circular Economy An Approach, *International Journal of Earth Science*, Vol 6 (2), pp. 253-261.
- [131] Guanghui Li., Jiajian L. , Lingyun Y. , Jun L., Tao J. 2024, Bauxite residue (red mud) treatment: Current situation and promising solution, Vol 948, No 174757
- [132] Aslam, M. M. A., Sun, T., Dai, M., Xu, W., Ye, Y., Ali, I., Gao, F., & Peng, C. (2024). Technologies for recovery of iron from red mud: Processes, challenges and opportunities. *Sustainable Materials and Technologies*, 41, e01053.
- [133] Xiaolin P., Hongfei W., Zhongyang L., Haiyan Y., Ganfeng T.2023, Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review, *Science of The Total Environment*, Vol 904, No. 166686.

- [134] Tanvar, H., Mishra, B (2021), Hydrometallurgical Recycling of Red Mud to Produce Materials for Industrial Applications: Alkali Separation, Iron Leaching and Extraction, *Metallurgical and Materials*, Vol 52, pp 3543-3557.
- [135] Maria A., Sara C., Fabiano C., Carolina C., Pedro K., Antonio C. V. C, Ray L. F. (2011), Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 51, Issue 2.
- [136] Zhao, Ying & Wang, Jun & Liu, Changjun & Luan, Zhaokun & Wei, Ning & Liang, Zhen. (2009). Characterization and risk assessment of red mud derived from the sintering alumina process. *Fresenius Environmental Bulletin*. 18. 989-993.
- [137] Svobodova-Sedlackova A, Calderón A, Fernandez AI, Chimenos JM, Berlanga C, Yücel O, Barreneche C, Rodriguez R. (2024), Mapping the research landscape of bauxite by-products (red mud): An evolutionary perspective from 1995 to 2022, *Heliyon*, 10(3):e24943.
- [138] Wang K, Zhang TA, Dou ZH, Liu Y, Lv GZ. (2025), Cleaner Production of Metallurgical-Grade Iron from High-Iron Bauxite Residue via Smelting Reduction: Thermodynamic Control, Industrial Application Potential, and Slag Utilization Strategy. *Materials (Basel)*, 18(14):3288.
- [139] Shuo Chen, Shengpeng Su, Yanfang Huang, Bingbing Liu, Hu Sun, Shuzhen Yang, and Guihong Han, Deep eutectic solvents for separation and purification applications in critical metal metallurgy: Recent advances and perspectives, *Metall. Mater.*, 32(2025), No. 1, pp.1-19.
- [140] Cozzolino, A.; Cappai, G.; Cara, S.; Milia, S.; Ardu, R.; Tamburini, E.; Carucci (2023), A. Bioleaching of Valuable Elements from Red Mud: A Study on the Potential of Non-Enriched Biomass. *Minerals*, Vol 13, 856.
- [141] Jiajian Liu, Changhong Peng, Jun Jiang, Xuekai Zhang, Dewen He, Kanggen Zhou, Wei Chen, (2023), Recovery of iron and aluminum from iron-rich bauxite residue by an integrated phase reconstruction approach, *Science of The Total Environment*, Vol 904, No. 166702, ISSN 0048-9697.
- [142] Stopic, S.; Schneider, R.; Kostić, D.; Filho, I.R.S.; Perušić, M.; Emil-Kaya, E.; Friedrich, B. (2025) Combined Decarbonizing Technologies for Treatment of Bauxite Residues. *Waste*, 3, 11.

PHỤ LỤC
MỘT SỐ HÌNH ẢNH THỰC KHẢO SÁT THỰC ĐỊA VÀ CHẠY MÔ HÌNH
TẠI PHÒNG THỬ NGHIỆM

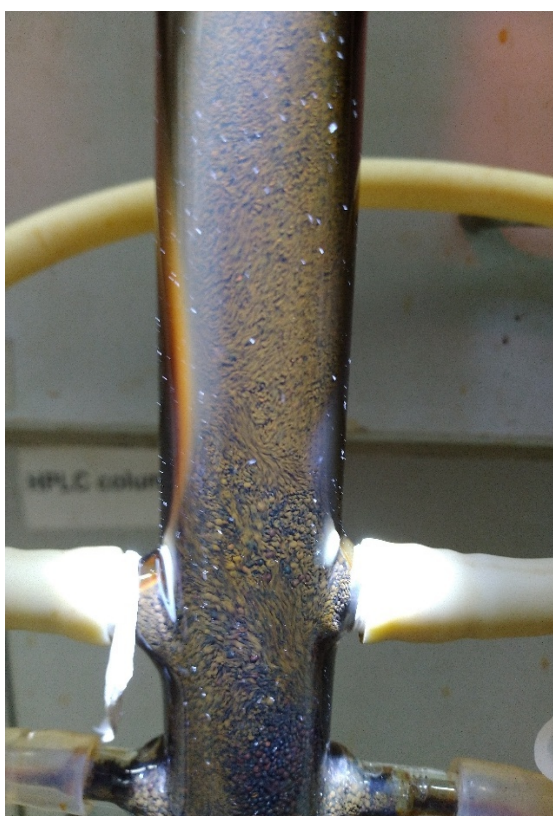
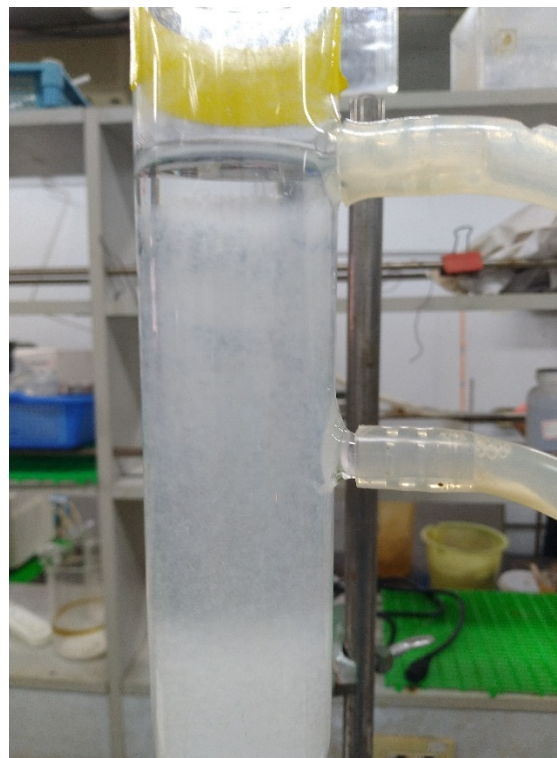
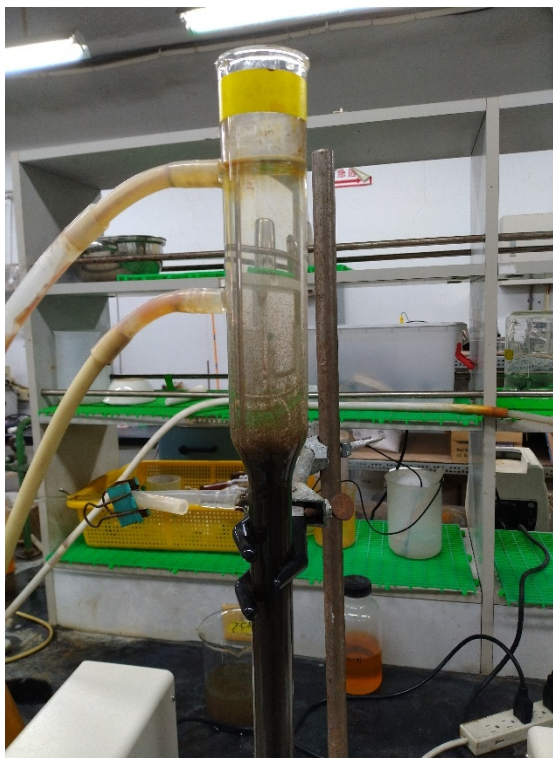


Hình 4.1. Một số hình khảo sát thực địa tại Nhà máy sản xuất Alumin Nhân Cơ





Hình 4.2. Ảnh chuẩn bị mẫu phân tích thành phần bùn bùn đỏ



Hình 4.3. Ảnh chạy mô hình thực nghiệm thu hồi Fe và Al trong bùn đỏ