

Nghiên cứu xử lý đóng rắn bùn đỏ thải của nhà máy chế biến alumina bằng công nghệ polyme vô cơ trên cơ sở hỗn hợp cao lanh và tro bay

Công Tiến Dũng^{1*}, Phương Thảo², Lê Đặng Thùy Dung², Nguyễn Minh Đức², Lê Thị Duyên¹,
Võ Thị Hạnh¹, Nguyễn Việt Hùng¹, Vũ Minh Thành³

¹Bộ môn Hóa, Khoa Khoa học Cơ bản, Trường Đại học Mỏ - Địa chất, 18 Phố Viên, p. Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội 10000, Việt Nam

²PTN Hóa môi trường, Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN, 19 Lê Thánh Tông, Hoàn Kiếm, Hà Nội 10000, Việt Nam

³Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội 10000, Việt Nam

Đến Toà soạn 20-6-2020; Chấp nhận đăng 15-10-2020

Abstract

In this paper, the treatment of red mud from TanRai (Lam Dong) alumina-plant was studied by the solidification with alkali activated kaolin and fly ash mixture. Several factors such as red mud/fly ash ratio, alkaline activators, curing time, curing temperature, which can affect on the properties of prepared materials, were investigated. The mixture of NaOH and Ca(OH)₂ was found to be suitable activator for solidification treatment of red mud by geopolymerization method. The geopolymeric material, which was prepared with the conditions of 150 g kaolin, 75 g fly ash, 75 g red mud, 8 M NaOH, 45 g Ca(OH)₂, curing temperature of 60 °C for the first 24 hours of curing time, shows the highest compressive strength of 19.7 MPa after 28 days. The heavy metals leaching test of the geopolymeric materials show that the red mud-containing materials have no secondary pollution effects on the environment. The geopolymeric materials prepared are promising for using as building materials.

Keywords. Geopolymer, Red mud, Kaolin, Fly ash.

1. MỞ ĐẦU

Trên thế giới nói chung, ngành công nghiệp khai khoáng đã và đang đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển kinh tế. Tuy nhiên, khai thác khoáng sản cũng là ngành sản xuất tác động lớn đến môi trường. Điển hình như để sản xuất ra 1 tấn alumina (nguyên liệu để sản xuất nhôm) từ quặng bauxit bằng phương pháp Bayer sẽ thải ra khoảng 1,3-1,5 tấn bùn thải (bùn đỏ).^[1] Hàng năm, lượng bùn đỏ thải ra trên thế giới là rất lớn, lên tới 82 triệu tấn.^[1-3] Tại Việt Nam, nhà máy nhôm Tân Rai (Lâm Đồng) cũng thải ra cỡ 1,5 triệu tấn bùn đỏ/năm. Bùn thải này có độ pH rất cao từ 11-13,2 (do sử dụng xút để chế biến bauxit) và chính là tác nhân gây nguy cơ ô nhiễm môi trường như: i) ô nhiễm nguồn nước ngầm và nước mặt do có chứa kiềm và các tạp chất kim loại nặng;^[4] ii) tác động trực tiếp tới thảm động, thực vật;^[5] iii) nguy cơ gây ảnh hưởng và khó có thể khắc phục trên diện rộng, như sự cố bùn đỏ ở Ajka (Hungary) năm 2010.^[6,7] Chính vì vậy, việc nghiên cứu xử lý, biến tính bùn đỏ đã và đang được các nhà

khoa học trên thế giới quan tâm nghiên cứu: làm vật liệu hấp phụ xử lý môi trường,^[8,9] tổng hợp zeolite,^[10,11] làm chất xúc tác trong quá trình hóa học,^[12,13] làm vật liệu xây dựng.^[2,14,15]

Polyme vô cơ (còn gọi là geopolyme) là hợp chất aluminosilicat ở dạng từ vô định hình đến mạng lưới bán tính thể không gian 3 chiều.^[16] Mạng lưới cấu trúc của polyme vô cơ dựa trên cơ sở ngưng tụ liên kết các tứ diện [SiO₄] và [AlO₄] tạo thành từ sự hoạt hóa kiềm nguồn tiền chất aluminosilicat. 3 loại đơn vị cấu trúc liên kết thường thấy trong polyme vô cơ là poly(sialate) (-Si-O-Al-), poly(sialite-siloxo) (-Si-O-Al-O-Si-), và poly(sialate-disiloxo) (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-). Công thức chung của geopolyme là M_n[(SiO₂)_z-AlO₂]_n. Trong đó, z là tỉ lệ Si/Al nằm trong khoảng từ 1-3; n là mức độ polyme hóa. Các chất kiềm hoạt hóa thường được dùng là NaOH, Na₂SiO₃. Quá trình hoạt hóa kiềm cho vật liệu aluminosilicat là một quá trình phức tạp và cho đến nay vẫn còn chưa được mô tả rõ ràng. Thường thì quá trình polyme hóa có thể được chia thành các bước chính như sau: (i) hòa tan phần từ

chứa nguyên tử Si và Al trong nguyên liệu nhờ các ion hydroxit trong dung dịch; (ii) định hướng lại các ion trong dung dịch tạo thành các monomer; (iii) ngưng tụ các monome thành các cấu trúc polyme vô cơ. Sau khi được polyme hóa, vật liệu trở thành dạng đông rắn với các tính chất cơ lý, hóa thay đổi phụ thuộc vào nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình polyme hóa này và bản thân cốt liệu. Các polyme vô cơ hình thành có khả năng giúp cứng hóa các vật liệu bở rời theo cơ chế kết dính và bao bọc các hạt vật liệu với nhau bằng các liên kết hóa học xảy ra trong quá trình geopolymer hóa và ở điều kiện nhiệt độ thường. Hợp chất polyme vô cơ thu được có khả năng sử dụng làm vật liệu xây dựng mà không cần qua giai đoạn nung tốn nhiều năng lượng.

Trong nghiên cứu này, chúng tôi nghiên cứu xử lý đóng rắn bùn đỏ thải của nhà máy sản xuất alumina Tân Rai (Lâm Đồng) bằng phương pháp geopolymer sử dụng hỗn hợp cao lanh và tro bay làm chất kết dính cung cấp nguồn tiền chất aluminosilicat định hướng làm vật liệu xây dựng không nung.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu, hóa chất

Bùn đỏ cục lấy từ bãi thải của nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai (Lâm Đồng) được nghiền nhỏ và rây lấy kích thước hạt < 90 μm . Cao lanh được sử dụng trong nghiên cứu là cao lanh Trúc Thôn (Chí Linh, Hải Dương) ở dạng bột mịn. Tro bay được lấy tại nhà máy nhiệt điện Phả Lại II. Các nguyên liệu đều được sấy khô ở 105 $^{\circ}\text{C}$ trong 24h trước khi tiến hành thí nghiệm. Các chất hoạt hóa kiềm sử dụng trong nghiên cứu là NaOH dạng hạt (Trung Quốc 98 %), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dạng bột mịn (Trung Quốc, 99 %), thủy tinh lỏng (Trung Quốc, Na_2SiO_3 40 %).

2.2. Xử lý đóng rắn bùn đỏ theo phương pháp polyme vô cơ và đặc trưng một số tính chất, thông số chất lượng

Các thành phần phối liệu sau khi cân theo các tỉ lệ khối lượng cao lanh: tro bay: bùn đỏ xác định được lắ, trộn đều với nhau rồi cho từ từ dung dịch kiềm hoạt hóa khác nhau NaOH hoặc NaOH + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ với các nồng độ/hàm lượng khác nhau của NaOH từ 4M÷12M và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ từ 15-75 g vào hỗn hợp rồi trộn, nhào hỗn hợp đó trong 15 phút. Tỉ lệ khối lượng chất lỏng/rắn được giữ nguyên không đổi là 0,46. Hỗn hợp sau đó được đưa vào khuôn tạo hình mẫu vật liệu có kích thước 40×40×40 (mm). Các

khuôn này được đưa vào lò sấy ở nhiệt độ 60 $^{\circ}\text{C}$ trong vòng 24h. Sau đó, các mẫu được tháo khuôn và dưỡng ở nhiệt độ phòng cho đến khi được đem đo cường độ chịu nén (3 ngày, 7 ngày, 14 ngày hoặc 28 ngày).

Cường độ chịu nén của mẫu vật liệu polyme vô cơ được đo bằng máy Advantest 9 Controls Model 50- C9030 với tốc độ gia tải 500 kN/giây. Cường độ chịu nén (MPa) $R = F/A$; trong đó: F: là lực nén khi mẫu bị phá hủy (N), A: là giá trị trung bình cộng diện tích hai mặt chịu nén (mm^2).

Cấu trúc pha tinh thể của mẫu nguyên liệu được đo bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên máy D8 Advance- Bruker của Đức (anot Cu, $\lambda = 1,504 \text{ \AA}$). Hình thái học của mẫu được đặc trưng bằng phương pháp chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên máy model Quanta 450 (FEI – Mỹ).

Đánh giá độ thôi của một số kim loại nặng, mẫu vật liệu sau đóng rắn và dưỡng 28 ngày được đem ngâm trong nước mưa nhân tạo. Dung dịch nước sau đó được lọc qua giấy băng xanh và phân tích độ thôi một số kim loại nặng được đo trên máy Thermo Scientific™ iCAP™ TQ ICP-MS.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất của nguyên vật liệu

Kết quả phân tích thành phần hóa học các mẫu bùn đỏ, cao lanh, tro bay trong bảng 1 cho thấy: bùn đỏ có hàm lượng sắt oxit chiếm phần lớn (~48 %), hàm lượng nhôm oxit và silic oxit chiếm lần lượt là ~16 % và 6 %; cao lanh có hàm lượng silic oxit chiếm tỉ lệ cao nhất trong mẫu (~48,8 %), hàm lượng nhôm oxit cao thứ hai (chiếm ~35 %). Thành phần silic và nhôm cao trong cao lanh chính là nguồn chất kết dính cho quá trình đóng rắn. Tro Phả Lại II có tỉ lệ Si/Al cao (hàm lượng silic oxit ~41 %, nhôm oxit ~18 %) sẽ cùng cao lanh trong hỗn hợp phối liệu đầu đóng vai trò quan trọng cho quá trình xử lý đóng rắn bùn đỏ theo công nghệ geopolymer.

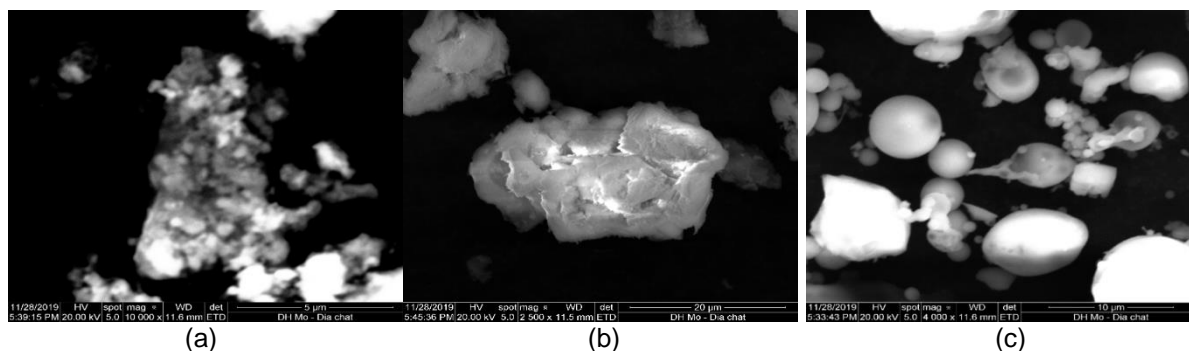
Ảnh SEM trên hình 1 cho thấy bùn đỏ có kích thước hạt nhỏ kết đám với các hình dạng khác nhau. Cao lanh cũng là các đám có kích thước các hạt từ khoảng 2-23 μm . Hình thái học của tro bay Phả Lại II là những hạt hình khối cầu có kích thước từ 1-18 μm .

3.2. Xử lý đóng rắn bùn đỏ bằng chất kết dính trên cơ sở hỗn hợp cao lanh và tro bay

3.2.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ thành phần chất kết dính cao lanh/tro bay

Bảng 1: Thành phần hóa học của nguyên liệu bùn đỏ, cao lanh, tro bay theo phương pháp XRF

Nguyên liệu	Thành phần (% khối lượng)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	LOI (mất khi nung)
Bùn đỏ	6,01	16,16	48,29	6,44	0,08	4,27	0,09	3,35	0,13	14,30
Cao lanh	48,85	35,45	0,64	0,03	0,18	0,05	1,47	0,06	0,04	12,98
Tro bay	40,87	18,44	6,44	0,77	0,06	0,20	3,32	1,18	1,22	26,27



Hình 1: Ảnh SEM của các nguyên liệu bùn đỏ (a), cao lanh (b), tro bay (c).

Tỉ lệ cao lanh/tro bay thay đổi sẽ dẫn tới tỉ lệ nhôm và silic hòa tan cho quá trình geopolyme hóa thay đổi, từ đó khả năng đông rắn xử lý bùn đỏ cũng khác nhau. Thí nghiệm được tiến hành với điều kiện: chất hoạt hóa kiềm NaOH 6 M, 45 g Ca(OH)₂, 75 g bùn đỏ, hàm lượng cao lanh và tro bay thay đổi từ 225/0-75/150 (g/g), sấy ở 60 °C trong 24 h và tiếp tục dưỡng ở nhiệt độ phòng.

Bảng 2: Ảnh hưởng của tỉ lệ cao lanh/tro bay đến cường độ chịu nén của vật liệu

Cao lanh/tro bay (g/g)	Cường độ chịu nén (MPa)		
	7 ngày	14 ngày	28 ngày
225/0	9,17	10,23	13,11
187,5/37,5	9,62	11,54	13,36
150/75	13,62	15,36	16,10
75/150	12,18	12,78	13,36

Kết quả trên bảng 2 cho thấy cường độ chịu nén của các vật liệu chế tạo được tăng theo thời gian dưỡng. Với mẫu chỉ có cao lanh mà không có tro bay thì cường độ chịu nén cao nhất sau 28 ngày là 13,1 MPa. Cường độ chịu nén của vật liệu sau đông rắn tăng lên khi có mặt thành phần tro bay. Khi tỉ lệ cao lanh/tro bay là 150/75 thì cường độ chịu nén của vật liệu đạt cao nhất (đạt tới 16,1 MPa). Điều này có thể được giải thích rằng khi bổ sung tro bay thay thế hàm lượng cao lanh thì tỉ lệ hàm lượng Si/Al trong thành phần phối liệu tăng lên. Từ đó có thể

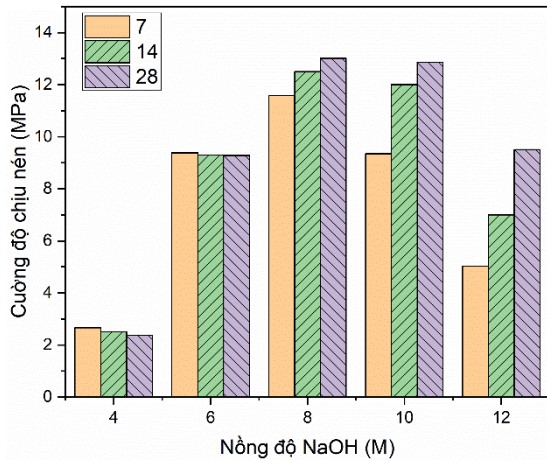
làm tăng hàm lượng silic hòa tan trong hỗn hợp – thành phần quan trọng trong quá trình geopolyme hóa, làm tăng độ kết dính và liên kết giữa các hạt, đồng nghĩa với việc tăng độ bền chắc của vật liệu nên cường độ chịu nén của vật liệu cao hơn. Khi tăng hàm lượng tro bay quá tỉ lệ cao lanh/tro bay = 150/75 thì cường độ chịu nén của vật liệu lại giảm xuống. Như vậy, tỉ lệ cao lanh/tro bay = 150/75 là tỉ lệ thích hợp và được chúng tôi sử dụng cho nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của chất hoạt hóa kiềm

a) Chất hoạt hóa kiềm là NaOH

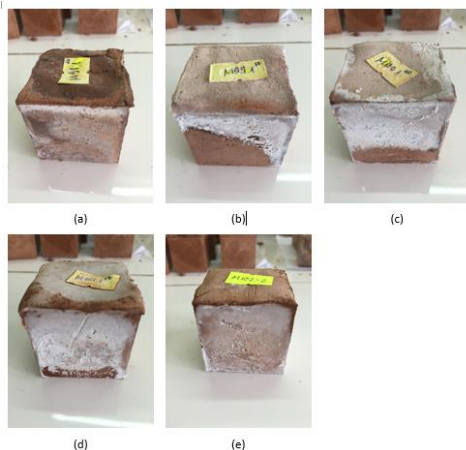
Thành phần nguyên liệu bao gồm: 150 g cao lanh, 75 g tro bay, 75 g bùn đỏ được trộn với chất kiềm hoạt hóa NaOH với các nồng độ khác nhau từ 4- 12 M, tỉ lệ hàm lượng nước/chất rắn là 0,37 được đông khuôn và sấy ở 60 °C trong 24 h đầu tiên, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng. Kết quả khảo sát cường độ chịu nén của các vật liệu trên hình 2 cho thấy: Khi tăng hàm lượng chất hoạt hóa kiềm NaOH từ 4-8 M thì cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu cũng tăng lên. Tuy nhiên, nếu hàm lượng NaOH tăng quá 8 M thì cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu geopolyme lại giảm xuống. Cường độ chịu nén của vật liệu đạt cao nhất là 12,5 MPa với nồng độ dung dịch kiềm hoạt hóa NaOH là 8 M. Khi nồng độ chất hoạt hóa có nồng độ 4 M cho kết quả cường độ chịu nén rất thấp, chỉ đạt cỡ 2 MPa. Khi nồng độ

NaOH lớn hơn 5 M - trong thí nghiệm khảo sát này là 6 M, 8 M và 10 M - thì cường độ chịu nén của các vật liệu tăng đáng kể, từ 350-460 % so với khi nồng độ NaOH là 4 M.



Hình 2: Cường độ chịu nén của vật liệu polyme vô cơ chế tạo được với chất kiềm hoạt hóa là NaOH ở các nồng độ khác nhau

Điều này hoàn toàn phù hợp với các kết quả nghiên cứu của Maria Luz Granizo và các cộng sự.^[17] Có thể thấy nồng độ NaOH tăng, làm cho sản phẩm geopolime phản ứng mạnh hơn, tạo ra nhiều sản phẩm liên kết bền vững hơn. Nếu hàm lượng chất hoạt hóa kiềm NaOH có nồng độ nhỏ hơn 5M thì sẽ không hoạt hóa được nhiều thành phần Al, Si để tham gia vào quá trình geopolime hóa, dẫn đến cường độ chịu nén của vật liệu geopolime rất thấp.



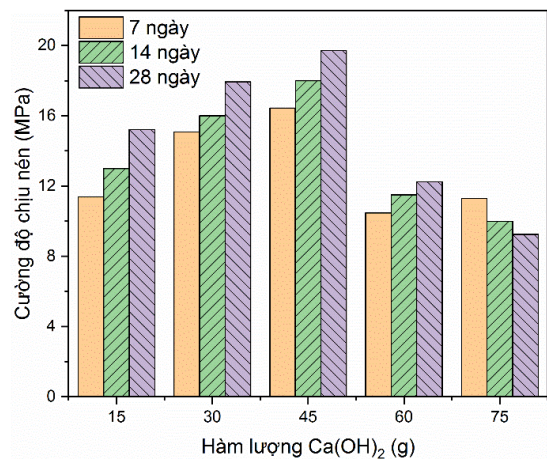
Hình 3: Ảnh vật liệu geopolime chế tạo được với chất hoạt hóa kiềm NaOH nồng độ khác nhau: 4 M (a), 6 M (b), 8 M (c), 10 M (d), 12 M (e)

Các ảnh chụp mẫu vật liệu được chế tạo với các hàm lượng chất hoạt hóa kiềm NaOH khác nhau và mẫu được dưỡng ở điều kiện nhiệt độ phòng. Có thể thấy các mẫu trên có hiện tượng mọc trắng xung quanh khối vật liệu. Điều này có thể giải thích như

sau: do trong các mẫu vật liệu có lượng kiềm dư, chúng phản ứng với CO₂ có mặt trong không khí tạo ra muối carbonate - có màu trắng như quan sát. Đây được coi là hiện tượng carbonate hóa trên bề mặt tiếp xúc với không khí của vật liệu. Như vậy, NaOH có thể sử dụng làm chất kiềm hoạt hóa cho quá trình xử lý đóng rắn bùn đỏ tạo thành vật liệu geopolime có cường độ chịu nén tương đối tốt (~13 MPa). Tuy nhiên, để tăng cường độ chịu nén và khắc phục hiện tượng carbonate trắng bề mặt của vật liệu thì cần phải được tiếp tục nghiên cứu.

b) Chất hoạt hóa kiềm là hỗn hợp NaOH + Ca(OH)₂

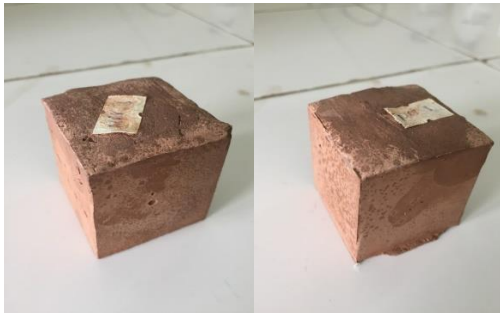
Thành phần nguyên liệu như sau: 150 g cao lanh, 75 g tro bay, 75 g bùn đỏ được trộn với chất kiềm hoạt hóa là hỗn hợp NaOH + Ca(OH)₂ với nồng độ NaOH là 8M và hàm lượng Ca(OH)₂ từ 15-75 g (được đặt kí hiệu lần lượt là XV1 - XV5) được đóng khuôn và sấy ở 60 °C trong 24 h đầu tiên, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng.



Hình 4: Cường độ chịu nén của vật liệu geopolime theo hàm lượng Ca(OH)₂ ở NaOH 8 M

Kết quả trên hình 4 cho thấy cường độ chịu nén của vật liệu geopolime chế tạo được có xu hướng tăng lên khi tăng hàm lượng Ca(OH)₂ có mặt trong hỗn hợp phối liệu, nhưng sẽ giảm nếu tăng quá 45 g Ca(OH)₂ trong mẫu. Vật liệu đạt cường độ chịu nén lớn nhất là 19,7 MPa. Rõ ràng rằng sự có mặt của thành phần Ca(OH)₂ cùng với NaOH đã ảnh hưởng tích cực tới khả năng đóng rắn bùn đỏ trên cơ sở chất kết dính hỗn hợp cao lanh và tro bay. M.J.A. Mijarsh và các cộng sự^[18] cũng đã nghiên cứu thấy cường độ chịu nén của vữa geopolime từ tro dầu cọ tăng lên tới 188 % khi có mặt thành phần Ca(OH)₂. Ảnh hưởng tích cực của Ca(OH)₂ tới cường độ chịu nén của vật liệu geopolime cũng được đề cập đến trong nghiên cứu của Maria Luz Granizo và các cộng sự.^[19] Khi có mặt Ca(OH)₂ thì có thể đã tạo ra

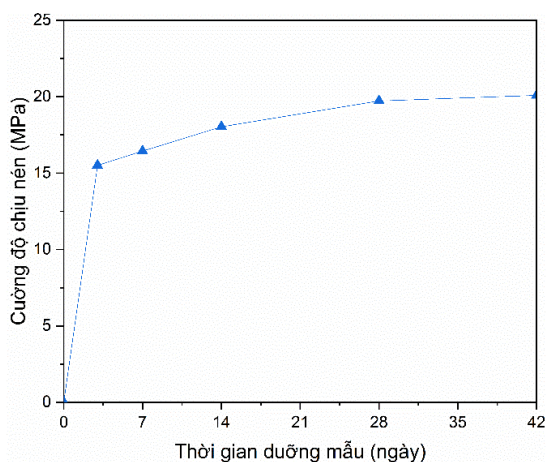
sự khác biệt trong cấu trúc mạng lưới và sự hình thành canxi silicat hydrat hóa (C-S-H) có tính cứng lớn. Bên cạnh đó, cường độ chịu nén của vật liệu thường sẽ tăng lên khi giảm độ rỗng hoặc tăng độ đặc đặc của vật liệu. Các phần tử $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cũng có thể đã đi vào trong các lỗ trống của vật liệu, làm cho độ đặc khít của vật liệu tăng lên, từ đó tăng cường độ chịu nén của vật liệu sau xử lý đóng rắn. Hơn nữa, hiện tượng trắng bề mặt do bị cacbonat hóa cũng không còn xuất hiện khi sử dụng chất hoạt hóa kiềm có thêm $\text{Ca}(\text{OH})_2$, thể hiện rõ trên hình 5.



Hình 5: Ảnh mẫu vật liệu geopolime chế tạo được khi dùng $\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng mẫu

Thời gian dưỡng mẫu cũng là thông số quan trọng ta cần xem xét khi chế tạo vật liệu. Chúng tôi đã làm thực nghiệm khảo sát của thời gian dưỡng mẫu tới cường độ chịu nén của vật liệu. Thành phần nguyên vật liệu được sử dụng như sau: 150 g cao lanh, 75 g tro bay, 75 g bùn đỏ, dung dịch NaOH 8 M và 45 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Các mẫu được sấy ở 60°C trong 24 h, sau đó được dưỡng ở nhiệt độ phòng với các thời gian dưỡng khác nhau từ 3 ngày, 7 ngày, 14 ngày, 28 ngày, 42 ngày.



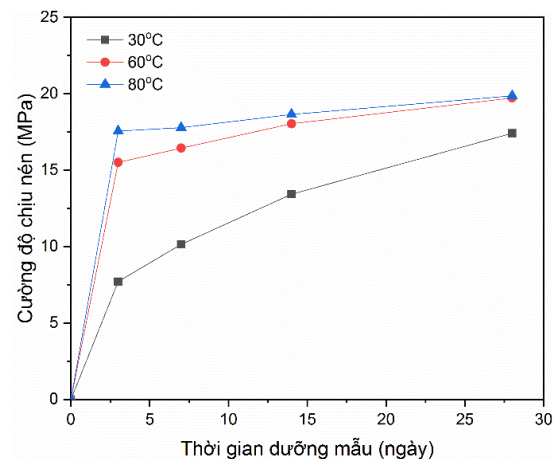
Hình 6: Cường độ chịu nén của vật liệu ở các thời gian dưỡng mẫu khác nhau

Kết quả khảo sát cho thấy, cường độ chịu nén của vật liệu tăng lên khi thời gian dưỡng mẫu tăng.

Độ tăng cường độ chịu nén tăng nhanh trong thời gian đầu của quá trình dưỡng mẫu, sau đó cường độ vẫn tiếp tục tăng nhưng chậm dần theo thời gian. Ta có thể quan sát thấy sau 3 ngày dưỡng, cường độ chịu nén của mẫu vật liệu đã lớn hơn 15 MPa. Sau 7 ngày và 14 ngày dưỡng mẫu, cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu geopolime vẫn tăng tương đối rõ (khoảng 6-16 %). Sau 28 ngày, các mẫu đạt cường độ chịu nén của các mẫu đã tương đối ổn định và gần như đạt giá trị cường độ chịu nén cao nhất.

3.2.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng mẫu

Để đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ tới tính chất vật liệu, chúng tôi tiến hành khảo sát với các mẫu vật liệu như sau: thành phần nguyên liệu bao gồm 150 g cao lanh, 75 g tro bay, 75 g bùn đỏ, dung dịch kiềm hoạt hóa NaOH 8 M và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là 45 g. Các mẫu vật liệu được dưỡng ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau nhiệt độ phòng 27°C , 60°C và 80°C trong 24 h đầu tiên, sau đó được tháo khuôn và đều được dưỡng tiếp ở nhiệt độ phòng.



Hình 7: Cường độ chịu nén theo thời gian của các vật liệu chế tạo được với nhiệt độ dưỡng khác nhau trong 24 h đầu tiên

Qua kết quả nghiên cứu các mẫu có nhận xét như sau: mẫu vật liệu sấy ở nhiệt độ 80°C có cường độ chịu nén cao hơn so với các mẫu để dưỡng ở 60°C và cao hơn hẳn các mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng sau 3 ngày, 7 ngày và 14 ngày dưỡng mẫu. Đường cong cường độ chịu nén của các mẫu vật liệu dưỡng ở các nhiệt độ khác nhau đều có hình dạng và xu hướng giống nhau là tiệm cận tới giá trị cường độ chịu nén cao nhất. Cường độ chịu nén của vật liệu dưỡng ở 80°C tiệm cận nhanh hơn ở 60°C và chậm nhất là ở nhiệt độ phòng. Wei Hu và các cộng sự^[20] nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng mẫu tới cường độ chịu nén của vật liệu geopolime chế tạo được từ tro bay và bùn đỏ thì cũng thấy có sự tăng

cường độ chịu nén khi tăng nhiệt độ dưỡng mẫu. Bên cạnh đó, độ ẩm dưỡng mẫu cũng ảnh hưởng khá lớn tới độ chịu nén của vật liệu. Đối với mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng sau 24 h ta có thể thấy việc thoát hơi nước trong mẫu chậm hơn các mẫu ở dưỡng ở nhiệt độ 60 °C và 80 °C nên sau 24 h, bề mặt mẫu không se khô như hai mẫu còn lại. Sau thời gian dưỡng 24 h, trên bề mặt mẫu dưỡng ở nhiệt độ phòng có hiện tượng mốc trắng điều này càng chứng tỏ sự thoát nước chậm kéo theo lượng kiềm dư, khi ra bên ngoài tiếp xúc với không khí đã tạo thành cacbonat, tạo nên lớp màng trắng này. Và có khả năng hiện tượng cacbonat hình thành cả bên trong cấu trúc của vật liệu nên làm cho cường độ nén của chúng không cao bằng các vật liệu được sấy ở 60 °C và 80 °C. Vật liệu khi sấy ở nhiệt độ cao 80 °C thì đẩy nhanh tốc độ đông cứng và làm quá trình đóng rắn của vật liệu tăng lên, cường độ phát triển ở thời kỳ đầu càng rõ rệt, đạt nhanh tiệm cận đến cường độ của 28 ngày vì trong điều kiện nhiệt độ cao có hơi nước bão hòa, khả năng hòa tan các thành phần Si-Al có trong nguyên liệu tăng lên, phản ứng geopolyme hóa xảy ra nhanh hơn, triệt để hơn. Sản phẩm phản ứng sinh ra nhiều hơn so với khi ở điều kiện thường do vậy làm cấu trúc vật liệu trở nên bền vững hơn, cường độ chịu nén cao hơn, trạng thái ổn định nhanh hơn.

Như vậy, nhiệt độ dưỡng mẫu trong 24 giờ đầu tiên có ảnh hưởng quan trọng đến khả năng xử lý đóng rắn bùn đỏ. Các vật liệu geopolyme khác nhau có thể phù hợp với các nhiệt độ dưỡng mẫu khác nhau như Zahariki và các cộng sự^[21] nghiên cứu ở 80 °C, Kaya^[22] làm ở 60 °C, Hajjaji^[2] nghiên cứu ở 50 °C hay Ascensão^[23] làm ở nhiệt độ phòng. Trong nghiên cứu này, dưỡng vật liệu ở nhiệt độ phòng ngay từ 24 giờ đầu tiên không phù hợp do quá trình đóng rắn vật liệu diễn ra chậm, cường độ chịu nén thấp và bị cacbonat hóa bề mặt. Nhiệt độ dưỡng trong 24 giờ đầu tiên là 60 °C thì phù hợp cho quá trình đóng rắn mẫu vì vừa đảm bảo cường độ chịu nén tốt, vừa không mất quá nhiều năng lượng.

3.3. Đánh giá độ thôi một số kim loại nặng của vật liệu sau xử lý đóng rắn

Để khảo sát độ thôi kim loại của các mẫu vật liệu geopolyme chế tạo được, chúng tôi đã tiến hành đo hàm lượng một số kim loại nặng như Cr, Fe, Ni, Zn, As, Cd, Pb của dung dịch ngâm vật liệu. Các mẫu được nghiên cứu là XV1 - XV5. Các mẫu vật liệu sau 28 ngày dưỡng được ngâm vào trong cốc nhựa có chứa 200 mL nước cất. Sau 15 ngày, dung dịch ngâm mẫu được đo hàm lượng kim loại nặng. Kết quả đo được đưa ra trong bảng 3.

Bảng 3: Kết quả đo độ thôi kim loại nặng của các mẫu vật liệu sau 28 ngày dưỡng

Mẫu	Chỉ tiêu phân tích							
	Cr (µg/L)	Fe (µg/L)	Ni (µg/L)	Cu (µg/L)	Zn (µg/L)	As (µg/L)	Cd (µg/L)	Pb (µg/L)
QCVN¹	100	5000	500	2000	3000	100	100	500
XV1	64,355	20,493	1,095	146,320	0,576	74,021	0,037	< 10 ⁻³
XV2	45,288	22,190	0,972	250,944	0,016	43,238	0,013	< 10 ⁻³
XV3	37,008	33,269	1,480	103,487	5,856	62,099	0,031	< 10 ⁻³
XV4	52,011	17,039	0,829	136,960	4,063	32,692	0,005	< 10 ⁻³
XV5	44,251	20,508	0,869	94,639	5,495	14,969	0,021	< 10 ⁻³

QCVN¹: Quy chuẩn quốc gia về nước thải công nghiệp (loại B).

Kết quả cho thấy hàm lượng một số kim loại nặng được đo của các dung dịch ngâm mẫu đều có giá trị nhỏ hơn so với quy chuẩn quốc gia về nước thải công nghiệp loại B. Như vậy, vật liệu sau xử lý đóng rắn theo công nghệ geopolyme không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp khi tiếp xúc với nước.

4. KẾT LUẬN

Bùn đỏ đã được nghiên cứu xử lý đóng rắn bằng phương pháp geopolyme bằng chất kết dính là hỗn hợp cao lanh và tro bay. Tỷ lệ thành phần nguyên liệu bùn đỏ/tro bay, chất hoạt hóa kiềm, thời gian

dưỡng mẫu, nhiệt độ dưỡng mẫu có ảnh hưởng rõ đến cường độ chịu nén của vật liệu sau xử lý đóng rắn. Chất hoạt hóa kiềm là hỗn hợp NaOH + Ca(OH)₂ cho cường độ chịu nén của vật liệu geopolyme tương đối cao. Với thành phần phối liệu 150 g cao lanh, 75 g tro bay, 75 g bùn đỏ, NaOH 8 M và 45 g Ca(OH)₂, sấy ở 60 °C trong 24 h đầu tiên thì cường độ chịu nén của vật liệu sau 28 ngày dưỡng là cao nhất, đạt 19,7 MPa và độ thôi kim loại nặng đảm bảo không ô nhiễm môi trường thứ cấp. Vật liệu tiềm năng ứng dụng làm vật liệu không nung trong lĩnh vực xây dựng.

Lời cảm ơn. Nghiên cứu được thực hiện với sự hỗ trợ của đề tài KHCN mã số B2019-MDA-03. Nhóm tác giả trân trọng cảm ơn các ý kiến phản biện và nhận xét góp phần nâng cao chất lượng bài báo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Liu Y., C. Lin, and Y. Wu, Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, 146(1), 255-261.
- Hajjaji W. et al. Composition and technological properties of geopolymers based on metakaolin and red mud, *Materials & Design (1980-2015)*, **2013**, 52, 648-654.
- Rai Suchita W. K., Mukhopadhyay J., Yoo Chang Kyoo, Uslu Hasan. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management, *Arch Environ Sci*, **2012**, 6, 13-33.
- Sahu R. C., R. K. Patel, and B. C. Ray. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 179(1), 28-34.
- Tamotia S. K. Management of red mud. In: International symposium on processing of fines, vol. 2. Jamshedpur: NML Jamshedpur, **2000**, 430-434.
- Burke I. T. et al. Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in Red Mud Samples from the Ajka Spill Site, Hungary, *Environmental Science & Technology*, **2012**, 46(6), 3085-3092.
- Renforth P. et al. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing, *Science of The Total Environment*, **2012**, 421-422, 253-259.
- Liang W. et al. Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2014**, 423, 158-165.
- Deihimi N., M. Irannajad, and B. Rezai. Equilibrium and kinetic studies of ferricyanide adsorption from aqueous solution by activated red mud, *Journal of Environmental Management*, **2018**, 227, 277-285.
- Xie W. -M. et al. Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeolite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 358, 441-449.
- Belviso C. et al. Red mud as aluminium source for the synthesis of magnetic zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2018**, 270, 24-29.
- Shim W. G. et al. Recycling of red mud as a catalyst for complete oxidation of benzene, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2018**, 60, 259-267.
- Oliveira A. A. S. et al. Red mud based gold catalysts in the oxidation of benzyl alcohol with molecular oxygen, *Catalysis Today*, **2017**, 289, 89-95.
- Alam S., S. K. Das, and B. H. Rao. Characterization of coarse fraction of red mud as a civil engineering construction material, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 168, 679-691.
- Ribeiro D. V., J. A. Labrincha, and M. R. Morelli. Effect of the addition of red mud on the corrosion parameters of reinforced concrete, *Cement and Concrete Research*, **2012**, 42(1), 124-133.
- Davidovits J. Properties of geopolymer cements. in First international conference on alkaline cements and concretes, **1994**.
- Granizo M. L. et al., Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, **2002**, 85(1), 225-231.
- Mijarsh M. J. A., M. A. Megat Johari, and Z. A. Ahmad, Compressive strength of treated palm oil fuel ash based geopolymer mortar containing calcium hydroxide, aluminum hydroxide and silica fume as mineral additives, *Cement and Concrete Composites*, **2015**, 60, 65-81.
- Granizo M. et al. Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction, *Journal of the American Ceramic Society*, **2002**, 85(1), 225-231.
- Hu W. et al. Mechanical property and microstructure characteristics of geopolymer stabilized aggregate base, *Construction and Building Materials*, **2018**, 191, 1120-1127.
- Zaharaki D., M. Galetakis, and K. Komnitsas. Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation, *Construction and Building Materials*, **2016**, 121, 686-693.
- Kaya K. and S. Soyer-Uzun, Evolution of structural characteristics and compressive strength in red mud–metakaolin based geopolymer systems, *Ceramics International*, **2016**, 42(6), 7406-7413.
- Ascensão G. et al. Red mud-based geopolymers with tailored alkali diffusion properties and pH buffering ability, *Journal of Cleaner Production*, **2017**, 148, 23-30.

Liên hệ: Công Tiến Dũng

Bộ môn Hóa, Trường Đại học Mở - Địa chất
18, Phố Viên, phường Đức Thắng, Bắc Từ Liêm, Hà Nội 10000, Việt Nam
E-mail: congtiendung@humg.edu.vn; Điện thoại: +84- 926988868.