

Tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ

Vũ Đức Lợi^{1*}, Dương Tuấn Hưng¹, Nguyễn Văn Tuyền¹, Phạm Sơn Lâm², Đặng Quốc Trung¹

¹Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

Ngày nhận bài 2/11/2015, ngày chuyển phản biện 10/11/2015, ngày nhận phản biện 1/12/2015, ngày chấp nhận đăng 28/12/2015

Bùn đỏ là bã thải của quá trình sản xuất nhôm từ quặng bauxit theo phương pháp Bayer. Do tính kiềm cao và lượng bùn thải lớn, bùn đỏ là tác nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng nếu không được quản lý tốt. Bùn đỏ là hỗn hợp bao gồm các hợp chất như oxit sắt, mangan... và một lượng xút dư do quá trình hòa tan và tách quặng bauxit, đây là những hợp chất độc hại nếu không được quản lý và áp dụng các công nghệ xử lý phù hợp. Hiện nay, trên thế giới chưa có quốc gia nào xử lý triệt để được bùn đỏ, phương pháp phổ biến là chôn lấp bùn đỏ ở các vùng đất ít người, ven biển để tránh độc hại. Tuy nhiên, do thành phần và tính chất của quặng bauxit khác nhau dẫn đến thành phần và tính chất của bùn đỏ cũng khác nhau. Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều công trình nghiên cứu đưa ra các kỹ thuật và công nghệ nhằm thu hồi sắt từ bùn đỏ và các kim loại quý khác như gali, vanadi, titan, đất hiếm...[1]. Bài báo này tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ.

Từ khóa: bùn đỏ, dư lượng bauxite, giảm gián tiếp, phục hồi sắt, sắt xốp, tách từ.

Chỉ số phân loại 1.4

Hàm lượng các kim loại trong bùn đỏ

Các kim loại trong bùn đỏ thường tồn tại ở các pha khoáng phức tạp như hematit, boehmit, sodalit, aluminosilicat, thạch anh, perovskit, goethite, cancrinite nên việc thu hồi kim loại nói chung hay sắt nói riêng từ bùn đỏ gặp nhiều trở ngại. Ngoài ra bùn đỏ có kích thước hạt mịn, có tính kiềm cao nên cũng gây ra khó khăn cho quá trình thu hồi kim loại. Trong bùn đỏ, hàm lượng sắt và các nguyên tố đi kèm thay đổi rất lớn phụ thuộc vào loại quặng bauxit và công nghệ chế biến alumin được áp dụng. Mặc dù có trên 300 loại khoáng vật chứa sắt nhưng chỉ những loại sau có lợi cho việc thu hồi sắt và sản xuất gang thép: magnetite (Fe_3O_4), hematite (Fe_2O_3), goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$), siderite (FeCO_3), pyrite (FeS_2) [1].

Bảng 1: thành phần hoá học của các nguyên tố chính và phụ trong bùn đỏ

Thành phần chính	Hàm lượng (%)	Thành phần phụ	Hàm lượng (mg/kg)
Fe	4,52-50,6	U	50-60
Al	4,42-16,06	Ga	60-80
Si	2,16-14,86	V	730
Na	0,98-7,79	Zr	1230
Ca	0,39-16,72	Sc	54
Ti	0,98-5,34	Cr	497
		Mn	85
		Y	68
		Ni	31
		Zn	20
		Lantanit	0,1%-1%
		Th	20-30

Bảng 2: các dạng tồn tại của các khoáng vật chính và phụ trong bùn đỏ [2]

Nguyên tố	Dạng tồn tại	Công thức hoá học
Fe	Hematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Goethite	$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Illmenite	FeO.TiO_2
	Ferryhydrite	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
Al	Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Diaspore	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ti	Anatase	TiO_2
	Rutile	TiO_2
	Perovskite	CaTiO_3
	Illmenite	FeO.TiO_2
Si	Quartz	SiO_2
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sillimanite	Al_2SiO_5
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Đất hiếm	Monazite	$(\text{Ce, La, Pr, Nd, Th, Y})\text{PO}_4$
	Xenotime	YPO_4
	Synchysite-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$

*Tác giả liên hệ: ducloi@ich.vast.vn

Overview of the current techniques for iron recovery from red mud

Summary

Bauxite residue (red mud) is a kind of hazardous waste from alumina refinery from bauxite during the Bayer's process of alumina production. Red mud can be an environment pollutant unless it is managed well due to high alkalinity and being produced in large quantities. Red mud comprises of a mixture of iron, aluminium, and manganese compounds... and caustic soda residue from the dissolution and separation of bauxite. These are hazardous agents if they are not managed properly by suitable technologies. Currently, red mud has not been treated and processed efficiently by any country in the world. It is often buried in remote land area or coastal land to avoid potential hazard. Due to varied contents of iron in red mud, the iron recovery from red mud has received considerable attention during the recent years. This paper presents a comprehensive overview of the current techniques applied for iron recovery from red mud with particular focus on hydrometallurgy and pyrometallurgy. A completed and closed process which can recover additional values and benefits from red mud is much preferred. Additionally, the effort to recover iron from red mud in Vietnam which resulted in a patent has been carefully covered.

***Keywords:* bauxite residue, indirect reduction, iron recovery, magnetic separation, red mud, sponge iron.**

***Classification number* 1.4**

Các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ

Để thu hồi sắt từ bùn đỏ có nhiều kỹ thuật được nghiên cứu và thử nghiệm ứng dụng, như phương pháp khử bằng cacbon rắn, hoàn nguyên trong lò hồ quang, tuyển từ, thủy luyện. Phương pháp thu hồi sắt từ bùn đỏ để sản xuất gang và thép trong công nghiệp luyện kim hứa hẹn nhiều tiềm năng. Tuy nhiên, không giống như quặng sắt thông thường, các thành phần tạp chất trong bùn đỏ như Al, S, P, Na, Ca, Mg, Si góp phần ngăn cản quá trình thu hồi sắt, khi hàm lượng Al, Si cao sẽ ảnh hưởng đến tính lưu động của xỉ, độ kiềm

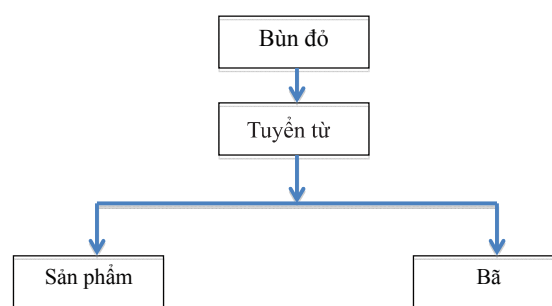
cao không tương thích với vật liệu chịu lửa và tích tụ kiềm [3].

Bởi những lợi ích kinh tế từ việc thu hồi sắt từ bùn đỏ nên các kết quả nghiên cứu trong lĩnh vực này thường được phổ biến trong các bằng sáng chế. Các bằng sáng chế “thu hồi sắt từ bùn đỏ” trong giai đoạn 2009-2014 cho thấy, gần 47% bằng sáng chế xuất phát từ Trung Quốc, nơi có ngành công nghiệp khai thác và chế biến nhôm phát triển và nhiều mỏ bauxit lớn [1]. Tuy nhiên, do tính phân tán của quặng bauxit và các khu công nghiệp chế biến và sản xuất nhôm nên các nghiên cứu về thu hồi sắt trong xử lý bùn đỏ cũng rất đa dạng.

Một số phương pháp đang được nghiên cứu thử nghiệm để thu hồi sắt từ bùn đỏ bao gồm: tuyển từ trực tiếp, hóa luyện, thủy luyện và một số kỹ thuật công nghệ tiềm năng khác.

Phương pháp tuyển từ trực tiếp

Phương pháp này sử dụng ít năng lượng hơn so với phương pháp hóa luyện. Nguyên tắc của phương pháp là cho bùn đỏ ở dạng huyền phù đi qua thiết bị tuyển từ có cường độ từ trường lớn. Các sản phẩm có từ tính được tách ra khỏi huyền phù, sau đó được sử dụng làm nguyên liệu đầu vào cho quá trình sản xuất gang thép hoặc làm pigment cho sản xuất gốm sứ (hình 1). Thành phần không có từ tính trong huyền phù bùn đỏ được tách riêng để chế tạo vật liệu xây dựng hoặc quay ngược lại chu trình Bayer [3]. Tuy nhiên, hiệu suất thu hồi sắt theo phương pháp này khá thấp.



Hình 1: sơ đồ quy trình tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ

Phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi các sản phẩm có giá trị đã được áp dụng tại các nhà máy sản xuất alumin tại Tây Úc [4] và Trung Quốc [5]. Bùn đỏ được xử lý trực tiếp qua máy tuyển từ ướt có cường độ từ trường cao, các sản phẩm tách được ứng dụng cho các mục đích khác nhau như thu hồi sắt và sản

xuất vật liệu xây dựng... Li và cộng sự [5] đã sử dụng thiết bị tuyển từ siêu dẫn gradient để tách các hạt bùn đỏ siêu mịn (<100 μm) thành hai phân đoạn có hàm lượng tổng sắt thấp và tổng sắt cao. Trong nghiên cứu của Li và cộng sự, hai mẫu bùn đỏ có chứa tổng sắt lần lượt là 41,08 và 20,84% được cho qua thiết bị tuyển từ siêu dẫn gradient để tuyển sắt. Sau tuyển từ, thành phần tổng sắt tăng lên lần lượt là 45,46 và 35,47%. Tuy nhiên, trong phần bã thải còn chứa lượng sắt khá cao sau 8 chu kỳ tuyển, lần lượt là 31,47 và 9,86%.

Những nhược điểm của phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ là chỉ cho phép thu hồi khi sắt tồn tại trong bùn đỏ ở các dạng có từ tính. Ngoài ra hiệu suất thu hồi khá thấp (28-35%) [6]. Phương pháp này không áp dụng được với các mẫu bùn đỏ chứa sắt ở dạng không từ tính, ví dụ như hematite (Fe₂O₃), dạng tồn tại chủ yếu của sắt trong bùn đỏ thải ra từ các nhà máy khai thác và sản xuất alumin tại Tây Nguyên.

Phương pháp hỏa luyện

Đây là một trong những phương pháp được nghiên cứu ứng dụng nhiều nhất. Bùn đỏ được hoàn nguyên ở trạng thái rắn, sau đó tuyển từ để thu hồi sắt. Các dạng oxit sắt trong bùn đỏ được hoàn nguyên trong lò hồ quang, lò cao, lò đứng tầng thấp, lò quay để sản xuất gang [7]. Do ảnh hưởng của các thành phần khác có trong bùn đỏ đến quá trình thu hồi sắt nên các quy trình công nghệ được phát triển để thu hồi đồng thời các thành phần khác đi kèm như Al, Ti và các kim loại khác.

Cơ sở lý thuyết quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt sử dụng cacbon:

Quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt về sắt sử dụng cacbon xảy ra theo các phản ứng sau:



Các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ khử sắt được tuân theo phương trình sau:

$$t_R = \frac{R'}{[AKMc \cdot x \cdot \exp(-E/R^0T)] + r'_0 \rho_0 x} \left[\frac{1}{2} - \frac{R'}{3} - \frac{(1 - R')^{2/3}}{2} \right] / 3D_e \quad (4)$$

Trong đó: t_R là thời gian khử oxit sắt (s); R' : mức độ khử của sản phẩm từ oxit sắt về sắt (%); E : năng lượng hoạt hóa của phản ứng (Jmol⁻¹K⁻¹); A : hằng số phản ứng; R^0 : hằng số khí hay hằng số khí lý tưởng, là tích

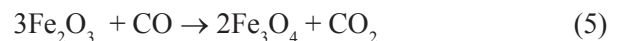
số giữa hằng số Avogadro N_A và hằng số Boltzmann k_B có giá trị là 8,314 Jmol⁻¹K⁻¹; T : nhiệt độ phản ứng (K); K : hằng số cân bằng của phản ứng khử sắt; Mc : tỷ lệ của cacbon (%); r'_0 : bán kính hạt khi mức độ khử là R' (m); ρ_0 : nồng độ oxy có chứa trong oxit sắt ở mẫu ban đầu (mol/m³); D_e : hệ số khuếch tán trong pha rắn (m²/s).

Từ phương trình (4) cho thấy, các yếu tố ảnh hưởng đến mức độ khử oxit sắt về sắt kim loại là nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng và tỷ lệ cacbon. Ngoài ra, trong bùn đỏ còn chứa các hợp chất như Al₂O₃, SiO₂... Các chất này có ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình khử oxit sắt về sắt kim loại. Theo nghiên cứu của Mei, sự ảnh hưởng này có thể loại trừ bằng cách thêm các chất phụ gia CaCO₃ và MgCO₃.

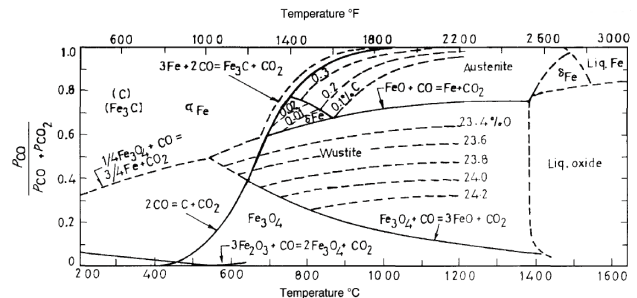
Tóm lại, các yếu tố ảnh hưởng chính đến hiệu quả thu hồi sắt là nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, tỷ lệ cacbon và tỷ lệ phụ gia.

Cơ sở lý thuyết quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt sử dụng khí CO:

Quá trình khử sắt sử dụng khí CO từ các oxit sắt trong bùn đỏ xảy ra theo các phản ứng sau:



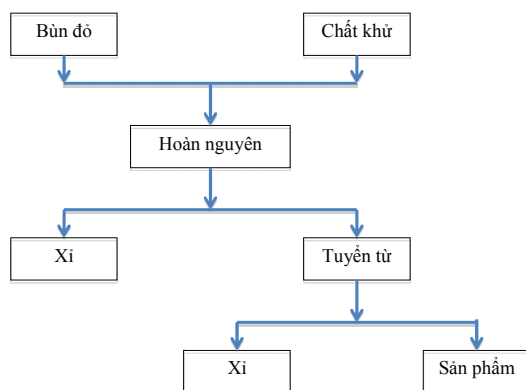
Giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO được thể hiện ở hình 2.



Hình 2: giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO

Giản đồ pha hình 2 cho thấy, quá trình khử Fe₂O₃ bằng khí CO trong vùng nhiệt độ từ 400-1400°C, khi hàm lượng CO dưới 40% sẽ hình thành chủ yếu ở dạng oxit sắt từ Fe₃O₄, quá trình khử Fe₂O₃ về dạng magnetit cao nhất tại vùng nhiệt độ 650°C. Tuy nhiên, trong bùn đỏ còn nhiều thành phần tạp chất như oxit nhôm, oxit silic..., các chất này có ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình khử oxit sắt, nên việc hình thành các hợp chất

muối canxi silicat để tăng hiệu suất khử rất khó xảy ra ở nhiệt độ thấp, do vậy quá trình thiêu kết bùn đỏ cần phải thực hiện ở nhiệt độ trên 850°C và quá trình khử phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ, thời gian, thành phần khí CO và các chất phụ gia CaCO_3 và MgCO_3 .



Hình 3: sơ đồ quy trình hoá luyện thu hồi sắt từ bùn đỏ

Quy trình tổng quát của phương pháp này được trình bày trong hình 3. Quy trình này sử dụng chất khử (pha khí hoặc pha rắn), và năng lượng để nhiệt luyện. Các chất khử được lựa chọn bao gồm bột cacbon, than antraxit, than cốc hoặc nguồn thải chứa cacbon như mùn cưa, bã mía. Các chất khử lựa chọn theo quá trình hoàn nguyên trực tiếp bao gồm lignite, than antraxit, than cốc và cacbon hoạt tính. Khả năng phản ứng và độ tro của than có ảnh hưởng lớn đến mức độ và tốc độ của quá trình hoàn nguyên kim loại. Chất lượng than lý tưởng được xác định bao gồm: độ tro thấp, hoạt tính cao, tỷ lệ $(F_c + V_m)/(A + W)$ lớn (trong đó F_c là chỉ số cacbon cố định, V_m là hàm lượng chất bốc, A là độ tro, W là hàm lượng không cháy) và có khả năng tạo độ xốp vừa phải. Để giảm chi phí của quá trình thu hồi sắt từ bùn đỏ thì việc lựa chọn chất khử là các chất thải hữu cơ giàu cacbon làm nguyên liệu cũng là một hướng đi hiệu quả để giảm giá thành.

Phương pháp hoàn nguyên trực tiếp bùn đỏ là một hướng khả quan để sản xuất gang. Guo và cộng sự [8] tiến hành nghiên cứu thu hồi sắt bằng phương pháp hoàn nguyên trực tiếp, bùn đỏ được phối trộn với than và hoàn nguyên tại nhiệt độ 1400°C trong 30 phút. Sản phẩm thu được có hàm lượng tổng sắt đạt 96,52%, hàm lượng Si và Mn thấp. Tuy nhiên, sắt vẫn còn tồn tại trong xỉ ở dạng Fe_2SiO_4 chưa hoàn nguyên. Jayasankar và cộng sự [9] áp dụng công nghệ nhiệt plasma (buồng phản ứng hồ quang nhiệt plasma dòng một chiều 35 kW) để hoàn nguyên sắt trong bùn đỏ và

sản xuất gang. Theo nghiên cứu này, bùn đỏ được trộn với chất trợ dung (10% dolômít + đá vôi) và graphite (cacbon cố định, 99%) làm chất khử và tiến hành thiêu kết trong 15 phút. Hiệu suất thu hồi sắt tối ưu đạt 71%. Raspopov và cộng sự [10] nghiên cứu hình thái học của các oxit sắt trong mẫu bùn đỏ lấy từ nhà máy sản xuất nhôm Ural (UAZ, Kamensk - Ural'skii) và nhà máy Alyum (Tul'chiya) cho thấy, bùn đỏ chứa hematit, lepidocrocite, goethite, và khoáng vật sắt - aluminosilicat. Sau khi thiêu hoàn nguyên với lượng cacbon dư, trong khoảng nhiệt độ $1200-1500^{\circ}\text{C}$, các pha kim loại (gang) và xỉ tạo thành dễ dàng được phân tách đảm bảo hàm lượng C trong gang đúc trong khoảng 2-2,3%.

Liên quan đến quá trình thiêu hoàn nguyên, các thông số ảnh hưởng bao gồm nguồn cacbon, tỷ lệ cacbon/bùn đỏ, nhiệt độ và thời gian hoàn nguyên, các điều kiện tuyển từ cũng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi sắt sau khi hoàn nguyên. Liu và cộng sự [11] nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố này đến quá trình thiêu kết hoàn nguyên trực tiếp bùn đỏ bằng cacbon. Bùn đỏ được phối trộn với cacbon theo tỷ lệ (cacbon/bùn đỏ = 18/100) và các chất phụ gia là dolômít với tỷ lệ (dolômít/bùn đỏ = 18/100) sau đó tạo hình trong khuôn ép. Các mẫu dạng bánh được thiêu hoàn nguyên tại nhiệt độ 1300°C trong 110 phút, sau đó mẫu được nghiền mịn và tuyển từ. Bã thải sau tuyển từ được thử nghiệm làm vật liệu xây dựng. Hàm lượng tổng sắt trong phần sản phẩm sau tuyển từ đạt 88,77% với tỷ lệ kim loại hóa đạt 97,69% và hiệu suất thu hồi sắt đạt 81,40%. Ngoài việc thu hồi sắt, Liu và cộng sự [12] còn nghiên cứu thiêu kết bùn đỏ (kích cỡ $<75\ \mu\text{m}$) sử dụng hỗn hợp xút và vôi để thu hồi cả nhôm và sắt, mẫu bùn đỏ được phối liệu với tỷ lệ mol $\text{Ca/Si} = 2$, $\text{Na/Al} = 1$, hàm lượng than phối trộn là 0,5%, nhiệt độ thiêu kết là 1000°C trong 3h. Mẫu thiêu kết sau đó được nghiền đến cỡ hạt $<125\ \mu\text{m}$ và ngâm chiết trong nước để thu hồi nhôm ở dạng muối aluminat, tiếp đó tuyển từ để thu hồi sắt. Thay vì sử dụng xút và vôi, Zhu và cộng sự [13] phối liệu bùn đỏ với 1% chất kết dính và 8% natri cacbonat, sau đó vê viên và hoàn nguyên trực tiếp với than tại nhiệt độ 1050°C trong 80 phút. Hiệu suất thu hồi sắt đạt 95,7% sau khi nghiền sản phẩm thiêu kết đến cỡ hạt $<74\ \mu\text{m}$ và tuyển từ tại cường độ từ trường 0,08 T. Trong một nghiên cứu khác của Rao và cộng sự [14] sử dụng đơn phối liệu natri sulfate 6% và natri cacbonat 6% cho quá trình thiêu hoàn nguyên bùn đỏ có hàm lượng tổng sắt là 48,23%, sản phẩm tuyển từ sau thiêu hoàn nguyên bùn đỏ có hàm lượng

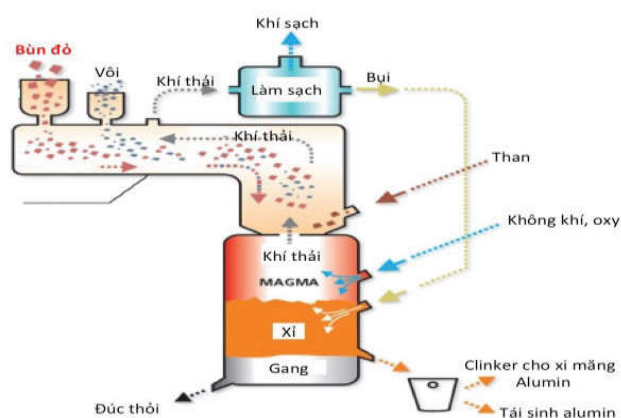
tổng sắt 90,12% (hiệu suất thu hồi đạt 94,95%), điều kiện thiêu hoàn nguyên tối ưu tại nhiệt độ 1050°C, thời gian thiêu 60 phút, tỷ lệ cỡ hạt 74 μm qua sàng 90%, cường độ từ trường 0,1 T. Trong một nghiên cứu khác của Li và cộng sự [15], về nhiệt động học của quá trình hoàn nguyên các thành phần có trong bùn đỏ (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , CaO ...) bằng cacbon cho thấy quá trình hoàn nguyên ferrite xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 800-1075°C và hình thành các hợp chất natri aluminat và canxi silicat. Sau khi nghiền mịn, ngâm chiết để thu hồi nhôm và làm giàu bằng tuyển từ (từ 48-240 mA), hiệu suất thu hồi alumin đạt 89,71% và 60,67%, hiệu suất thu hồi sắt đạt 61,78%.

Ngược với phần lớn các nghiên cứu đều tập trung vào quá trình thiêu hoàn nguyên thu hồi sắt trong bùn đỏ, Samouhos và cộng sự [16] lại nghiên cứu sử dụng vi sóng cho quá trình thiêu. Quy trình này bao gồm quá trình hoàn nguyên bùn đỏ sử dụng lignite với hàm lượng cacbon cố định 30,15%, tiếp theo qua tuyển từ ướt thu hồi các sản phẩm sắt từ để sản xuất sắt xộp hoặc gang đúc. Lượng chất khử và chiều vi sóng đều ảnh hưởng đến mức độ hoàn nguyên sắt. Chu trình chuyển hóa sắt tuân theo thứ tự $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, thứ tự này được xác nhận bởi kết quả đo nhiễu xạ tia X (XRD) và phân tích nhiệt TGA/DTA. Tại các điều kiện tối ưu, tỷ lệ kim loại hóa cao hơn so với phương pháp thiêu kết hoàn nguyên truyền thống.

Theo [17], V.G. Logomoerk và cộng sự đã nghiên cứu sử dụng 3 tấn bùn đỏ được phối liệu với 2-3 tấn dolômít và 0,5 tấn than cốc, sau đó đóng bánh, vo viên và thiêu hoàn nguyên trong lò hồ quang tại 1800°C, sản phẩm thu được là 1 tấn gang và 3 tấn xỉ. Theo [17], quy trình Giulini được phát triển bởi Giulini Ludwigshafen gồm 2 bước để sử dụng triệt để bùn đỏ. Trong quy trình này, độ ẩm của bùn đỏ được giảm tới 40% trước khi phối trộn với đá vôi và than. Mẫu sau khi phối liệu được đưa vào lò quay dài 100 m, rộng 1,8 m. Hỗn hợp được làm khô và tạo hạt có đường kính 2-15 mm và tiền hoàn nguyên 80% về sắt kim loại với nhiệt độ là 1000°C. Quá trình tháo liệu được thiết kế đặc biệt sao cho quá trình hoàn nguyên hoàn toàn xảy ra để tách sắt và xỉ. Sản phẩm thu được và lấy ra khỏi lò quay, dùng để sản xuất gang hoặc thép. Theo [17], quy trình “ELGAI Process” được phát triển bởi V.K. Vhatkar để thu hồi kim loại từ bùn đỏ, sử dụng các thành phần phối liệu là bột soda và than cốc, quy trình khử có kết hợp sử dụng thêm khí dư của lò cao để hoàn nguyên sắt trong lò quay. Than cốc khử oxit sắt trong

lò quay tại nhiệt độ 900°C, trong khi soda phản ứng với alumin để tạo thành natri aluminat. Nhôm được thu hồi ở dạng dung dịch sau ngâm chiết, sau đó tuyển từ và thu hồi sắt. Tuy nhiên, công nghệ này vẫn hoàn nguyên các dạng sắt oxit không kiểm soát, chủ yếu hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại, sau đó tuyển từ để thu hồi bột sắt.

Hiện nay, trên thị trường có hệ thống thiết bị lò MAGMA được sử dụng để xử lý bùn đỏ theo phương pháp hòa luyện. Chất khử hoàn nguyên được sử dụng là than. Sản phẩm của quá trình nấu luyện là gang và xỉ. Gang được đưa đi để sản xuất thép. Xỉ là nguyên liệu để tái sinh alumin hoặc clinker cho sản xuất xi măng alumin.



Hình 4: sơ đồ dòng chảy trong quá trình hoà luyện xử lý bùn đỏ của thiết bị lò MAGMA

Năng lực sản xuất của mô hình chuẩn MAGMA để xử lý bùn đỏ khô đến bùn đỏ chứa 15% ẩm là 350000-380000 tấn/năm và có thể nâng công suất lên đến 0,35 tấn gang đúc và 0,5 tấn clinker xi măng alumin khi xử lý 1 tấn bùn đỏ. Tuy nhiên, năng lượng tiêu thụ khi xử lý 1 tấn bùn đỏ lên đến 200 kg than; 50 Nm^3 khí tự nhiên, 100 Nm^3 oxy kỹ thuật.

Như vậy, các phương pháp truyền thống thiêu kết hoàn nguyên sắt từ bùn đỏ có nhiều ưu điểm và cần được nghiên cứu kỹ hơn về cơ chế phản ứng, tối ưu hóa các điều kiện hoàn nguyên để nâng cao hiệu suất thu hồi và hàm lượng tổng sắt.

Phương pháp thủy luyện

Ngoài phương pháp hòa luyện thu hồi sắt, phương pháp thủy luyện cũng được nghiên cứu áp dụng nhằm thu hồi sắt từ bùn đỏ. Trong một số nghiên cứu, axit sulfuric được sử dụng để hòa tách sắt từ bùn đỏ [18]. Hiệu suất thu hồi đạt 47% sau khi ngâm chiết tại 100°C, trong 24h và sử dụng axit sulfuric 8N với tỷ lệ rắn/lỏng

là 5/100. Khi thiêu tại 873K trước khi ngâm chiết bằng axit sulfuric 6M sẽ thu hồi được 97% sắt từ bùn đỏ. Yu và các cộng sự [19] tiến hành xử lý bùn đỏ với axit oxalic kết hợp chiếu tia UV. Tổng sắt trong bùn đỏ (12,31%) giảm xuống <0,7%. Sắt được hòa tan dưới dạng Fe(III) oxalat. Dung dịch thu được được xử lý với bức xạ UV để tạo kết tủa Fe(II) oxalat, hiệu suất chuyển hóa đạt >90%. Sản phẩm cặn dư được sử dụng để chế tạo vật liệu chịu lửa. Cengeloglu và cộng sự [20, 21] nghiên cứu quá trình thu hồi và làm giàu Al, Fe, Ti, Na bằng phương pháp thẩm tách Donnan. Các mẫu bùn đỏ được hòa tan trong HCl trước khi thu hồi các kim loại sau khi lọc qua màng trao đổi ion polysulfonate. Hiệu suất thu hồi Fe, Al, Na, Ti đạt lần lượt là 0,03-15,13%; 0,02-16,45%; 0,96-31,90%; 0,01-14,23%. Mặc dù đã có nhiều công trình nghiên cứu và ứng dụng thu hồi sắt từ bùn đỏ theo phương pháp thủy luyện nhưng hiệu suất thu hồi sắt thấp và tiềm ẩn một số khó khăn như tốc độ phản ứng chậm, tạo ra các chất thải thứ cấp.

Các công nghệ tiềm năng khác

Một số công nghệ sinh học có thể hòa tan một số kim loại đang được ứng dụng triển khai như các phương pháp thay thế có hiệu quả kinh tế và “sạch” để thu hồi các kim loại truyền thống [22]. Các quá trình ngâm chiết sinh học có thể hòa tan sắt được nghiên cứu sâu sắc nhằm áp dụng tách các tạp chất sắt từ vật liệu, thu hồi sắt từ các loại quặng khó thực hiện với các phương pháp truyền thống và giải phóng sắt khỏi các kim loại khác. Độ tan của các hợp chất chứa sắt tăng lên nhờ khả năng tạo phức axit hữu cơ của các axit cacboxylic như oxalic, citric, malic, pyruvic, humic và các axit tannic sinh ra bởi các vi khuẩn, hoặc do quá trình khử Fe(III) thành Fe(II) bởi vi khuẩn trong quá trình ngâm chiết sinh học [23]. Rất nhiều loại vi khuẩn có khả năng sinh các axit hữu cơ phù hợp cho mục đích tách sắt từ pha không tan, với nhiều loại thuộc loại vi khuẩn hiếu khí. Các vi khuẩn kỵ khí cũng có thể sinh các axit hữu cơ nhờ quá trình lên men các hợp chất hữu cơ, do vậy cũng có khả năng hòa tan sắt. Hai cơ chế hòa tan sắt được xác định bao gồm: cơ chế đồng hóa (hút sắt vào trong tế bào) và cơ chế dị hóa (hòa tan sắt) [22]. Mặc dù các quá trình ngâm chiết sinh học đã được nghiên cứu và triển khai ứng dụng tách và thu hồi sắt từ cao lanh, silica, bauxit nhưng chưa có nghiên cứu nào áp dụng cho việc thu hồi sắt từ bùn đỏ. Điều này chủ yếu do bùn đỏ có tính kiềm cao, không thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn. Tuy nhiên, Laguna và cộng sự [22] nghiên cứu hòa tách sắt tại các pH > 7

bằng hỗn hợp cấy vi khuẩn. Nghiên cứu này giúp thúc đẩy khả năng ứng dụng quá trình nhiều bước nhằm thu hồi làm giàu sắt trong quá trình ngâm chiết sinh học sau khi ngâm chiết bằng axit và giảm pH bằng các chất thải có tính axit khác. Một điểm thuận lợi ở phương pháp này là chi phí giảm nhờ thu hồi được các kim loại khác và giảm lượng chất thải. Tuy nhiên, hiện vẫn chưa có quy trình ngâm chiết sinh học nào được triển khai trên quy mô thương mại.

Công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ tại Việt Nam

Với quy hoạch phát triển bauxit ở Tây Nguyên, dự án nhôm Nhân Cơ công suất 600.000 tấn nhôm/năm sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô là 566.000 tấn/năm, dung dịch bám theo bùn đỏ là 610.000 tấn/năm, dự án nhôm Tân Rai (nhôm Lâm Đồng) sẽ thải ra lượng bùn đỏ khô là 636.720 tấn/năm, dung dịch bám theo bùn đỏ là 687.720 tấn/năm. Hai Nhà máy nhôm Nhân Cơ và Tân Rai có lượng bùn đỏ thải ra khoảng 1,2-1,3 triệu tấn/năm. Hàm lượng oxit sắt (Fe_2O_3) trong bùn đỏ khô của Nhà máy nhôm Lâm Đồng có giá trị trung bình là 51%, tương đương với hàm lượng tổng sắt (T-Fe) là 35,7%. Do đó, bùn đỏ khô của Nhà máy nhôm Lâm Đồng được coi là loại quặng sắt nghèo, có thể định hướng để thu hồi sắt và sản xuất gang, thép.

Các nghiên cứu về việc thu hồi sắt từ bùn đỏ được nhiều tác giả đề cập ở trên tập trung chủ yếu vào giai đoạn hoàn nguyên sâu sắt oxit về dạng sắt kim loại, sau đó nghiền và tuyển từ thu hồi bột sắt. Để loại nhôm trong bột sắt thu được từ bùn đỏ, các nghiên cứu và sáng chế công bố trước đây chủ yếu sử dụng Na_2CO_3 trong quá trình thiêu kết, một số ít công trình sử dụng đolômit và vôi để loại nhôm và tăng hiệu suất hoàn nguyên sắt. Tác nhân khử được sử dụng trong các sáng chế và các nghiên cứu trước đây là cacbon. Một số nghiên cứu như quy trình “Elgai Process” được phát triển bởi V.K. Vhatkar có kết hợp sử dụng thêm khí dư của lò cao để hoàn nguyên sắt trong lò quay, tuy nhiên công nghệ này vẫn hoàn nguyên các dạng sắt oxit không kiểm soát, chủ yếu hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại, sau đó tuyển từ để thu hồi bột sắt.

Tóm lại, các nghiên cứu và sáng chế trước đây tập trung vào công nghệ hoàn nguyên sâu các dạng sắt oxit trong bùn đỏ về dạng sắt kim loại và thu hồi ở dạng bột sắt. Các công nghệ này có nhược điểm là không kiểm soát được quá trình hoàn nguyên và do hoàn nguyên sâu về sắt kim loại dẫn đến tiêu tốn năng lượng do thành phần tạp chất trong bùn đỏ cũng tham gia vào

các quá trình phản ứng.

Một số sáng chế cũng đưa ra công nghệ hoàn nguyên về dạng oxit sắt từ trong lò quay. Tuy nhiên, để đáp ứng được độ cứng của viên trong lò quay, công nghệ này phải bổ sung chất kết dính là bentonit, dẫn đến làm tăng hàm lượng nhôm trong bùn đỏ mà mục đích của quá trình này là cần loại bỏ nhôm và các tạp chất khác có trong bùn đỏ, do đó công nghệ này cần phải bổ sung một lượng lớn vôi cũng như Na_2CO_3 so với công nghệ chỉ sử dụng chất kết dính là vôi. Mặt khác, để tăng độ cứng của viên, công nghệ này cần phải sấy khô và nung ở nhiệt độ trên 500°C trước khi hoàn nguyên trong lò quay, dẫn đến tiêu tốn năng lượng và không hiệu quả kinh tế trong quá trình thực hiện. Một số nhược điểm nữa còn tồn tại trong lò quay là hiện tượng vỡ hạt dẫn đến tình trạng mẫu thiêu kết dính vào thành lò, gây tắc lò, khiến cho khâu làm vệ sinh lò gặp khó khăn, thậm chí có thể phải ngừng hoạt động lò, tiêu tốn thêm năng lượng khi phải sử dụng dầu FO trong quá trình điều khiển nhiệt độ của lò, dẫn đến hiệu quả kinh tế không cao.

Để khắc phục những nhược điểm trên, quy trình công nghệ thu hồi sắt của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam theo Bằng độc quyền sáng chế số 14156 “Quy trình công nghệ sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ” [24] có những điểm mới sau:

- Chỉ tiến hành hoàn nguyên oxit sắt Fe_2O_3 trong bùn đỏ về dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 mà không hoàn nguyên sâu về dạng sắt kim loại.

- Trong quá trình hoàn nguyên, sử dụng tác nhân khử bao gồm khí CO có trong khí dư của lò cao và than nhằm kiểm soát quá trình hoàn nguyên về dạng oxit sắt từ thông qua việc đánh giá tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$.

- Quy trình tạo cầu sử dụng đolômit vảy làm tâm cầu không những đáp ứng được yêu cầu về thấu khí trong giai đoạn thiêu kết mà còn tăng hiệu suất thu hồi sắt trong bùn đỏ.

- Việc dùng vôi sống CaO không những làm chất kết dính mà còn để loại bỏ nhôm trong giai đoạn tuyển từ có hiệu quả kinh tế hơn so với việc dùng Na_2CO_3 như các tác giả trước đây đã sử dụng.

Quy trình sản xuất tinh quặng sắt từ bùn đỏ theo phương pháp của Bằng độc quyền sáng chế số 14156 bao gồm các bước:

1) Loại bỏ xút và dịch bám theo bùn đỏ để thu hồi bùn đỏ ở dạng khô và tái sử dụng xút và dịch bám theo

bùn đỏ, trong đó nguồn bùn đỏ thích hợp để sử dụng là nguồn bùn đỏ thải của quá trình chế biến quặng bauxit chứa 46 đến 54% Fe_2O_3 , 11-17% Al_2O_3 và 5-8% SiO_2 .

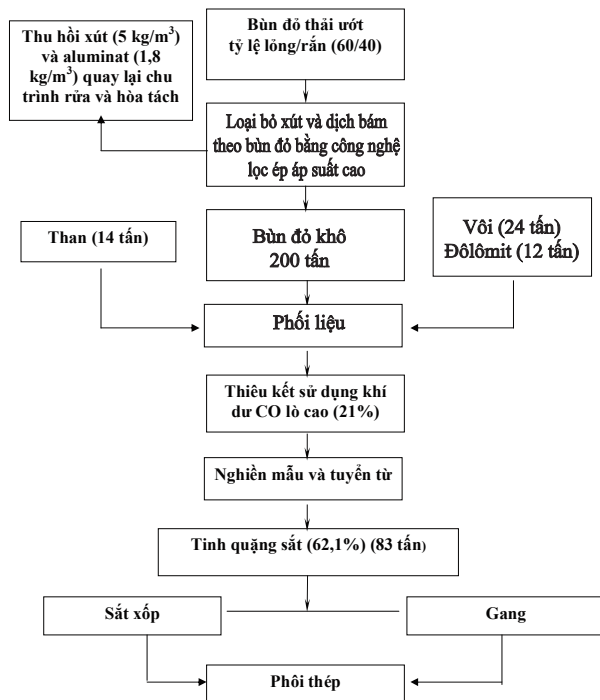
2) Nghiền và phối trộn bùn đỏ khô thu được với than cám, vôi sống và đolômit vảy, tính theo trọng lượng bùn đỏ khô như sau: than cám: 5-8%; vôi sống: 10-12%; đolômit vảy có kích thước 2-8 mm: 5-7%.

3) Tạo cầu mẫu phối liệu nêu trên để thu được viên có đặc điểm: kích cỡ 1-3 cm, tâm cầu là hạt đolômit vảy để đảm bảo đạt được mức độ thấu khí cao trong viên và quá trình khử là đồng đều từ bề mặt viên vào trong và từ tâm viên ra ngoài ở bước thiêu kết.

4) Thiêu kết viên thu được trên thiết bị thiêu kết dạng băng tải bằng cách sử dụng khí dư của lò cao có hàm lượng khí CO nằm trong khoảng 19-23% thể tích tại nhiệt độ nằm trong khoảng $900-1000^\circ\text{C}$ trong thời gian 10-15 phút nhằm khống chế tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ từ 0,85-1,15 để chỉ hoàn nguyên oxit sắt Fe_2O_3 có trong bùn đỏ về dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 , trong đó việc xác định tỷ lệ mol nêu trên được tiến hành bằng cách nghiền mẫu sau khi thiêu kết, hòa tan trong axit rồi phân tích hàm lượng FeO và Fe_2O_3 bằng phương pháp chuẩn độ oxy hóa khử, nếu tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ lớn hơn 1,15 thì tăng lượng than hoặc tăng thời gian thiêu kết, còn nếu tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ nhỏ hơn 0,85 thì giảm lượng than hoặc giảm thời gian thiêu kết.

5) Làm nguội mẫu, nghiền và tuyển từ ướt qua hệ tuyển từ kép bao gồm lô từ thứ nhất sử dụng nam châm đất hiếm có lực từ nằm trong khoảng 2600-3000 Gauss và lô từ thứ hai sử dụng nam châm ferit có lực từ nằm trong khoảng 1000-1600 Gauss. Hai lô từ này được ghép nối tiếp nhau thông qua hai thùng cấp liệu và được ghép để phân bố lực từ trên 1/3 bề mặt của lô từ và được quay với tốc độ nằm trong khoảng 25-40 vòng/phút, thu được tinh quặng sắt có hàm lượng tổng sắt lớn hơn 62% và hàm lượng nhôm dư nhỏ hơn 2%.

Tinh quặng sắt sau khi tuyển từ được phối liệu với than, đolômit, tính theo khối lượng tinh quặng: than 15-20%; đolômit 1-3% sử dụng chất kết dính là bentonit với tỷ lệ 0,1-0,5%. Sau đó tạo viên và sấy khô, quặng viên sấy khô được nạp vào lò quay bằng băng tải. Quá trình hoàn nguyên được chia thành 8 vùng nhiệt độ khác nhau từ đầu lò 600°C , nhiệt độ hoàn nguyên từ $1100-1200^\circ\text{C}$. Khi viên quặng chuyển động từ đầu lò đến cuối lò thì toàn bộ quá trình hoàn nguyên sẽ hoàn tất, lúc này viên quặng đã chuyển thành sắt xốp.



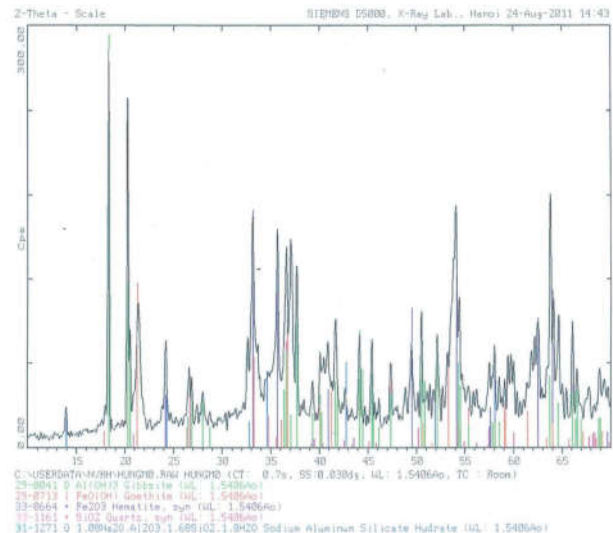
Hình 5: sơ đồ công nghệ thu hồi sắt, sản xuất thép từ bùn đỏ

Sắt xộp cùng với xỉ than sau khi làm nguội được chuyển qua máy tuyển từ khô để loại bỏ xỉ than. Sắt xộp thành phẩm được phối liệu với gang lạnh theo tỷ lệ sắt xộp/gang lạnh là 60/40 về trọng lượng, sau đó được đưa tới lò điện hồ quang EAF để nấu chảy thành thép lỏng. Tiếp đó, thép lỏng được chuyển sang lò tinh luyện LF, tại đây sẽ điều chỉnh các thành phần của thép để đạt mức thép theo yêu cầu. Sau khi thành phần và nhiệt độ của thép lỏng đảm bảo sẽ được chuyển đến máy đúc liên tục để đúc ra phôi thép thành phẩm.

Quy trình công nghệ thu hồi sắt theo Bằng độc quyền sáng chế số 14156 đã được áp dụng sản xuất thử nghiệm với quy mô 200 tấn, các kết quả được trình bày trong các bảng 3-6 và hình 6-7:

Bảng 3: thành phần bùn đỏ khô tại Nhà máy nhôm Lâm Đồng

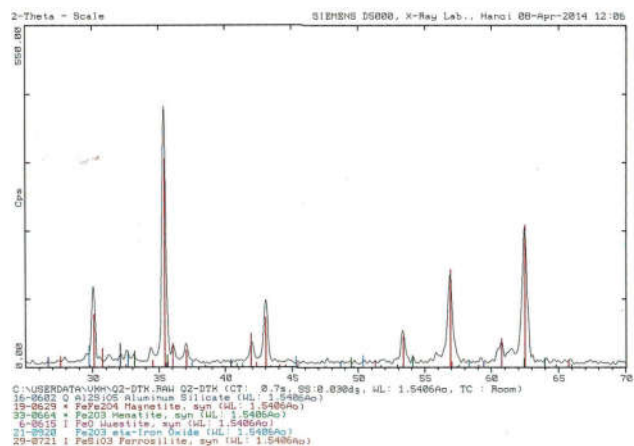
TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Al ₂ O ₃	%	16,71
2	TiO ₂	%	5,83
3	Fe ₂ O ₃	%	51,10
4	Na ₂ O	%	5,32
5	SiO ₂	%	6,98



Hình 6: phổ XRD của mẫu bùn đỏ thô

Bảng 4: thành phần hoá học của tinh quặng sau tuyển từ

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Tổng Fe	%	62,1
2	Al ₂ O ₃	%	2,01
3	Na ₂ O	%	1,3
4	SiO ₂	%	5,6



Hình 7: phổ XRD của mẫu bùn đỏ sau thiêu kết và tuyển từ

Bảng 5: thành phần hoá học của mẫu sắt xộp

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Tổng Fe (T-Fe)	%	90,0
2	Sắt kim loại (M-Fe)	%	83,4
3	Lưu huỳnh (S)	%	<0,03
4	Phot pho (P)	%	<0,03

Bảng 6: thành phần hoá học của mẫu phối thép

TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
1	Sắt (Fe)	%	98,7
2	Cacbon (C)	%	0,3334
3	Silic (Si)	%	0,1734
4	Lưu huỳnh (S)	%	<0,0300
5	Phốt pho (P)	%	<0,0300
6	Mangan (Mn)	%	0,5713
7	Niken (Ni)	%	0,0561
8	Crom (Cr)	%	0,0620
9	Molipden (Mo)	%	0,0278
10	Vanadi (V)	%	0,0009
11	Đồng (Cu)	%	0,0765
12	Nhôm (Al)	%	0,1366

Kết luận

Bài báo đã tổng hợp và trình bày các giải pháp công nghệ và kỹ thuật đã và đang được nghiên cứu, thực hiện và triển khai để thu hồi sắt từ bùn đỏ trên thế giới và tại Việt Nam. Về cơ bản công nghệ hòa luyện được nghiên cứu và sử dụng phổ biến, đặc biệt công nghệ hòa luyện kết hợp sử dụng tác nhân khử là khí dư lò cao và hoàn nguyên có kiểm soát là công nghệ có nhiều ưu việt hơn so với các công nghệ khác cả về môi trường và kinh tế.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả xin chân thành cảm ơn Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Chương trình Tây Nguyên 3 (KHCN-TN3/II-15) đã tạo điều kiện và hỗ trợ kinh phí thông qua đề tài nghiên cứu TN3/T29.

Tài liệu tham khảo

- [1] Y. Liu, R. Naidu (2014), "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals", *Waste Management*, **34**, pp.2662-2673.
- [2] S. Samal, A.K. Ray (2013), "Bandopadhyay, A. Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India - A review", *International Journal of Mineral Processing*, **118**, pp.3-55.
- [3] K.M.B. Hammond, D. Apelian, B. Blanpain (2013), "CR3 Communication: Red Mud - A Resource or a Waste?", *JOM*, **65**, pp.340-341.
- [4] E. Jamieson, A. Jones, D. Cooling, N. Stockton (2006), "Magnetic separation of Red Sand to produce value", *Minerals Engineering*, **19**, pp.1603-1605.
- [5] Y. Li, J. Wang, X. Wang, B. Wang, Z. Luan (2011), "Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation", *Physica C: superconductivity*, **471**, pp.91-96.
- [6] X. Peng, G. Huang (2011), "Method for recovering iron concentrates

from alumina red mud", *Google Patents*,

- [7] K. Rakesh, J.P.S. Premchand (1998), "Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications", *Environmental and Waste Management*, pp.108-119.
- [8] Y. Guo, J. Gao, H.J. Xu, K. Zhao, X.J. Shi (2013), "Nuggets Production by Direct Reduction of High Iron Red Mud", *Journal of Iron and Steel Research International*, **20**, pp.24-27.
- [9] K. Jayasankar, P.K. Ray, A.K. Chaubey, A. Padhi, B.K. Satapathy, P.S. Mukherjee (2012), "Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology", *Int J Miner Metall Mater*, **19**, pp.679-684.
- [10] N.A. Raspopov, V.P. Korneev, V.V. Averin, Y.A. Lainer, D.V. Zinoveev, V.G. Dyubakov (2013), "Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud", *Russ Metall*, pp.33-37.
- [11] W. Liu, J. Yang, B. Xiao (2009), "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues", *Journal of Hazardous Materials*, **161**, pp.474-478.
- [12] W. Liu, S. Sun, L. Zhang, S. Jahanshahi, J. Yang (2012), "Experimental and simulative study on phase transformation in Bayer red mud soda-lime roasting system and recovery of Al, Na and Fe", *Minerals Engineering*, **39**, pp.213-218.
- [13] D.Q. Zhu, T.J. Chun, J. Pan, Z. He (2012), "Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt", *Journal of Iron and Steel Research*, **19**, pp.1-5.
- [14] M. Rao, J. Zhuang, G. Li, J. Zeng, T. Jiang (2013), "Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation", *In Light Metals*, pp.125-130.
- [15] X.B. Li, W. Xiao, W. Liu, G.H. Liu, Z.H. Peng, Q.S. Zhou, Qi (2009), "Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **19**, pp.1342-1347.
- [16] M. Samouhos, M. Taxiarchou, P.E. Tsakiridis, K. Potiridis (2013), "Greek "red mud" residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process", *Journal of Hazardous Materials*, pp.254-255, 193-205.
- [17] H.K. Chandwani, V.R.N. Goyal, P.M. Prasad (1997), "Recovery of iron and metal values from red mud possibilities in Indian scenario", *NML Technical Journal*, **39**, p.11.
- [18] D. Uzun, M. Gülfen (2007), "Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution", *Indian Journal of Chemical Technology*, **14**, pp.263-268.
- [19] Z.L. Yu, Z.X. Shi, Y.M. Chen, Y.J. Niu, Y.X. Wang, P.Y. Wan (2012), "Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **22**, pp.456-460.
- [20] Y. Cengelloglu, E. Kir, M. Ersöz (2011), "Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, pp.342-346.
- [21] Y. Cengelloglu, E. Kir, M. Ersoz, T. Buyukerkek, S. Gezgin (2003), "Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **223**, pp.95-101.
- [22] C. Laguna, F. González, C. García-Balboa, A. Ballester, M.L. Blázquez, J.A. Muñoz (2011), "Bioreduction of iron compounds as a possible clean environmental alternative for metal recovery", *Minerals Engineering*, **24**, pp.10-18.
- [23] T.C. Eisele, K.L. Gabby (2012), "Review of Reductive Leaching of Iron by Anaerobic Bacteria", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **35**, pp.75-105.
- [24] Vũ Đức Lợi, Nguyễn Văn Tuyền, Châu Văn Minh, Nguyễn Văn Tuấn, Dương Tuấn Hưng, Nguyễn Văn Lạng (2014), "Quy trình sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ", *Việt Nam Patent 14156*.