

TỔNG QUAN CÁC CÔNG NGHỆ THU HỒI SẮT TỪ Bùn ĐỎ

Vũ Đức Lợi¹, Dương Tuấn Hưng¹, Nguyễn Văn Tuyên¹, Phạm Sơn Lâm²,
Đặng Quốc Trung¹

¹ Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

18 - Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

² Đại học Bách Khoa Hà Nội

1 - Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội

Abstract. Bauxite residue (red mud) is a hazardous waste of alumina refinery from bauxite during the Bayer's process of alumina production. Due to high alkalinity and a huge amount, red mud can be an environment pollutant unless it is managed well. Red mud comprises of a mixture of iron, aluminium, manganese compounds...and caustic soda residue from the digestion and separation of bauxite. These are hazardous materials 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 content of iron in red mud, the iron recovery from red mud has attracted increasing research interest. This paper presents a comprehensive overview of the current techniques applied for iron recovery from red mud. Noticeably, hydrometallurgy and pyrometallurgy have been investigated thoroughly. However, in this review other techniques are also introduced. 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.

Key words: bauxite residue, red mud, iron recovery, magnetic separation, indirect reduction, sponge iron

1. Giới thiệu

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, v.v. 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 vẫn thường làm 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. Thành phần các nguyên tố kim loại trong bùn đỏ cũng dao động lớn tùy thuộc vào thành phần và tính chất của quặng như hàm lượng sắt oxit (Fe_2O_3) 5,0 - 60%, hàm lượng nhôm oxit (Al_2O_3) dư 4,4-20%, và hàm lượng titan oxit (TiO_2) và silic oxit (SiO_2) dao động khá lớn từ hàm lượng vết cho đến 25%. Tùy theo thành phần và tính chất của bùn đỏ mà đưa ra các công nghệ phù hợp để sản xuất các vật liệu khác nhau.

Trước thực tế, nguồn quặng sắt trên toàn cầu đang khai thác cạn kiệt, việc thu hồi sắt từ bùn đỏ ngày càng thu hút sự quan tâm và nghiên cứu trên thế giới. Chính vì vậy, bùn đỏ được coi như một nguồn tài nguyên có giá trị kinh tế thay vì chỉ đơn thuần coi là chất thải công nghiệp. Bùn đỏ được xem như nguồn nguyên liệu thứ cấp nhằm thu hồi các nguyên tố kim loại có giá trị [1]. Hiện nay, trên thế giới đã có nhiều các 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... Báo cáo này tổng quan các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ [2].

2. 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 nhôm 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 ($FeO(OH)$), siderite ($FeCO_3$), pyrite (FeS_2) [2].

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 [3]

Nguyên tố	Dạng tồn tại	Công thức hoá học
Fe	Hematite	$\alpha-Fe_2O_3$
	Goethite	$\alpha-FeOOH$
	Magnetite	Fe_3O_4
	Ilmenite	$FeO \square TiO_2$
	Ferryhydrite	$Fe_2O_3 \square 0.5H_2O$
Al	Gibbsite	$\alpha-Al_2O_3 \square 3H_2O$
	Boehmite	$\alpha-Al_2O_3 \square 2H_2O$
	Diaspore	$\beta-Al_2O_3 \square H_2O$
Ti	Anatase	TiO_2
	Rutile	TiO_2
	Perovskite	$CaTiO_3$

	Ilmenite	$\text{FeO} \square \text{TiO}_2$
Si	Quartz	SiO_2
	Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Sillimanite	Al_2SiO_5
	Halloysite	$\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
	Sodalite	$\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{Cl}_2$
	Cancrinite	$\text{Na}_6\text{Ca}_2[(\text{CO}_3)_2]\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{24}] \square 2\text{H}_2\text{O}$
Đất hiếm	Monazite	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Th}, \text{Y})\text{PO}_4$
	Xenotime	YPO_4
	Synchysite-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{CO}_3)_2\text{F}$

3. Các công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ

Đề 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 và tuyển từ, phương pháp 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 nhôm, silic 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 [4].

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 và 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 [2]. 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 kỹ thuật đang được nghiên cứu thử nghiệm để thu hồi sắt từ bùn đỏ được bao gồm: phương pháp tuyển từ trực tiếp, phương pháp hòa luyện, phương pháp thủy luyện và một số kỹ thuật công nghệ tiềm năng khác.

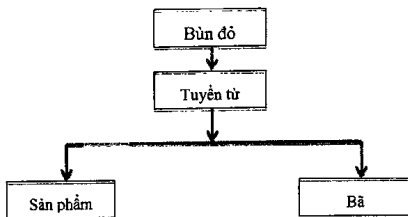
3.1. Phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ

Thu hồi sắt từ bùn đỏ bằng phương pháp tuyển từ trực tiếp sử dụng ít năng lượng hơn so với phương pháp hòa luyện.

Nguyên tắc của phương pháp này 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. 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 [4]. Tuy nhiên hiệu suất thu hồi sắt theo phương pháp này khá thấp. Hình 1 trình bày sơ đồ mô tả quá 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 nhôm tại Tây Úc [5] và Trung Quốc [6]. 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 [6] 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 [6], 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 tám chu kỳ tuyển, lần lượt là 31,47% và 9,86%.



Hình 1. Sơ đồ quy trình tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ

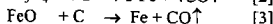
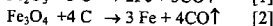
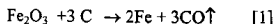
Những nhược điểm của phương pháp tuyển từ trực tiếp thu hồi sắt từ bùn đỏ là chỉ cho phép thu hồi khi sắt tồn tại trong bùn đỏ ở các dạng có từ tính. Ngoài ra hiệu suất thu hồi khá thấp (28 – 35%) [7]. Phương pháp này không áp dụng được với các mẫu bùn đỏ chứa sắt ở dạng không từ tính, ví dụ như hematite (Fe_2O_3), 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.

3.2. Phương pháp hoá luyện thu hồi sắt từ bùn đỏ

Phương pháp hóa luyện thu hồi sắt từ bùn đỏ 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 [8]. 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.

3.2.1. Cơ sở lý thuyết quá trình khử trực tiếp các dạng oxit sắt sử dụng carbon

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



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

$$t_R = R' / [AKMc \times \exp(-E/R^0T)] + r'_0 \rho_0 x [1/2 - R'/3 - (1 - R')^{2/3} / 3D_0] \quad [4]$$

Trong đó:

t_R : 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 ($Jmol^{-1}K^{-1}$)

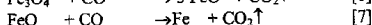
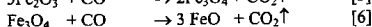
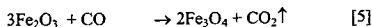
- A: Hằng số phản ứng
- R^0 : Hằng số khí hay hằng số khí lý tưởng, là tích số giữa hằng số Avogadro N_A và hằng số Boltzmann, có giá trị là $8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
- T: Nhiệt độ phản ứng (K)
- K: Hằng số cân bằng của phản ứng khử sắt
- Mc: Tỷ lệ của cacbon (%)
- r'_0 : Bán kính hạt khí mức độ khử là R' (m)
- ρ_0 : Nồng độ oxy có chứa trong oxit sắt ở mẫu ban đầu (mol/m^3)
- D_c : Hệ số khuếch tán trong pha rắn (m^2/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 Al_2O_3 , SiO_2 ... Các chất này có ảnh hưởng tiêu cực đến quá trình khử oxit sắt về sắt kim loại. Theo nghiên cứu của Mcl, sự ảnh hưởng này có thể loại trừ bằng cách thêm các chất phụ gia CaCO_3 và MgCO_3 .

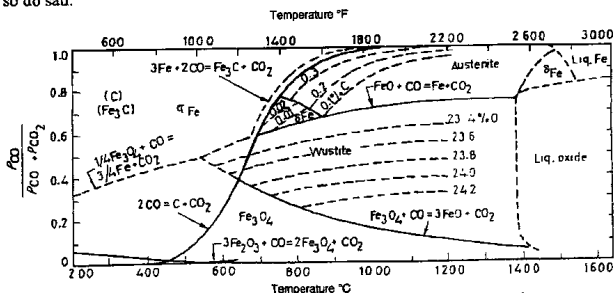
Tóm lại, các yếu tố ảnh hưởng chính đến hiệu quả thu hồi sắt là nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, tỷ lệ cacbon và tỷ lệ phụ gia.

3.2.2. 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:



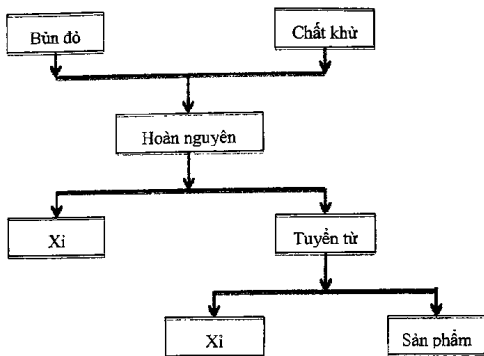
Giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO được thể hiện ở sơ đồ sau:



Hình 2. Giản đồ cân bằng pha của các oxit sắt trong quá trình khử bằng CO

Trong giản đồ pha Hình 2 cho thấy, quá trình khử Fe_2O_3 bằng khí CO trong vùng nhiệt độ từ 400 đến 1400°C, khi hàm lượng CO dưới 40% sẽ hình thành chủ yếu ở dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 , quá trình khử Fe_2O_3 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 CaCO₃ và MgCO₃.



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 luyện than lý tưởng được xác định bao gồm: độ tro thấp, hoạt tính cao, tỉ 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. Quo và cộng sự [9] 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 Fe₂SiO₄ chưa hoàn nguyên. Jayasankar và cộng sự [10] 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% đôlômít và 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 [11] nghiên cứu hình thái học của các oxit sắt trong mẫu bùn đỏ lấy từ nhà máy sản xuất alumin 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°C, các pha kim loại (gang) và xi tạo thành dễ dàng được phân tách đảm bảo hàm lượng C trong gang đúc trong khoảng 2,0% tới 2,3%.

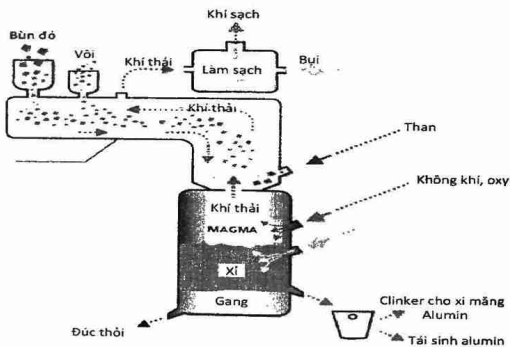
Liên quan đến quá trình thiêu hoàn nguyên, các thông số ảnh hưởng bao gồm nguồn cacbon, tỉ lệ cacbon:bùn đỏ, nhiệt độ và thời gian hoàn nguyên, các điều kiện tuyển từ cũng ảnh hưởng đến hiệu suất thu hồi sắt sau khi hoàn nguyên. Liu và cộng sự [12] nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố này đến quá trình thiêu kết hoàn nguyên trực tiếp bùn đỏ bằng cacbon. Bùn đỏ được phối trộn với cacbon theo tỉ lệ (cacbon:bùn đỏ = 18:100) và các chất phụ gia là đolômit với tỷ lệ (đolômit: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 sản phẩm sau tuyển từ đạt 88,77% với tỉ 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 [13] còn nghiên cứu thiêu kết bùn đỏ (kích cỡ <75 µm) sử dụng hỗn hợp xút và vôi để thu hồi cả nhôm và sắt, mẫu bùn đỏ được phối liệu với tỉ lệ mol Ca:Si = 2, 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 µm và ngâm chiết trong nước để thu hồi nhôm ở dạng muối aluminat, sau đó tuyển từ để thu hồi sắt [13]. Thay vì sử dụng xút và vôi, Zhu và cộng sự [14] phối liệu bùn đỏ với 1% chất kết dính và 8% natri cacbonat, sau đó v捣 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 µm và tuyển từ tại cường độ từ trường 0,08 T. Trong một nghiên cứu khác của Rao và cộng sự [15] 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, tỉ 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 [16], 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 ferrit 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, 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 [17] 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 xốp 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 $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$, 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 tỉ lệ kim loại hóa cao hơn so với phương pháp thiêu kết hoàn nguyên truyền thống.

V. G. Logomoerck và các cộng sự [18] đã nghiên cứu sử dụng 3 tấn bùn đỏ được phối liệu với 2-3 tấn đolômit và 0,5 tấn than cốc, sau đó đóng bánh, v捣 viên và thiêu hoàn nguyên trong lò hồ quang tại 1800°C, sản phẩm thu được 1 tấn gang và 3 tấn xi. Quy trình Giulini được phát triển bởi Giulini Ludwigshafen [18] gồm 2 bước để sử dụng triệt để bùn đỏ. Trong quy trình này, độ ẩm của bùn đỏ được giảm tới 40% trước

khí 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 xi. Sản phẩm thu được và lấy ra khỏi lò quay, dùng để sản xuất gang hoặc thép. 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 [18]. 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 đã được sử dụng để xử lý bùn đỏ theo phương pháp hóa luyện. Chất khử hoàn nguyên được sử dụng là than. Sản phẩm của quá trình nấu luyện là gang và xi. Gang được đưa đi để sản xuất thép. Xi là nguyên liệu để tái sinh alumin hoặc clinker cho sản xuất xi măng alumin.



Hình 4. Sơ đồ dòng chảy trong quá trình hoá 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 350.000 – 380.000 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.

Năng lượng tiêu thụ khi xử lý 1 tấn bùn đỏ: Than: lên đến 200 kg; Khí tự nhiên: lên đến 50 Nm³; Oxy kỹ thuật: lên đến 100 Nm³.

Như vậy, các phương pháp truyền thống thiếu 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.

3.3. Phương pháp thủy luyện thu hồi sắt từ bùn đỏ

Ngoài phương pháp hóa 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 [19]. Hiệu suất thu hồi đạt 47% sau khi ngâm chiết tại 100°C, trong 24h và sử dụng axit sulfuric 8 N với tỉ lệ rắn:lỏng là 5:100. Khi thiêu tại 873K trước khi ngâm chiết bằng axit sulfuric 6 M sẽ thu hồi được 97% sắt từ bùn đỏ. Yu và các cộng [20] sự tiến hành xử lý bùn đỏ với axit oxalic kết hợp với 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 [21, 22] nghiên cứu quá trình thu hồi và làm giàu Al, Fe, Ti, Na bằng phương pháp 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 các 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.

3.4. Các công nghệ tiềm năng khác

Một số công nghệ sinh học có thể hòa tan một số kim loại do đó có 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 [23]. 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 [24]. 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 sinh vật 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) [23]. 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 (pH lớn) không thuận lợi cho sự phát triển của vi khuẩn. Tuy nhiên, Laguna và cộng sự [23] 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.

4. Công nghệ thu hồi sắt từ bùn đỏ tại Việt Nam

Với quy hoạch phát triển bauxit ở Tây Nguyên, dự án alumin Nhân Cơ công suất 600.000 tấn alumin/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 alumin Tân Rai (alumin 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 hoàn nguyên sắt. Tác nhân khử được sử dụng trong các sáng chế và các nghiên cứu trước đây là than và 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 là rất nhiều 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 $500^\circ C$ 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 mẩu 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, và 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 xộp từ bùn đỏ" [25] có những điểm mới và ưu việt hơn so với các nghiên cứu và sáng chế trước đây ở các điểm sau:

- Chi tiền 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 Fe_2O_3/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 natricarbonat Na_2CO_3 như các tác giả trước đây đã sử dụng.

Quy trình sản xuất tinh quặng sắt từ bùn đỏ theo bằng độc quyền sáng chế 14156 bao gồm các bước:

i) 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 , chứa 11 đến 17% Al_2O_3 , và chứa 5 đến 8% SiO_2 ;

ii) Nghiền và phối trộn bùn đỏ khô thu được với than cám, vôi sống và đolômit vảy, tính theo trọng lượng bùn đỏ khô:

- Than cám: 5 đến 8%;

- Vôi sống: 10 đến 12%; và

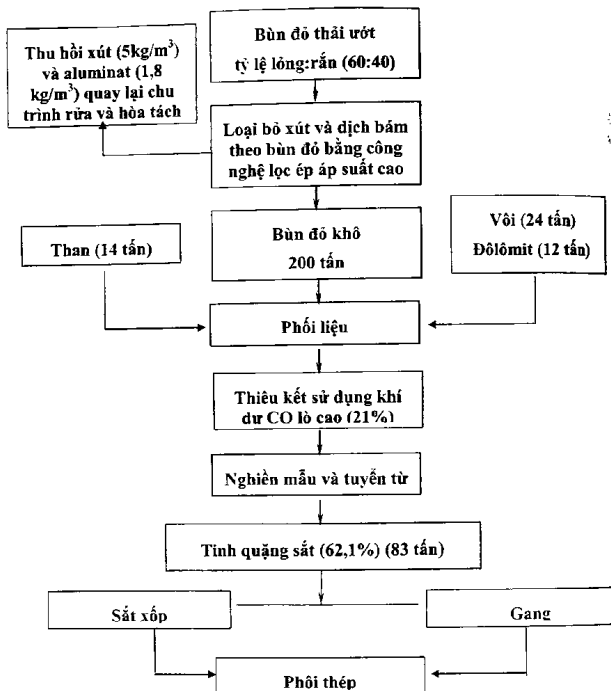
- Đolômit vảy có kích thước nằm trong khoảng từ 2 đến 8mm: 5 đến 7%;

iii) Tạo cầu mẫu phối liệu nêu trên để thu được viên có đặc điểm: kích cỡ từ 1 đến 3 cm, tâm cầu là hạt đolômit vảy để đảm bảo đạt được mức độ thấm 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;

iv) 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 từ 19 đến 23% thể tích tại nhiệt độ nằm trong khoảng từ 900 đến 1000°C trong thời gian từ 10 phút đến 15 phút nhằm khống chế tỷ lệ mol $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ nằm trong khoảng từ 0,85 đến 1,15 để chi 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 tiến hành 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; và

v) 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 từ 2600 đến 3000 Gauss và lô từ thứ hai sử dụng nam châm ferit có lực từ nằm trong khoảng từ 1000 đến 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 từ 25 đến 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%; và đolômit từ 1-3% sử dụng chất kết dính là bentonit với tỷ lệ từ 0,1 đến 0,5%. Sau đó tạo viên và sấy khô, quặng viên sấy khô được nạp vào lò quay băng tải. Quá trình hoàn nguyên được chia thành 8 vùng nhiệt độ khác nhau 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

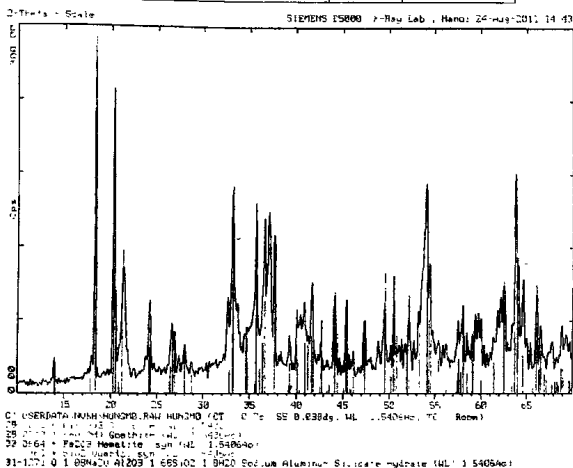
Sắt xộp cùng với xi than sau khi làm nguội được chuyển qua máy tuyển từ khô để loại bỏ xi than. Sắt xộp thành phẩm được phối liệu với gang lạnh theo tỷ lệ sắt xộp: gang lạnh là 60:40 về trọng lượng sau đó được đưa tới lò điện hồ quang EAF để nấu chảy thành thép lỏng. Sau đó thép lỏng được chuyển sang 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. Và kết thúc quá trình sản xuất thép từ bùn đỏ.

Sơ đồ công nghệ sản xuất thép từ bùn đỏ được đưa ra ở Hình 5.

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 Alumin Lâm Đồng

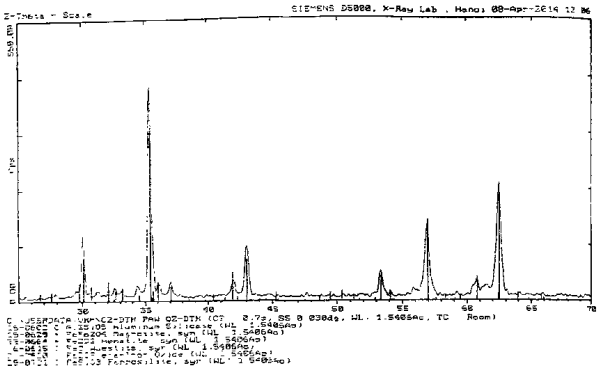
TT	Thành phần hóa học	Đơn vị	Hàm lượng
2	Al_2O_3	%	16,71
3	TiO_2	%	5,83
4	Fe_2O_3	%	51,10
5	Na_2O	%	5,32
6	SiO_2	%	6,98



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_2O_3	%	2,01
3	Na_2O	%	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 xốp

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	Carbon (C)	%	0,3334
3	Silic (Si)	%	0,1734
4	Lưu huỳnh (S)	%	<0,0300
5	Phot 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 ưu việt và hiệu quả kinh tế hơn so với các công nghệ khác.

Lời cảm ơn

Xin chân thành cảm ơn Viện Hoá học, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Chương trình Tây Nguyên 3 (mã số: KHCN-TN3/11-15) đã tạo điều kiện và cung cấp kinh phí để thực hiện đề tài nghiên cứu (mã số: TN3/T29) và thu thập các kết quả nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. Erçağ, E.; Apak, R. *Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: Recovery of TiO_2 , Al_2O_3 and pig iron*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 70, 241-246 (1997).
2. Liu, Y.; Naidu, R. *Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals*. Waste Management, 34, 2662-2673, (2014).
3. Samal, S.; Ray, A. K.; Bandopadhyay, A. *Proposal for resources, utilization and processes of red mud in India – A review*. International Journal of Mineral Processing, 118, 43-55 (2013).
4. Hammond, K. M., B.; Apelian, D.; Blanpain, B. *CR3 Communication: Red Mud – A Resource or a Waste?* JOM, 65, 340-341 (2013).
5. Jamieson, E.; Jones, A.; Cooling, D.; Stockton, N. *Magnetic separation of Red Sand to produce value*. Minerals Engineering, 19, 1603-1605, (2006).
6. Li, Y.; Wang, J.; Wang, X.; Wang, B.; Luan, Z. *Feasibility study of iron mineral separation from red mud by high gradient superconducting magnetic separation*. Physica C: Superconductivity, 471, 91-96 (2011).
7. Peng, X.; Huang, G.: *Method for recovering iron concentrates from alumina red mud* Google Patents (2011).
8. Rakesh, K.; J. P., S.; Premchand. *Utilization of iron values of red mud for metallurgical applications*. Environmental and Waste Management, 108-119 (1998).
9. Guo, Y.-h.; Gao, J.-j.; Xu, H.-j.; Zhao, K.; Shi, X.-f. *Nuggets Production by Direct Reduction of High Iron Red Mud*. Journal of Iron and Steel Research, International, 20, 24-27 (2013).
10. Jayasankar, K.; Ray, P. K.; Chaubey, A. K.; Padhi, A.; Satapathy, B. K.; Mukherjee, P. S. *Production of pig iron from red mud waste fines using thermal plasma technology*. Int J Miner Metall Mater, 19, 679-684 (2012).
11. Raspopov, N. A.; Korneev, V. P.; Averin, V. V.; Lainer, Y. A.; Zinoveev, D. V.; Dyubanov, V. G. *Reduction of iron oxides during the pyrometallurgical processing of red mud*. Russ. Metall, 2013, 33-37 (2013).
12. Liu, W.; Yang, J.; Xiao, B. *Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues*. Journal of Hazardous Materials, 161, 474-478 (2009).
13. Liu, W.; Sun, S.; Zhang, L.; Jahanshahi, S.; Yang, J. *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, 213-218 (2012).

14. Zhu, D.-q.; Chun, T.-j.; Pan, J.; He, Z. *Recovery of Iron From High-Iron Red Mud by Reduction Roasting With Adding Sodium Salt*. Journal of Iron and Steel Research, International, 19, 1-5 (2012).
15. Rao, M.; Zhuang, J.; Li, G.; Zeng, J.; Jiang, T.: *Iron Recovery from Red Mud by Reduction Roasting-Magnetic Separation*. In Light Metals; John Wiley & Sons, Inc., pp 125-130 (2013).
16. Li, X.-b.; Xiao, W.; Liu, W.; Liu, G.-h.; Peng, Z.-h.; Zhou, Q.-s.; Qi, T.-g. *Recovery of alumina and ferric oxide from Bayer red mud rich in iron by reduction sintering*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, 1342-1347 (2009).
17. Samouhos, M.; Taxiarchou, M.; Tsakiridis, P. E.; Potiriadis, K. *Greek "red mud" residue: A study of microwave reductive roasting followed by magnetic separation for a metallic iron recovery process*. Journal of Hazardous Materials, 254-255, 193-205 (2013).
18. H. K. Chandwani, V. V., R. N. Goyal, P. M. Prasad. *Recovery of iron and metal values from red mud possibilities in Indian scenario*. NML Technical Journal, 39, 11 (1997).
19. Uzun, D.; Gülfen, M. *Dissolution kinetics of iron and aluminium from red mud in sulphuric acid solution*. Indian Journal of Chemical Technology, 14, 263-268 (2007).
20. Yu, Z.-l.; Shi, Z.-x.; Chen, Y.-m.; Niu, Y.-j.; Wang, Y.-x.; Wan, P.-y. *Red-mud treatment using oxalic acid by UV irradiation assistance*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 22, 456-460 (2012).
21. Cengelöglu, Y.; Kir, E.; Ersöz, M. *Recovery and Concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from Red Mud*. Journal of Colloid and Interface Science, 244, 342-346 (2011).
22. Cengelöglu, Y.; Kir, E.; Ersoz, M.; Buyukerkek, T.; Gezgin, S. *Recovery and concentration of metals from red mud by Donnan dialysis*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 223, 95-101 (2003).
23. Laguna, C.; González, F.; García-Balboa, C.; Ballester, A.; Blázquez, M. L.; Muñoz, J. A. *Bioreduction of iron compounds as a possible clean environmental alternative for metal recovery*. Minerals Engineering, 24, 10-18 (2011).
24. Eisele, T C.; Gabby, K. L. *Review of Reductive Leaching of Iron by Anaerobic Bacteria*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 35, 75-105 (2012).
25. Vũ Đức Lợi; Nguyễn Văn Tuyền; Châu Văn Minh; Nguyễn Văn Tuấn; Dương Tuấn Hưng; Nguyễn Văn Lạng. Quy trình sản xuất tinh quặng sắt và sắt xốp từ bùn đỏ. Việt Nam Patent 14156.