

Facoltà di Chimica Industriale

*Corso di Laurea Magistrale in
Chimica Industriale*

Classe LM-71 Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Tailing del Processo Bayer:
analisi dell'alcalinità e studio del processo industriale di
filtropressatura al fine di ridurre l'impatto ambientale**

Tesi di laurea in **Chimica Inorganica**
svolta presso Diemme Filtration S.r.l.

Relatore

Prof.ssa Cristina Femoni

Presentata da

Andrea Grosso

Correlatori

Prof. Ivano Vassura

Dott. Francesco Kaswalder (*Diemme Filtration S.r.l.*)

Dott. Claudio Corticelli

I Sessione

A. A. 2011-2012

INTRODUZIONE

1 Bauxite

L'alluminio è il terzo elemento più abbondante sulla crosta terrestre (circa l'8%) dopo ossigeno (47%) e silicio (27%). In natura non esiste come metallo, ma sottoforma di ossidi di varia purezza e idratazione. Storicamente, la produzione industriale di alluminio è basata quasi esclusivamente sull'uso della bauxite, nel quale l'alluminio è largamente presente come idrato di allumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). La bauxite è una roccia di natura vulcanica o sedimentaria sottoposta nelle ere geologiche ad un arricchimento naturale di alluminio. La sua composizione è illustrata in Tabella 1.

<i>Minerali</i>	<i>Composizione chimica</i>
Gibbsite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Boehmite	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Diaspora	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Ematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$
Magnetite	Fe_3O_4
Siderite	FeCO_3
Ilmenite	FeTiO_3
Anatase, Rutilo	TiO_2
Brookite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Quarzo	SiO_2

Tabella 1 – *Composizione Bauxite*

Nel mondo esistono molti giacimenti di bauxite di tipologia diversa. La maggior parte dei depositi di bauxite sono localizzati lontano dai principali centri di produzione e di consumo dell'alluminio del Nord America e dell'Europa. Depositati di bauxite di ottima qualità, disponibile per l'estrazione di alluminio, sono presenti nelle regioni tropicali o semitropicali [1]. Come illustrato in Tabella 2, la quantità di ossido di

alluminio all'interno della bauxite può variare; tipici minerali di bauxite economici dal punto di vista produttivo contengono più del 45% di ossido di alluminio (allumina), meno del 12% di ossido di ferro e meno dell'8% di silicio. Tra le varie altre componenti, il diossido di silicio è la principale impurezza dannosa, poiché nella fase di estrazione causa la perdita di allumina e soda, formando un silicato doppio di alluminio e sodio insolubile, abbassando così la resa del processo. Oltre ai minerali citati la bauxite può contenere tracce di altri elementi chimici quali: Ti, S, Li, Cu, Ag, Au, Be, Zn, Sr, Cd, Ba, B, Ga, Ge, Zr, Sn, Pb, P, V, Nb, Bi, Cr, Mo, Mn, Co, Ni e Terre Rare come Sc, Hf e U.

Molti dei giacimenti attualmente in fase di estrazione hanno una predominanza di gibbsite ma spesso hanno anche una quantità significativa della forma cristallina monoidrata. Questo è particolarmente vero per gli estesi depositi di bauxite dell'area settentrionale dell'Australia, che è il principale fornitore al momento nel mercato mondiale.

Nella seguente Tabella 2 sono presentate schematicamente le caratteristiche dei diversi idrati di alluminio presenti nella bauxite:

<i>Tipologia Bauxite</i>	<i>Gibbsite</i>	<i>Boehmite</i>	<i>Diaspora</i>
<i>Composizione</i>	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$	$Al_2O_3 \cdot H_2O$
<i>Massimo contenuto di alluminio</i>	65,4	85	85
<i>Sistema cristallino</i>	Monoclino	Ortorombico	Ortorombico
<i>Densità, g/cm³</i>	2,42	3,01	3,44
<i>T di disidratazione rapida, °C</i>	150	350	450
<i>Solubilità di Al_2O_3 (g/L) in 100 g/L di soluzione acquosa di Na_2O a 125°C</i>	105	45	-

Tabella 2 – Caratteristiche dei principali idrati di alluminio nella Bauxite

2 Processo Bayer

Tutta l'allumina prodotta industrialmente nel mondo a partire dalla bauxite (60,5 milioni di tonnellate al 2008 [2]) è ottenuta da un processo brevettato da Karl Bayer nel 1888. Questo processo, illustrato in figura 1, comporta una lisciviazione caustica della bauxite ad elevata temperatura e pressione, seguita da separazione della risultante soluzione di alluminato di sodio e precipitazione selettiva dell'alluminio come ossido di alluminio idrato ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$).

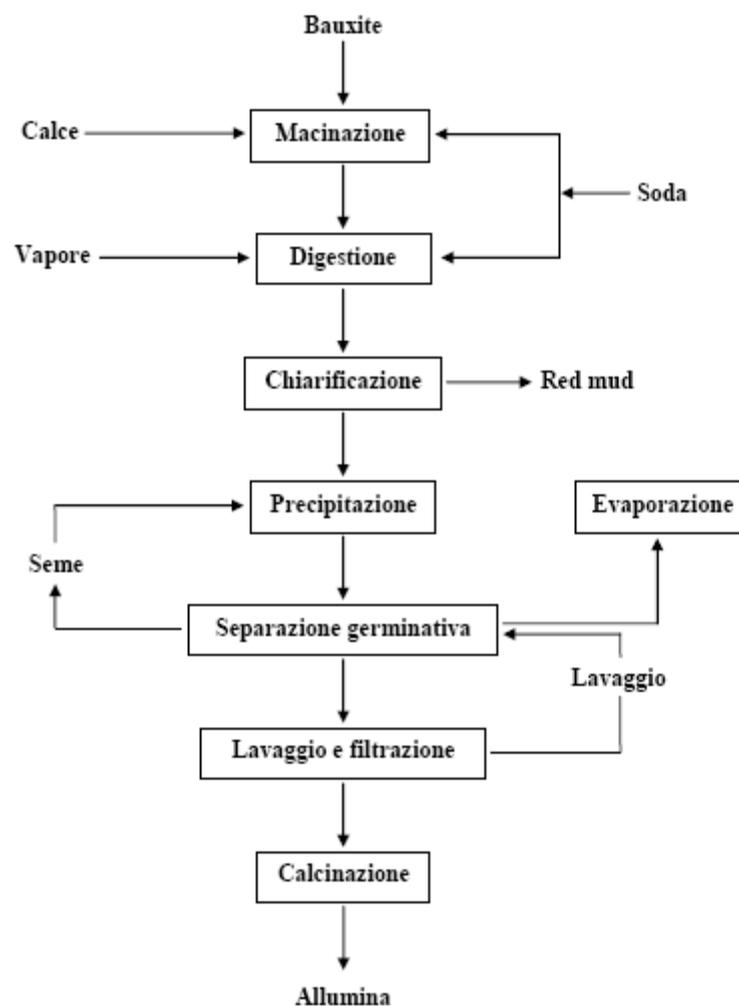
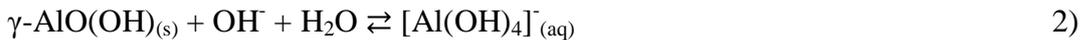


Figura 1 – Il Processo Bayer

Le effettive condizioni di processo quali temperatura, tempo di residenza, e concentrazione caustica, e quindi i costi, sono influenzati dal tipo di bauxite da trattare. Un impianto Bayer per l'allumina è progettato per trattare una bauxite specifica e non

può essere utilizzato per trattare una bauxite troppo differente senza apportare modifiche all'impianto stesso.

Il processo Bayer inizia con la miscelazione della bauxite con una soluzione di soda, che consente di estrarre alluminio sottoforma di alluminato $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ da gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e boehmite ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), come illustrato nelle seguenti reazioni:



A causa della solubilità di fillosilicati come kaolinite è necessario uno stadio di pre-desilicazione, in modo da minimizzare la contaminazione della soluzione dal Silicio. Ciò avviene con l'aggiunta di una soluzione di soda, proveniente dal ricircolo, e con calce ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). A questo stadio è associata una significativa perdita di ioni Na^+ e Al^{3+} , a causa della formazione sodio-alluminio silicati come la sodalite e cancrinite. La formazione di questi minerali rimuove silice, ioni sodio e idrossido dalla soluzione.

La pasta ottenuta, contenente dal 40% al 50% di solidi, viene arricchita con ulteriore soluzione caustica e pompata a digestori in cui viene utilizzato vapore ad alta pressione per aumentare la pressione. L'allumina e parte della silice residua sono dissolti in questo stadio, si forma alluminato di sodio solubile, e precipita silicato di alluminio e sodio.

Il tempo di digestione è di circa 5 ore. La temperatura di lisciviazione va da 140 °C a circa 323 °C, con un range di pressione tra 4 atm e oltre 68 atm. La temperatura inferiore è usata per la bauxite in cui quasi tutta l'allumina è presente come gibbsite. La concentrazione della soluzione caustica, espressa come g/L di sodio carbonato (Na_2CO_3), è circa 200 g/L quando si ha predominanza di bauxite gibbsitica e circa 300 g/L per bauxite con alto contenuto in boehmite. In tali condizioni la soda caustica dissolve l'allumina idrata: il solo alluminio solubilizza come alluminato sodico.



La silice presente nella bauxite forma con la soda e con parte dell'allumina un silicato doppio di alluminio e sodio di formula $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, che è insolubile, come pure l'ossido ferrico (Fe_2O_3), e l'ossido di titanio (TiO_2), che pertanto si raccolgono come residui (chiamati red mud o tailing del Processo Bayer). Tali residui

vengono separati dalla soluzione (green liquor) per poi passare nell'impianto di gestione dei red mud.

Separati i fanghi rossi, la soluzione di alluminato di sodio subisce l'aggiunta di tri-idrato di allumina in polvere, estremamente pura, con funzione di innesco germinativo.

Nelle vasche di precipitazione (dette decompositori), costantemente agitate e gradualmente raffreddate, avviene la reazione di idrolisi: l'alluminato di sodio si decompone (precipitando sulle particelle tri-idrato di allumina) portando alla formazione di allumina idrata ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$):



L'allumina idrata, dopo filtrazione e lavaggio, viene calcinata in forni rotativi a $1100 \div 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e si ottiene così allumina α di elevata purezza ($99.5 \div 99.6\%$) in forma di polvere bianca molto fine, inerte ed igroscopica.



Una volta ottenuta l'allumina si procede con la seconda fase del processo Bayer, attraverso l'elettrolisi dell'allumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) in alluminio e ossigeno in celle elettrolitiche collegate in serie ad un generatore di corrente continua.

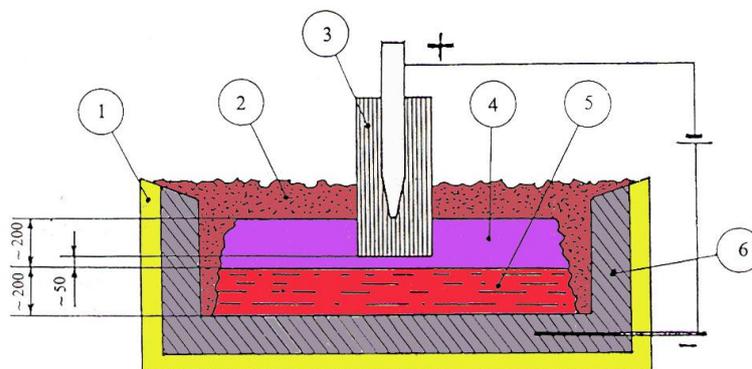


Figura 2 - Schema di cella elettrolitica per la produzione di alluminio: 1) refrattario; 2) crosta solida di allumina e criolite; 3) anodo di carbone; 4) elettrolita fuso; 5) alluminio fuso; 6) suola conduttrice di carbone grafitato

La reazione si svolge in celle costituite da vasche rettangolari di grandi dimensioni, costruite in acciaio e mattoni refrattari su cui è disposta una suola di grafite che funziona da catodo. Queste celle contengono un elettrolita fuso, nel quale avviene la vera e propria dissoluzione dell'allumina, costituito da una mistura di criolite ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) fusa con additivi utilizzati per ridurre la temperatura di funzionamento della cella elettrolitica a valori accettabili ($960\div 980\text{ }^\circ\text{C}$) e per ottenere la giusta densità e conduttività del bagno necessarie alla separazione dell'alluminio.

Barre rettangolari di grafite vengono immerse nel fuso fin quasi a contatto con il fondo della cella e funzionano da anodo.

L'alluminio si deposita al catodo (sul fondo della vasca), mentre l'ossigeno che si libera all'anodo reagisce l'elettrodo di grafite producendo CO_2 e provocandone il progressivo consumo per combustione; pertanto le barre di grafite vanno sostituite di frequente. La reazione complessiva è la seguente



Normalmente fra gli elettrodi si opera con una tensione di circa $5\div 6\text{ V}$. Industrialmente, per ragioni economiche, vengono poste in serie $100\div 150$ celle per formare un gruppo alimentato in corrente continua di $500\div 900\text{ V}$.

La corrente che attraversa ogni cella giunge a valori di 100.000 A .

L'alluminio che si ottiene fuso sul fondo della vasca viene periodicamente prelevato (ogni 24 ore circa) mediante un sistema di aspirazione a vuoto che consente il prelievo senza inopportuni rimescolamenti.

L'alluminio prodotto dalle celle elettrolitiche ha un titolo attorno al $99,6\%$: le principali impurezze sono costituite da Fe e Si; sempre per via elettrolitica è possibile una successiva raffinazione che può aumentare la purezza fino ad oltre il $99,99\%$ [1].

Per la produzione di 1 kg di alluminio con il processo elettrolitico sono necessari dai 17 ai 20 kWh di energia (oltre quella impiegata nel processo Bayer per la trasformazione della bauxite in allumina); ne deriva la forte dipendenza del costo totale dal costo dell'energia, essendo relativamente poco incidente il costo della materia prima.

In definitiva per la produzione di 1 kg di alluminio con titolo $99,6\%$, sono necessari circa $20\div 25\text{ kWh}$ e 4 kg di bauxite.

L'intero processo Bayer può essere schematizzato come segue:

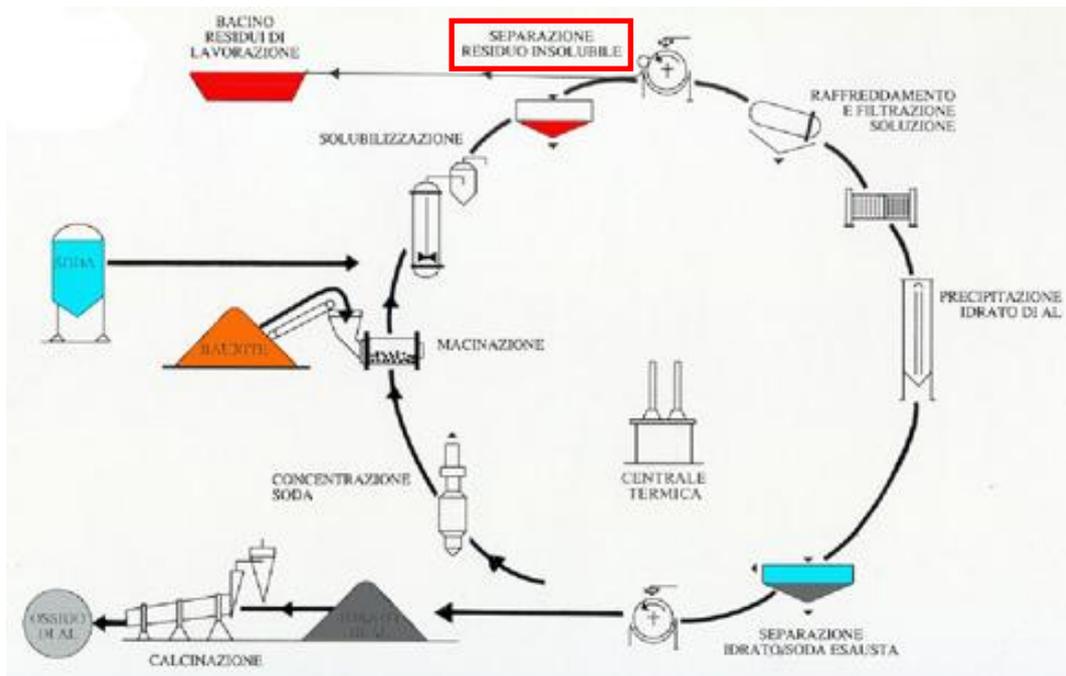


Figura 3 – Schematizzazione del ciclo Bayer

3 Red Mud

Il red mud prodotto nel mondo fino al 2007 è stato 2,7 miliardi di tonnellate, con un aumento di 120 milioni di tonnellate all'anno. Secondo i tassi di produzione di allumina, la prospettiva è che si raggiungano 4 miliardi di tonnellate di red mud entro il 2015 [3].

Il processo Bayer per la produzione di allumina da bauxite è stato sfruttato per oltre un secolo. Sebbene in questi anni siano stati fatti considerevoli sviluppi nel design delle apparecchiature, nelle misure di conservazione dell'energia e nello sviluppo di sistemi sostenibili per l'ambiente, non è stato fatto nessun passo avanti sulla gestione del principale rifiuto della raffineria dell'alluminio, vale a dire il red mud [4]. Da notare che il red mud generato negli impianti di produzione di allumina ammonta a circa 1,5 volte l'allumina estratta dal processo Bayer e a circa 4 volte l'alluminio prodotto. Questo significa che le quantità sono enormi e tutt'ora la stragrande maggioranza del red mud generato viene smaltito o in bacini di lagunaggio o scaricato in mare.

La natura chimica e fisica del red mud è determinata dalla natura della bauxite e dagli effetti che il processo Bayer ha su di essa. È importante quindi considerare i principali aspetti di un moderno impianto Bayer.

Un moderno impianto generalmente include unità di processo per la macinazione della bauxite, pre-rimozione della silice, digestione, chiarificazione, e vasche di

decantazione contro-corrente. Un ulteriore ispessitore o stadio di filtrazione, prima dello scarico del residuo (di solito nell'area di smaltimento del residuo di bauxite, BRDA - Bauxite Residual Disposal Area), segue queste unità di processo. Ogni unità influenza la composizione chimica dei residui, come ad esempio le loro caratteristiche fisiche e mineralogiche ed il loro successivo comportamento nell'area di smaltimento.

La gestione del red mud inizia nel momento della separazione del green liquor dai solidi rimasti dopo la digestione, come è mostrato nello schema di seguito:

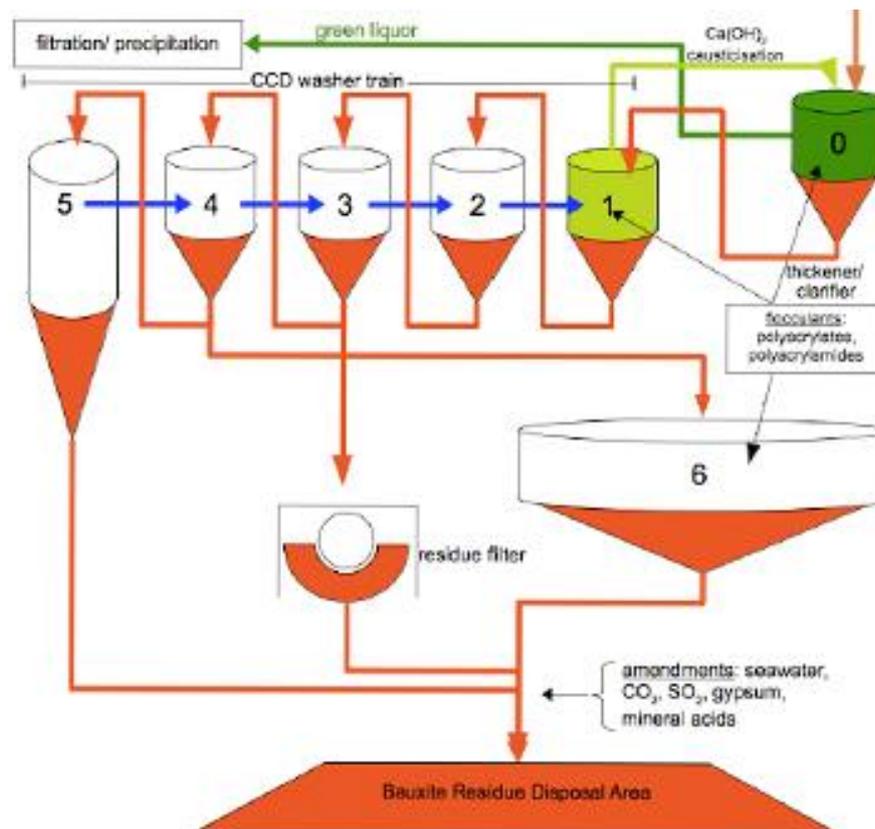


Figura 4 – Gestione Red Mud

Questo è solitamente realizzato in un ispessitore che separa i residui dalla soluzione satura di sodio alluminato. Dopo che il green liquor è stato separato, il residuo è trasferito in decantatori in controcorrente dove viene lavato in più stadi per recuperare NaOH e alluminato di sodio dal residuo che lentamente rilascia questi costituenti nella soluzione. In questa tipologia di separatori, con disposizione in controcorrente, il liquido di lavaggio si arricchisce gradualmente del liquor restante mentre la concentrazione del liquor all'interno della fase solida si riduce. Dopo il lavaggio il residuo è solitamente filtrato o trattato in un ispessitore finale (usando anche flocculanti come poliacrilati e

poliammidi) per aumentare il contenuto di solidi prima di essere trasportato al BRDA [3]. Il grado di ispessimento può variare tra il 20% e l'80%, in base al metodo di smaltimento della raffineria.

Gli stessi minerali che si hanno nella bauxite si ritrovano poi nel red mud. L'elemento più abbondante nel residuo è il Ferro; Ti e Si sono circa il doppio rispetto alla bauxite di partenza. In aggiunta, Na e Ca sono due importanti elementi del red mud poiché sono aggiunti nel processo Bayer e sono solo parzialmente rimossi nel processo di lavaggio contro corrente [2].

Il red mud scaricato come fango presenta elevata alcalinità (pH maggiore di 11) ed un basso contenuto di solidi. Inoltre, i solidi in sospensione contengono alta percentuale di particelle fini (il 90% delle particelle ha un diametro al di sotto dei 14µm). La combinazione di questi fattori chimici e fisici crea notevoli difficoltà nella manipolazione, stoccaggio e risanamento o utilizzo del red mud.

La chimica del fango residuo è determinata dalle interazioni tra la bauxite e la soluzione basica durante la digestione, seguita dai cambiamenti che avvengono dopo che i solidi vengono separati dal green liquor e progressivamente lavati per rimuovere idrossido di sodio, alluminati e carbonati. Durante il processo di lavaggio vengono aggiunti flocculanti per far depositare il residuo e chiarificare la soluzione che ritorna nel circuito Bayer, e calce (Ca(OH)₂) per rimuovere ioni carbonati dal liquor con la precipitazione di CaCO₃ e la sostituzione dei carbonati con ioni idrossidi in soluzione, in un processo chiamato causticizzazione:

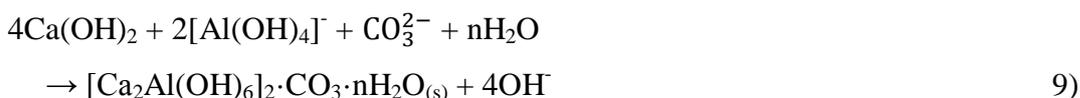


Si ha quindi la formazione di un sistema tampone, costituito da carbonati di calcio, tricalcio alluminati (TCA, Ca₃Al₂(OH)₁₂) e allumino-calcio carbonati (idrocalumite, Ca₄Al₂(OH)₁₂·6H₂O).

Oltre alla solubilizzazione delle specie di alluminio, ci sono altre reazioni che avvengono durante la digestione. Una delle più importanti è la solubilizzazione dei fillosilicati, ad esempio kaolinite Al₄Si₄O₁₀(OH)₈. La dissoluzione di questi minerali porta alla formazione di ioni alluminati e silicati in soluzione. La soluzione prodotta dal processo di digestione contiene anche ioni Na⁺ in alta concentrazione. Come risultato, la soluzione reagisce con sodio allumino silicati, in particolare sodalite e/o cancrinite. Questi sodio allumino silicati formati durante gli stadi di pre-desilicazione e pre-

digestione rimuovono silice, sodio e ioni idrossido dalla soluzione per incorporazione. Sono una forma di solidi alcalini, stabili in soluzione alcalina, ma si decompongono in soluzioni neutre o acide, rilasciando in soluzione sodio, ioni idrossido, alluminati e silicati. Questi solidi fungono così da importanti solidi alcalini pH tamponanti.

Diverse altre reazioni possono avvenire tra la calce aggiunta e gli ioni alluminati. Le esatte reazioni e la natura dei prodotti dipende dalle condizioni, però le reazioni generali possono essere illustrate con la formazione di calcio idrato alluminato e alluminato carbonato come segue:



Solidi alcalini possono formarsi anche con altri anioni come fosfati, zincati e titanati, e con altri cationi come magnesio e potassio.

Sia la quantità e sia la forma dell'alcalinità deve essere presa in considerazione in qualsiasi processo per neutralizzare il residuo. Per esempio, la quantità di carbonato in soluzione determina la capacità tamponante della soluzione sopra pH 10. Nella regione di pH neutro ulteriore capacità tamponante è data dagli idrossidi di alluminio, e se è presente abbastanza carbonato, anche da sodio alluminio carbonati, in particolare dawsonite ($\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) [3].

3.1 Tecnologie e modalità di smaltimento

Prima del 1970, gli unici due metodi per smaltire il red mud consistevano o nel lagunaggio o nello scarico in mare. Quest'ultimo è il metodo più semplice; prevede che il residuo proveniente dal processo di lavaggio venga direttamente riversato in mare, di solito per mezzo di condutture che scaricano il fango in mare aperto. Se da un lato lo scarico in mare ha diversi vantaggi pratici in quanto non richiede l'uso di terra, non necessita di ispessimenti o filtrazioni prima dello smaltimento e di bonifiche nell'area, ha bassi costi di capitale e operativi rispetto allo stoccaggio terrestre, dall'altro però ha diversi svantaggi legati all'impatto ambientale: si ha la copertura del fondale marino e la

distruzione dell'ecosistema ad esso associato, il potenziale rilascio di materiale tossico nell'ambiente, l'aumento della torbidità dell'acqua marina a causa della dispersione del residuo e la formazione di composti colloidali di magnesio e alluminio e infine effetti sconosciuti sull'ecosistema e sulle catene alimentari. Ad oggi solo il 2-3% degli impianti di produzione di allumina smaltiscono il residuo in mare. Tra questi troviamo gli impianti di Gardanne in Francia e Beozia in Grecia [3]. Uno studio eseguito sull'impianto Aluminium de Grece, nel Golfo di Corinto, ha mostrato che il red mud scaricato attraverso una tubazione ad una profondità di 100 metri forma un vasto deposito. Il Golfo è un bacino con una profondità massima di 860 metri. Campionamenti hanno dimostrato che il red mud si estende lungo il pendio fino ad una piana abissale distante 17 chilometri dal punto di scarico [5].

Con il lagunaggio invece il residuo proveniente dal processo di lavaggio viene pompato in bacini terrestri. Tali bacini possono essere depressioni naturali, adeguate allo scopo usando dighe o terrapieni per garantire il contenimento. In assenza di bacini naturali, si provvede con strutture fabbricate, generalmente scavando la terra esistente. In entrambi i casi, si ricopre il fondo e le pareti del bacino con sigillanti per evitare la dispersione del liquor al terreno e alle falde sotterranee. Il rivestimento più semplice prevede uno strato di argilla compatta che separa il residuo dal terreno. Maggiore protezione si può ottenere con l'uso di strati impermeabili di plastica o geo-membrane. Problemi di stoccaggio possono essere ulteriormente ridotti neutralizzando il fango prima dello scarico.

Il lagunaggio è il più semplice metodo di smaltimento terrestre, però a causa del basso contenuto di solidi è anche quello che dipende di più da una buona progettazione per il contenimento dei residui. Il maggior rischio associato ad una bassa concentrazione di solidi è stato tragicamente dimostrato dalla rottura del muro di contenimento del bacino di lagunaggio nella raffineria di allumina di Ajka (Ungheria) nell'Ottobre del 2010 [3], quando 700.000 m³ di red mud hanno inondato tre insediamenti urbani e circa 40 km² di superficie agricola lungo il torrente Torna ed il fiume Marcal, affluente del Danubio [6].

Più recentemente altre tecniche di stoccaggio si sono orientate sullo smaltimento secco, chiamate dry stacking e dry cake disposal, riducendo di fatto il pericolo di danno ambientale. Il dry stacking altro non è che lo smaltimento del tailing ispessito. A differenza del lagunaggio in cui il residuo ha un basso contenuto di solidi, il fango proveniente dai processi di lavaggio (circa il 10% di solidi) è ispessito (tra il 48÷55% di

solidi) prima dello scarico [3]. Al momento dello scarico nell'area di stoccaggio, mostrata in figura 5, si provvede alla formazione di uno strato sottile e uniforme di red mud (con un angolo di riposo tra 2° e 6°) in modo da farlo disidratare e asciugare all'aria, prima di ricoprire tale strato con ulteriore red mud. Per aumentare il grado di secco finale si provvede alla costruzione di canali per raccogliere l'acqua di drenaggio, che verrà inviata nell'impianto di trattamento acque. Con questa configurazione, la raffineria di Alunorte (Brasile) dichiara di raggiungere un contenuto finale di solidi pari al 70% [7].



Figura 5 – Foto aerea di un sito di stoccaggio di dry stacking

Come per il lagunaggio, i problemi legati all'alcalinità potrebbero essere ridotti con una neutralizzazione prima dello scarico. Con il dry stacking si massimizza l'uso dei terreni disponibili in quanto si può stoccare una massa maggiore di solidi per unità di area e le strutture richieste per un sicuro contenimento sono minimizzate. Inoltre avendo il fango una quantità minima di frazione liquida, è più bassa la generazione di effluenti e così si riduce la possibilità di contaminazione delle falde acquifere [8].

Il dry cake disposal si riferisce ad una tecnica meccanica per rimuovere quanta più acqua possibile dal residuo producendo un pannello secco con un contenuto di solidi maggiore del 65% prima dello smaltimento. Il pannello non è pompabile, così generalmente viene trasportato nell'area di smaltimento tramite camion; inoltre non c'è ulteriore disidratazione una volta che il residuo è stato consegnato nell'area di stoccaggio. Queste sono le caratteristiche che distinguono questa tecnica dal dry stacking. Valori di secco così elevati vengono raggiunti tramite l'ausilio di filtropresse o

filtri a tamburo. È possibile lavare e neutralizzare il pannello direttamente sul filtro, riducendo così i rischi associati all'alcalinità del residuo. Il pannello può essere prontamente scaricato dal filtro e trasportato nell'area di smaltimento, evitando così i pericoli ambientali e di sicurezza associati alla presenza di bacini caustici a cielo aperto o il rischio di possibili cedimenti nelle strutture di contenimento. Proprio in seguito all'incidente accorso nell'impianto di Ajka nel 2010, la raffineria ha predisposto l'uso di filtropresse per migliorare l'efficienza e la sicurezza dello stoccaggio del red mud.

Produrre un residuo con queste caratteristiche semplifica notevolmente i requisiti di manipolazione e stoccaggio, ampliando le opzioni di bonifica e riuso del materiale [3].

3.2 Impatto ambientale

Lo smaltimento del red mud e la sua gestione sono le principali preoccupazioni di ogni industria di allumina soprattutto a causa delle quantità generate e della sua causticità. Qualsiasi piano di gestione del red mud non dovrebbe includere solo tecniche di smaltimento ma anche ridurre al minimo il consumo di soda finale e dovrebbe anche contenere un piano di bonifica delle aree di stoccaggio. A causa dell'elevato pH e della natura caustica il red mud rappresenta un problema ecologico ed economico in tutto il mondo ed è classificato dalla Convenzione di Basilea come "rifiuto pericoloso" [9], limitandone il trasporto per lo stoccaggio, lo smaltimento, o le opzioni di trattamento e riuso.

In questi ultimi anni, con la diffusione di tecniche quali dry stacking e soprattutto dry cake disposal, si è ridotto notevolmente il rischio legato allo smaltimento. Nonostante ciò, rimane alta la minaccia per gli esseri umani o per l'ambiente di venire a contatto con il red mud. È il caso dell'impianto di Euroallumina di Portovesme (Sardegna) dove si trova un bacino di 20.000 metri cubi di red mud. Per quanto il sito di stoccaggio sia sicuro, i problemi sono dovuti al vento che trasporta la polvere rossa sugli insediamenti vicini. È stato riscontrato che il contatto con red mud caustico provoca irritazione alla pelle, agli occhi e alle vie respiratorie. Altro pericolo legato allo stoccaggio è il percolato caustico che può infiltrarsi nel suolo.

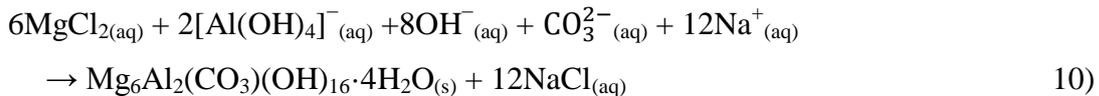
Per superare le restrizioni stabilite dalla Convenzione di Basilea è necessaria qualche forma di neutralizzazione. Attualmente ci sono tre metodi di neutralizzazione che hanno il maggiore potenziale per fornire un prodotto ecologicamente sostenibile e includono

neutralizzazione con acqua di mare, neutralizzazione Basecon™ (tecnologia sviluppata e brevettata dalla Virotec International Ltd, Australia) e neutralizzazione con CO₂.

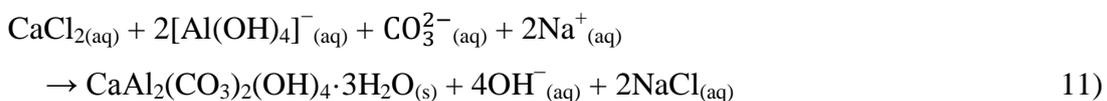
La neutralizzazione con acqua di mare comporta l'aggiunta di acqua di mare (fino a 20 volte il volume del fango) per far precipitare gli idrossidi e i carbonati solubili come idrossidi insolubili (Mg₃(OH)₆), carbonati (CaCO₃ e MgCO₃) e idrossi-carbonati (Mg₆Al₂(CO₃)(OH)₁₆·4H₂O, CaAl₂(CO₃)(OH)₄·3H₂O); l'acqua di mare residua viene quindi scaricata di nuovo in mare dopo l'uso. Questa neutralizzazione abbassa il pH e l'alcalinità e il fango residuo può essere stoccato in modo più sicuro o riusato in varie applicazioni.

Il red mud neutralizzato con la procedura Basecon™ è il Bauxsol™ ed è classificato in molti paesi come prodotto non pericoloso per l'ambiente ed interessante per le sue capacità di neutralizzare (ricondere a neutralità reflui acidi, suoli e sedimenti) e di intrappolare ed immobilizzare elevate quantità di elementi metallici. Questo metodo è simile alla neutralizzazione con acqua di mare, ma usa una soluzione ricca in Ca e Mg 20 volte superiore rispetto l'acqua di mare. In entrambi i metodi ciò che avviene è la precipitazione di idrotalcite e para-alluminoidrocalcite (reazioni 10 e 11), oltre ad altre reazioni possibili (12 e 13):

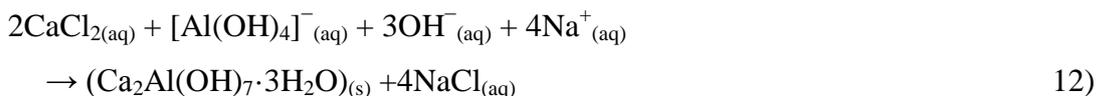
Idrotalcite



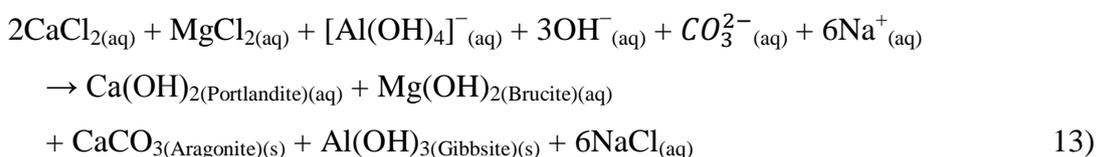
Para-alluminoidrocalcite



Idrocalumite



Gibbsite, Aragonite, Portlandite e Brucite



La neutralizzazione con CO₂ sfrutta la reazione della CO₂ con OH⁻ per formare bicarbonato e la reversibilità delle reazioni tra l'idrossido, carbonato e bicarbonato (reazioni 14-16). L'OH⁻, componente del red mud, può quindi essere convertito a carbonato e bicarbonato, abbassando il pH della soluzione sotto 8,5. Il carattere innovativo di questo processo è nel sequestro di CO₂ per ridurre così le emissioni atmosferiche e industriali di anidride carbonica [10].



Oltre a queste tecnologie, sono in corso ricerche per effettuare neutralizzazione microbica. Studi hanno dimostrato che il pH potrebbe essere abbassato da 13 a 6÷7 a condizione che le colture batteriche ricevano adeguati nutrienti. Gli esatti meccanismi delle reazioni coinvolte nel processo di neutralizzazione non sono state ancora comprese, però si è assunto essere una combinazione di acidi organici rilasciati dai microrganismi e di diffusione dei gas respiratori nella soluzione [2].

3.3 Tecnologie di recupero

Ci sono numerose possibili applicazioni che sono state studiate e sviluppate nel corso degli ultimi 50 anni, coprendo un ampio spettro di possibili impieghi, da applicazioni di basso volume come catalizzatori industriali fino all'uso di grandi volumi nell'edilizia e costruzioni. Tuttavia, nonostante i notevoli brevetti e l'ampia letteratura sul possibile uso del red mud, non si trova ad oggi alcuna prova sull'utilizzo del residuo in quantità significativa [11].

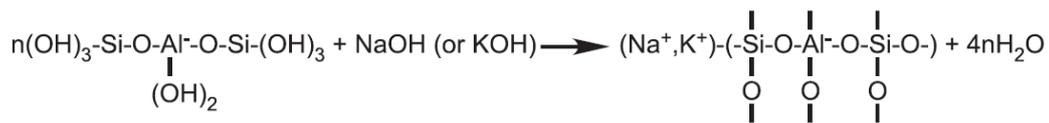
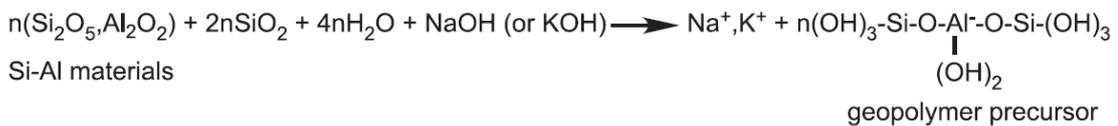
Un'applicazione che potrebbe utilizzare gran quantità di residuo è come materiale da costruzione. L'uso del red mud come additivo nel cemento Portland è stato oggetto di numerosi studi. Ferro e allumina, contenuti nel red mud, possono essere vantaggiosi per la sedimentazione e resistenza alla compressione del cemento. Recenti studi di

Tsakiridis et al. (2004) e di Vangelatos et al. (2009) hanno esaminato la possibilità di utilizzare il residuo come additivo nel cemento Portland nell'industria cementizia greca [12] [13]. Obiettivo del progetto, finanziato dal governo greco, è stato quello di usare il residuo come materiale da costruzione come parte di un programma per attenuare lo smaltimento in mare da parte dell'impianto Aluminium de Grece. Uno studio su impianto pilota ha dimostrato che può essere preparato cemento Portland con accettabili proprietà contenente fino al 5% di residuo, che se applicato alla produzione del cemento in Grecia consumerebbe tutto il residuo prodotto nell'impianto greco. Altra possibile applicazione per il residuo è la preparazione di aggregati a basso peso. Tali aggregati sono sempre più richiesti per la produzione di calcestruzzo a basso peso soprattutto nella costruzione di alti edifici, in particolare nelle zone ad alto rischio sismico. Sono buoni isolanti (calore e suono) e sono resistenti al fuoco [14]. Sono preparati dalla calcinazione di materie prime che contengono acqua legante o carbonati, che possono essere calcinati per formare granuli porosi con basso peso specifico e superfici esterne impermeabili. A tale scopo può essere impiegato il red mud come materia prima poiché esso contiene minerali idrossidi adatti e carbonati. Inoltre il red mud può essere usato nella preparazione di sabbia. Questa è stata miscelata con ceneri, polveri da alto forno e cemento per produrre materiale pozzolanico adatto per la costruzione di strade in Australia [15]. Solo la costruzione di strade potrebbe consumare una gran quantità di residuo; ad esempio la recente costruzione dell'autostrada Perth-Bunbury (70,5 km a doppia carreggiata) ha richiesto 12 milioni di tonnellate di sabbia [16]. Il tasso di produzione totale di red mud da parte delle tre raffinerie dell'Alcoa nel Western Australia nel 2008 è stato circa di 17,6 milioni di tonnellate [17], così che la quantità di sabbia prodotta è stata circa 8,5 milioni di tonnellate. Di questa il 25% è stata usata nella costruzione di aree di stoccaggio per lo stesso red mud e la restante parte nella costruzione di strade. In questo modo si è ridotta la necessità di estrarre sabbia naturale per l'edilizia [18]. Tra tutte le possibili applicazioni del residuo della bauxite, l'impiego di sabbia rossa grossolana nell'edilizia è tecnicamente molto semplice ed un'attenta sinergia industriale nelle applicazioni del cemento, aggregati e sabbia potrebbe essere un mezzo nell'uso di grandi volumi di red mud.

Il red mud contiene inoltre minerali contenenti alluminio e silicio e soda che potrebbero essere usati nella formazione dei geopolimeri [19].

La geopolimerizzazione è una tecnologia emergente adatta all'uso di sottoprodotti industriali quali ceneri, scorie o polveri da alto forno. I geopolimeri hanno una serie di

vantaggi rispetto il calcestruzzo basato sul cemento Portland, in particolare una diminuzione dell'80% di emissioni di CO₂. Sono preparati dalla poli-condensazione di precursori di silice e allumina. La chiave è la dissoluzione della silice e dell'allumina in ambiente alcalino, seguita da precipitazione per formare un polimero solido amorfo. Di seguito il meccanismo generale per la formazione del geopolimero:



Ulteriore soda potrebbe essere necessaria per raggiungere la dissoluzione necessaria, a seconda della concentrazione iniziale, tempo della dissoluzione e altri parametri richiesti per ottimizzare l'intero processo. La geopolimerizzazione ha il potenziale di diventare un'applicazione con alto impiego di residuo e di avere importanti benefici nella fornitura di materiali a basso costo e a basso consumo energetico per l'industria delle costruzioni, oltre a produrre un materiale con migliori proprietà meccaniche, alta resistenza ad ambienti aggressivi e alte temperature rispetto al cemento Portland [20].

Altra applicazione del red mud ampiamente studiata è in catalisi, poiché il residuo contiene Fe₂O₃ e anche TiO₂ e alta area superficiale, ma anche perché esso è visto come fonte disponibile e a basso costo di materia prima con una fine distribuzione granulometrica. Sono state esaminate applicazioni catalitiche per l'idrogenazione, idrodechlorazione, pulizia di gas esausti ed altre aree. Tuttavia le prestazioni del residuo non modificato sono più basse comparate ai puri ossidi di ferro o ai catalizzatori commerciali. La maggior parte delle applicazioni richiedono trattamenti preventivi, o attivazione, del residuo per aumentare l'efficienza catalitica. È necessario così ridurre le dimensioni, effettuare trattamenti termici (di solito a 400°C per convertire l'ematite in magnetite) e aggiungere acido per disciogliere il ferro e altri minerali per farli poi precipitare in una forma più attiva. Rimozione di Ca e Na è desiderabile, perché il sodio in particolare promuove la sinterizzazione e la corrispondente perdita di area superficiale specifica ad elevata temperatura. L'idrogenazione del carbone potrebbe

essere l'eccezione, risultata efficace senza particolari trattamenti iniziali diversi dall'essiccazione e polverizzazione. Anche se le applicazioni sono adatte e disponibili, è improbabile che questo settore possa consumare sufficiente residuo tale da raggiungere un impatto misurabile sul red mud prodotto. Inoltre anche il catalizzatore esausto dovrà essere smaltito e potrebbe anche essere più tossico del residuo originale. Tale campo non potrà essere quindi una priorità rispetto all'obiettivo di ridurre la quantità di red mud stoccato nel mondo.

L'applicazione del red mud nella bonifica ambientale è stata maggiormente focalizzata sulla capacità di sequestrare i metalli. Ciò si deve all'alta alcalinità, che favorisce l'idrolisi e la precipitazione dei metalli come idrossidi e carbonati, e alle alte concentrazioni di ossidi di ferro, alluminio e titanio, che forniscono i siti di superficie per le reazioni di assorbimento dei metalli. Inoltre, già nel 1970, sono comparsi i primi brevetti sulla rimozione di SO₂ da una corrente gassosa facendola gorgogliare attraverso una sospensione di red mud. Nella sospensione alcalina, SO₂ rapidamente consuma 2OH⁻ per rilasciare SO₃²⁻ e H₂O:



Questo processo è oggi noto nell'industria come processo Sumitomo ed è usato nelle raffinerie, tra le quali quella di Euroallumina a Portoscuso (Sardegna), per ridurre le emissioni di SO₂ [9]. Tra gli effetti positivi collaterali nell'uso del red mud vi è la riduzione del pH e la riduzione della capacità tamponante del red mud.

Finora si è inteso il red mud come una miscela di minerali che possono essere modificati per perseguire uno specifico obiettivo; oltre a questo si potrebbe avere anche una visione più "metallurgica", dove il red mud viene visto come una miscela di ossidi ed altri composti che potrebbero essere separati per la produzione dei metalli corrispondenti. I metalli prevalenti sono ferro, alluminio, titanio e sodio. Concettualmente è difficile vedere come il residuo, contenente fino al 40% di Fe₂O₃ in

combinazione con alluminio, silicio, soda e altri elementi e con un contenuto di umidità che può arrivare al 30%, possa competere con puri minerali di ferro, contenenti più del 99% di Fe_2O_3 e meno del 5% di umidità. Ad oggi nessun processo su larga scala per l'estrazione dei metalli dal red mud è stato implementato; l'obiettivo chiave per recuperare i metalli sarebbe massimizzare simultaneamente il valore creato e minimizzare il residuo solido prodotto [11].

4 Filtropressa

L'uso della filtropressa, quale dispositivo di separazione meccanica, trova posto in svariati settori di applicazione: dai settori minerari e metallurgici al settore cave, dalla depurazione civile al settore alimentare, comprendendo anche il trattamento dei fanghi provenienti dai processi di produzione di ceramica, vetro e cristallo ed inserendosi nei numerosi processi del settore chimico e farmaceutico (chimica fine, chimica di base, fertilizzanti, fibre sintetiche, gas tecnici e speciali, pigmenti e coloranti, materie plastiche e resine sintetiche, vernici, inchiostri e adesivi, profumi, cosmesi, saponi grassi e oli, petrolchimico, cementi e leganti, trattamento superfici, recupero piombo da batterie, vaccini, antibiotici). Il vasto campo di applicazione delle filtropresse può essere attribuita al fatto che sono macchine molto flessibili in grado di consentire sia un adeguamento alle variazioni delle capacità produttive che della concentrazione di sostanze solide. Questa grande flessibilità è ottenibile perché, in fase di progettazione, è possibile variare in modo significativo sia la dimensione che il numero delle piastre che formano il filtro.

La filtropressa è una macchina mediante la quale è possibile ottenere la disidratazione di un sistema solido-liquido (fango o torbida) tramite un processo discontinuo che consiste, sostanzialmente, nella riduzione volumetrica del fango mediante la separazione di parte della fase liquida.

In figura 6 è riportato lo schema base di una filtropressa.

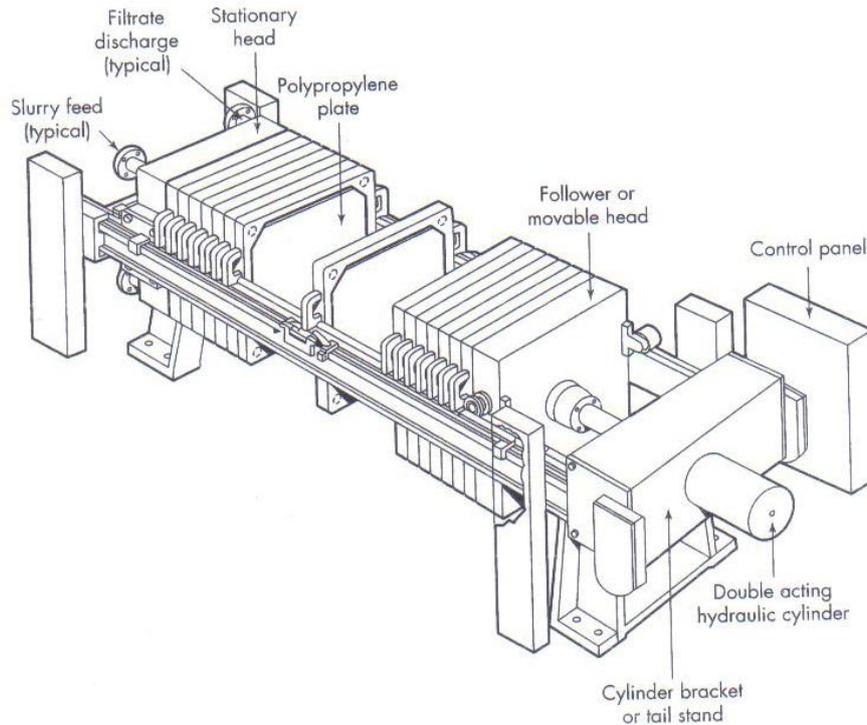


Figura 6 – Schema base di una filtropressa

Come si può osservare, sono presenti una serie di piastre incastrate, e verticali, che sono giustapposte e tenute saldamente insieme da una testata mobile azionata da uno o più martinetti idraulici posizionati ad una estremità della matrice. La spinta sviluppata dalla testata mobile e dalle piastre è contenuta da una testata fissa posizionata dall'altro lato. A cavallo delle piastre vengono montate le tele, che costituiscono il mezzo filtrante; questa disposizione forma una serie di camere chiuse in cui avviene la filtrazione.

Il processo di filtropressatura avviene in maniera discontinua e in cicli continui che si costituiscono delle seguenti fasi:

- Chiusura del filtro: la testata mobile viene spostata per chiudere il pacco piastre, ed i martinetti vengono messi in pressione;
- Alimentazione del fango: il fango viene pompato all'interno delle camere attraverso il tubo di alimentazione (indicato nello schema come "Slurry feed"). Ognuna delle piastre è equipaggiata con un foro in modo da formare un condotto di alimentazione che permetta al fango di raggiungere tutte le camere. La prima fase è quella di riempimento delle camere, e la fase liquida inizia a drenare attraverso le tele e viene scaricata attraverso una serie di fori praticati ai vertici

delle piastre, venendo inviato alla tubazione di scarico del filtrato (indicato nello schema come “filtrate discharge”).

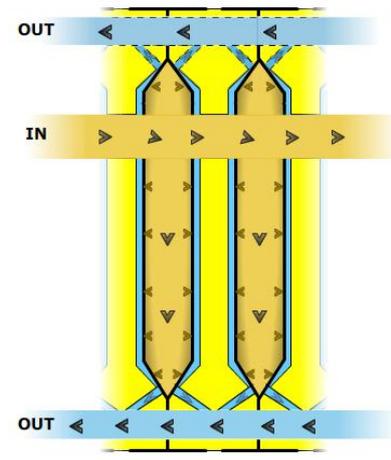


Figura 7 – Piastre concamerate; fase di alimentazione (in marrone è rappresentata la torbida ed in blu il filtrato)

Dopo questo transitorio iniziale si ha la fase di formazione del pannello di solido, che verrà scaricato al termine della filtrazione e costituisce il fango disidratato. La formazione del pannello inizia sulla superficie delle tele e costituisce il mezzo filtrante vero e proprio, che controlla la velocità e l'andamento del processo (in questo senso si parla di “cake filtration”). Il suo spessore tende a crescere nel tempo e quindi deve essere rimosso quando è completamente formato. La forza motrice, necessaria alla filtrazione, è rappresentata dalla differenza di pressione fra monte e valle del setto filtrante. Nel corso della filtrazione lo spessore del pannello aumenta e conseguentemente si avrà un aumento della pressione fino ad un valore massimo che solitamente, per questo tipo di macchine, è compreso tra 10 e 15 bar. Dopo aver raggiunto la pressione massima, essa viene mantenuta e l'alimentazione continuata fino a completa formazione del pannello. Un parametro che può essere utilizzato per determinare la fine di questa fase è la portata del fango in ingresso (o del filtrato in uscita), interrompendo l'alimentazione quando essa scende al di sotto di un valore limite;

- Apertura del filtro e distaffaggio: al termine dell'alimentazione la testata mobile si allontana dal pacco piastre ed a questo punto ha inizio la fase di distaffaggio, durante la quale le piastre vengono spostate per far cadere il pannello. Il distaffaggio può avvenire in modi diversi: sia semplicemente per spostamento

manuale, sia mediante l'utilizzo di carrelli meccanici automatici, sia mediante l'apertura automatica e simultanea di tutte le piastre. Il pannello può cadere in automatico quando le piastre sono aperte, tuttavia a volte è appiccicoso e tende a rimanere attaccato alla tela: in questi casi è necessario l'intervento manuale di un operatore che aiuti il distacco dalla tela.

Dopo il completamento del ciclo il filtro si richiude ed è pronto per ricominciare un altro.

Accanto a questa tipologia di filtri (detti a camere concamerate o fisse) esiste un'altra tecnologia: filtropressatura a membrana o a volume variabile, che può presentare diversi vantaggi. In queste macchine la camera di filtrazione è formata dall'accoppiamento di una mezza camera fissa e una mezza camera a membrana (pacco misto) oppure da due mezze camere a membrana (pacco "full membrane").

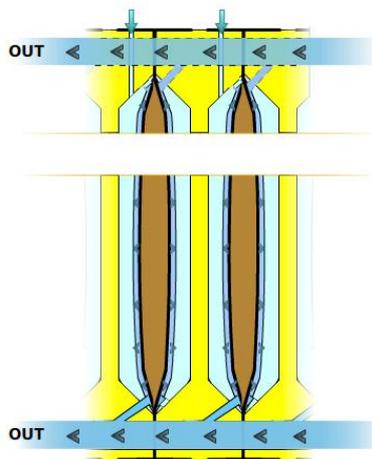


Figura 8 – Piastre full membrane; fase di spremitura (le frecce blu superiori rappresentano il fluido di dilatazione delle membrane che spremono il pannello già formato)

Il principio di funzionamento è identico alla filtropressa a piastre concamerate; in questo caso però l'alimentazione viene effettuata a pressione più bassa (tipicamente 7 bar) e viene interrotta prima della completa formazione del pannello, che viene compattato solo in un secondo stadio grazie alla pressione meccanica esercitata dalla spremitura ottenuta con l'ausilio delle membrane.

Le membrane consistono in polimeri elastici (polimeri termoplastici come polipropilene, o elastomeri come nitrile-butadiene rubber -NBR-). Sono caricate con pressione nella direzione inversa alla filtrazione dopo l'effettivo stadio di filtrazione. Come mezzo di compressione può essere usata un liquido o un gas compresso. Può

essere applicata pressione fino a 30 Bar (comunemente viene utilizzata una pressione di 15 bar). Questo tipo di tecnologia può presentare molti vantaggi, primo fra tutti quello di accorciare sensibilmente il tempo d'alimentazione nel caso di fanghi che presentano filtrabilità scarsa, aumentando anche il grado di secco raggiungibile. Va inoltre considerata una migliore possibilità di adattamento in caso di fluttuazione delle caratteristiche del prodotto alimentato.

Accanto a ciò che è stato sopra descritto possono esserci altre fasi nel processo di filtropressatura, in particolare:

- Soffiaggio del pannello: al termine dell'alimentazione, prima del scarico del pannello, viene insufflata aria compressa attraverso di esso. In questo modo è possibile abbattere ulteriormente il tenore di umidità nel pannello, aiutando inoltre il distacco dello stesso dalla tela e prevenendo fenomeni di tixotropicità dello stesso. E' un processo che si presenta particolarmente vantaggioso, quindi, tutte le volte in cui è necessario ottenere pannelli con un basso grado di umidità residua;
- Lavaggio del pannello: questa fase viene effettuata dopo l'alimentazione, quando la fase liquida è costituita da soluzioni contenenti sali ed è quindi richiesto di abbattere il più possibile in contenuto di essi nel pannello. Prima di scaricare il pannello viene quindi fatto passare il liquido di lavaggio attraverso di esso, ed al termine di questo passaggio il pannello viene scaricato. A seconda dei composti che vanno eliminati è possibile usare acqua, soluzioni acide o basiche oppure solventi organici.

Entrambi questi processi vengono comunemente utilizzati con la tecnologia a membrana, per garantire un'efficienza omogenea e prevenire la formazione di vie preferenziali attraverso le quali potrebbe passare in un caso l'aria e nell'altro il liquido di lavaggio, riducendo l'efficacia del processo.

PARTE SPERIMENTALE

Il lavoro di tesi ha avuto l'obiettivo di analizzare due tipologie di Red Mud, provenienti da due diversi impianti di estrazione di allumina; un impianto è quello di Ajka (Ungheria) ed il campione associato è denominato MAL, mentre l'altro campione deriva da un impianto jamaicano ed è classificato come West Indies. È stata quindi eseguita un'analisi chimico-fisica per caratterizzare le fasi solide e liquide dei campioni e si è analizzato sperimentalmente il processo di disidratazione mediante filtropressatura, in modo da valutare la tipologia migliore di filtro capace di minimizzare il rischio legato al dry cake disposal. Questa parte di lavoro è stata svolta presso il laboratorio R&D della DIEMME Filtration S.r.l. di Lugo (RA). In aggiunta a questa parte, si è analizzata l'alcalinità, presente nella fase solida, presso il Centro Interdipartimentale di Ricerca Industriale Energia e Ambiente – (CIRI Energia e Ambiente) a Rimini. La quantità di acido che il residuo è in grado di consumare è espressa dalla capacità di neutralizzazione acida (ANC) che indica la quantità di acido richiesto per raggiungere uno specifico pH.

Caratterizzazione chimico-fisica

La caratterizzazione del campione è un'operazione necessaria nell'analisi della filtrabilità di un fango e di conseguenza al fine di dimensionare una filtropressa. La caratterizzazione di base sui fanghi si è svolta determinando i seguenti parametri fisici:

- Peso Specifico: è stato calcolato pesando un volume noto di fango.
- Concentrazione dei Soli Sospesi (SS): è stata determinata filtrando su buchner un volume noto di fango, lavando il solido per eliminare i sali ed essiccando lo stesso in stufa a 105 °C per 12 ore.
- Concentrazione dei Solidi Disciolti (SD): è stata determinata come perdita di peso a 180 °C per 12 ore di un'aliquota di surnatante della torbida; tramite questo metodo si determina la quantità delle sostanze disciolte nella fase liquida del campione.
- Il valore del Loss On Ignition (LOI), ovvero perdita per incenerimento. I materiali volatili, di solito, consistono di acqua di idratazione e diossido di carbonio dai carbonati. Si determina come perdita di peso a 1000 °C per 12 ore del residuo secco di un'aliquota nota di SS.

- Il Capillary Suction Time (CST) è un metodo rapido e affidabile per valutare, in prima approssimazione, la filtrabilità di una sospensione. L'apparato consiste di carta da filtro posizionata su un telaio contenente in due canalizzazioni due elettrodi posti a distanza standard l'uno dall'altro. Sopra la carta da filtro va posizionato un cilindro di diametro noto nel quale viene introdotta la torbida. L'assorbimento della fase liquida e la gravità innescano la sedimentazione della fase solida costituente la sospensione. Il tasso al quale l'acqua permea attraverso la carta da filtro varia a seconda delle caratteristiche della torbida e della filtrabilità del pannello formato sulla carta da filtro. Il valore del CST è il tempo necessario al fronte d'acqua per passare tra i due elettrodi. Nel nostro caso si è adoperato un cilindro avente un diametro di 18 mm, da cui deriva la sigla CST₁₈ [21].



Figura 11 – Apparecchiatura per la misura del CST

Inoltre sono state effettuate tre analisi per caratterizzare la fase solida del sistema; si tratta dell'analisi granulometrica delle particelle in sospensione, della determinazione della composizione elementare tramite XRF e l'analisi dei solidi cristallini tramite XRD (quest'ultima analisi è stata eseguita dal Dott. Gazzano al Dipartimento Ciamician dell'Università di Bologna).

- L'analisi granulometrica della sospensione è di fondamentale importanza, poiché dalla conoscenza della distribuzione particellare dipende la scelta delle tele filtranti da adottare nelle filtropresse ed anche opportuni condizionamenti della torbida da filtrare. La misurazione è stata effettuata con un granulometro laser (Malvern, Mastersizer Micro), che sfrutta la diffrazione di un'onda

elettromagnetica monocromatica sul contorno delle particelle in sospensione. Quando un raggio collimato di luce monocromatica interagisce con una particella, questo viene diffratto ad un angolo la cui ampiezza è proporzionale alla dimensione della particella stessa: più piccola è la particella, più ampio sarà l'angolo di diffrazione. L'analisi è stata eseguita sui fanghi tal quali.

- L'individuazione degli elementi chimici costituenti il campione è stata effettuata tramite spettroscopia XRF (X-Ray Fluorescence) con uno spettrometro Rigaku Supermini. Tale tecnica spettrofotometrica sfrutta un fascio di raggi X, prodotto dallo strumento, per indurre fluorescenza come conseguenza della ionizzazione di un atomo che, tornando alla sua configurazione stabile, emette fotoni X caratteristici, rivelati ed analizzati da un apposito rivelatore. Le energie di transizione dei fotoni emessi sono caratteristiche per ogni elemento della tavola periodica e dunque rappresentano l'informazione analitica per individuare la composizione del campione, mentre l'intensità dell'emissione è utilizzata per quantificarne l'ammontare. È stato possibile quindi effettuare un'analisi semi-quantitativa degli elementi presenti, aventi peso atomico tra il fluoro e uranio (compresi). La tecnica è non distruttiva, non necessita di pretrattamenti, è estremamente veloce ed è multi elemento. È stata effettuata su un campione di fango essiccato a 105°C, poi polverizzato e pressato con pressa a 40 tonnellate in modo da ottenere una pastiglia.
- La diffrazione dei raggi X da polveri permette l'analisi qualitativa e quantitativa delle fasi cristalline presenti nel campione attraverso l'individuazione dei loro parametri cristallografici. La diffrazione è un fenomeno combinato di scattering e di interferenza; la radiazione viene diffratta solo in particolari direzioni nello spazio che dipendono dal reticolo cristallino. Effettuata l'analisi è possibile individuare la fase cristallina tramite una vasta libreria.

Prove di filtrazione

Le prove di filtrazione sono state eseguite sull'impianto pilota, mostrato di seguito, che simula il comportamento di una filtropressa.



Figura 11 – *Impianto pilota*

Con il numero (1) sono indicati i due serbatoi, provvisti di agitatori (2), in cui vengono posti, rispettivamente, il campione da testare e l'eventuale liquido di lavaggio del pannello. Il fango è immesso nella camera di filtrazione (3) tramite un collettore (4) collegato ai due serbatoi. L'impianto simula il comportamento di una singola camera di filtrazione. In basso sono presenti i telai (5) per poter simulare tutti i possibili spessori di camera che vengono inseriti nel collettore. La camera di filtrazione si completa poi con le due testate (6), sulle quali si vanno a posizionare le tele filtranti. La pressione necessaria alla filtrazione viene data da aria compressa, tramite un compressore, immessa nei serbatoi dall'alto tramite apposite valvole (7), al fine di simulare la curva caratteristica della pompa di una filtropressa che immette il fango nel collettore di alimentazione, mediante un regolatore di pressione manuale. Il filtrato viene raccolto su una bilancia collegata ad un elaboratore dati. Conoscendo il peso specifico del filtrato e la superficie filtrante, un software appositamente elaborato converte il peso del filtrato nel valore di portata di alimentazione istante per istante, generando la curva di filtrazione.

L'impianto pilota sopra descritto è stato utilizzato nel corso del presente lavoro per simulare le soluzioni processistiche offerte dalla filtropressa al fine di determinare le

performance ottenibili nei vari casi valutando la miglior soluzione nell'ottica dello smaltimento del red mud mediante dry cake disposal.

Nel corso dei test di filtrazione sono stati monitorati e misurati i principali parametri processistici necessari per il dimensionamento della macchina industriale. Alla fine di ogni filtrazione si è proceduto alla caratterizzazione del pannello formato, determinandone il peso specifico ed il tenore di secco, determinato per perdita di peso a 105 °C per 12 h.

Alcalinità

Sono state eseguite tre diverse prove per determinare l'ANC:

- ANC fast 4 h: è stato risospeso il red mud proveniente dalle prove di filtrazione con rapporto S/L pari a 1:5 in acqua bidistillata e tenuto in agitazione per 4 ore. Una volta separata la fase solida da quella liquida tramite centrifugazione, si è proceduto a titolare l'eluato per determinare l'ANC;
- ANC con metodologia UNI 10802: il red mud è stato risospeso in rapporto S/L pari a 1:5 in acqua bidistillata e tenuto in agitazione per 24 ore. Separate le fasi, si è proceduto come sopra;
- ANC con titolatore automatico in continuo (ANC 24 h aut): il red mud è stato risospeso in rapporto S/L pari a 1:10. È stata poi eseguita una titolazione automatica in continuo per 24 ore, con la sospensione tenuta in agitazione, settando il pH ad un valore di set point. Il sistema in continuo non misura l'alcalinità rilasciata in acqua, ma quella che effettivamente è portata dal campione; in questo modo si è valutata la reale capacità tamponante del residuo.

Si è scelto di valutare l'ANC con tre prove diverse perché: a) non vi sono test ufficiali; b) si è scelto un test veloce (ANC fast 4 h) e uno 24 ore (test 10802) per osservare se il sistema acqua-solido andava velocemente in equilibrio e per determinare l'alcalinità rilasciata; c) si è determinata l'alcalinità totale (ANC 24 h aut) per avere un dato più adatto a valutare un impatto ambientale del residuo.

Infine è stata sperimentata la neutralizzazione del red mud tramite CO₂, tramite l'impianto mostrato di seguito:



Figura 12 – Impianto neutralizzazione con CO_2

Nel fango tal quale (450 mL di sospensione) è stata fatta gorgogliare CO_2 con un flusso di 100 mL/min ad una pressione di 0,31 atm a 25 °C. Dopo 4 ore è stato prelevato il fango e sono state eseguite analisi di ANC per valutare la riduzione di alcalinità residua nella fase solida.

DISCUSSIONE DATI

Caratterizzazione

Si riportano in Tabella 3 i dati relativi alla caratterizzazione dei campioni analizzati:

	MAL	West Indies
<i>PS torbida (g/mL)</i>	1,18	1,21
<i>SS (%)</i>	29,70	23,70
<i>SD (%)</i>	1,40	2,73
<i>LOI (%)</i>	9,7	11
<i>CST₁₈(s)</i>	53,4	187,4
<i>pH</i>	13	13
<i>NaOH (g/L)</i>	10,8	20,0

Tabella 3 – *Dati caratterizzazione*

Di seguito si riportano i risultati relativi alle prove di granulometria:

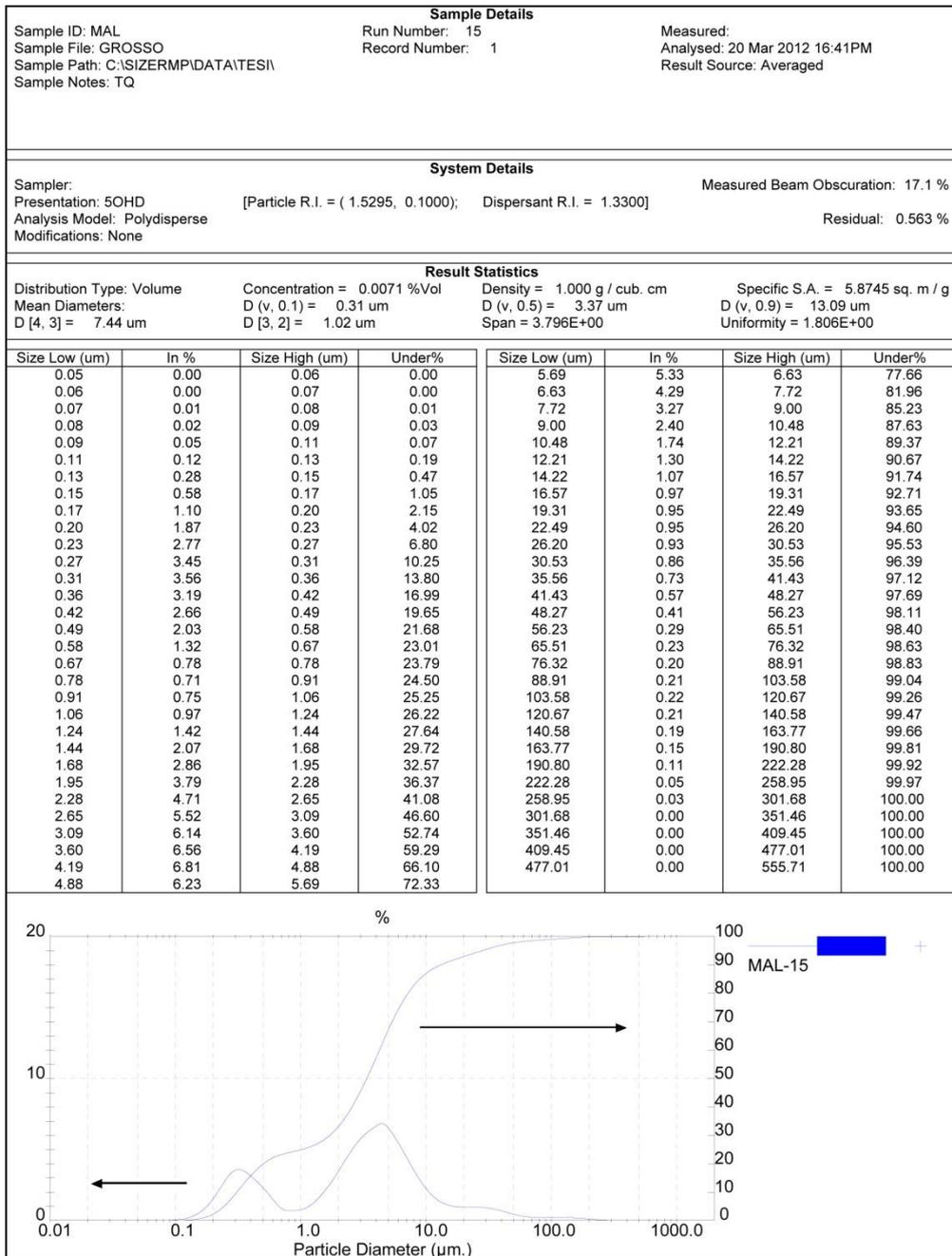


Figura 13 – Risultati analisi granulometrica MAL

Dall'analisi si nota che il fango presenta una distribuzione bimodale e che il 90% delle particelle ha un diametro inferiore ai 13 µm.

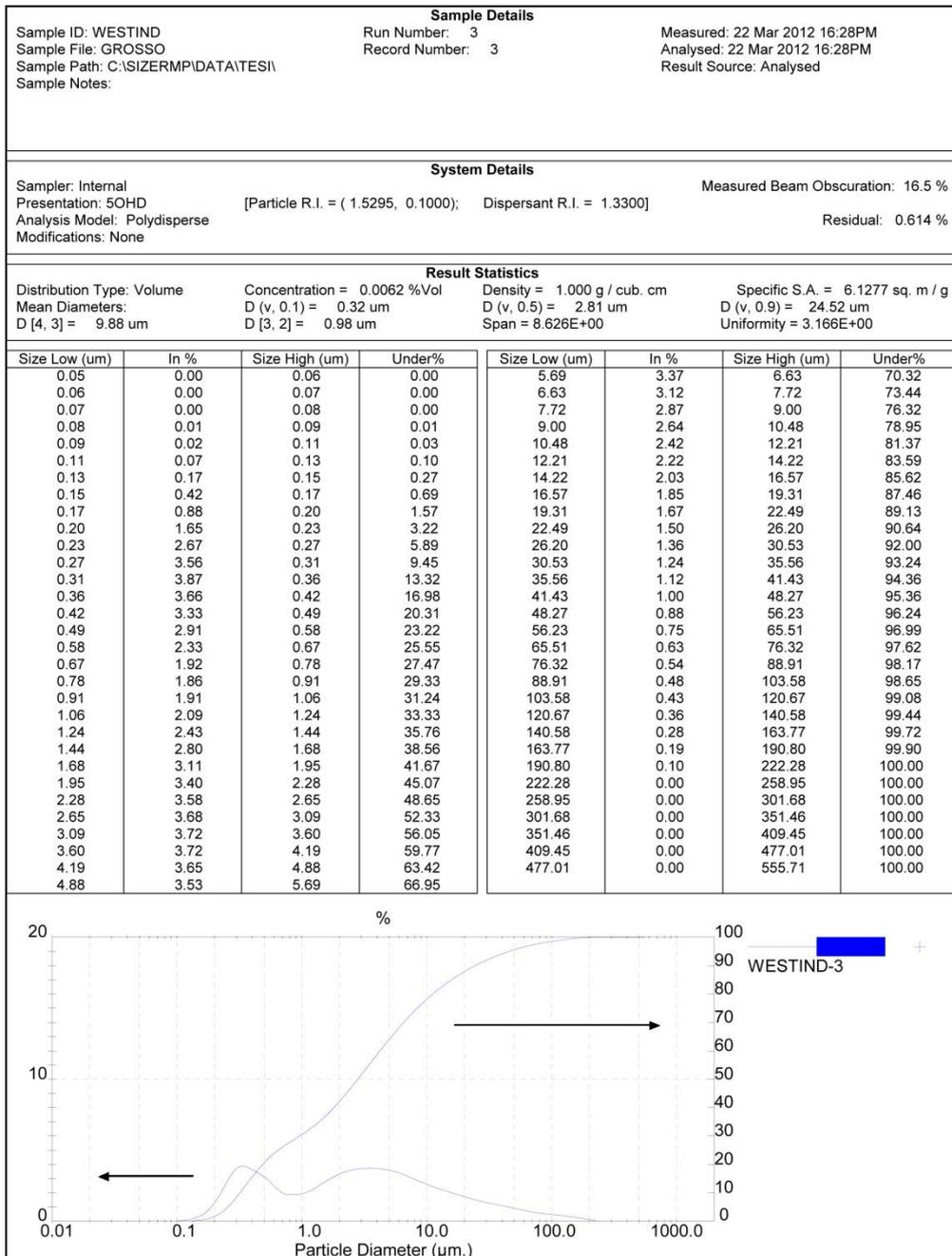


Figura 14 – Risultati analisi granulometrica West Indies

Il campione West Indies presenta anch'esso una distribuzione bimodale ed il 90% delle particelle ha un diametro inferiore a 24 µm.

Questo tipo di andamento è caratteristico per la tipologia di fango analizzato; è sempre presente polidispersione con distribuzione bi- o tri-modale (in alcuni casi infatti può essere presente una fase grossolana).

Di seguito si riportano i risultati relativi dell'analisi XRF:

SQX Calculation Result							
Sample : 002-11-SS				Date analyzed : 2011- 1-10 15:08			
Application : Semiquant Ox+LOI Model : Bulk				Balance :			
				File : 002-11-SS			
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Fe2O3	32.3	mass%	0.08679	Fe-KB1	22.7644	32.1198
2	Al2O3	25.4	mass%	0.04534	Al-KA	38.4456	25.2602
3	SiO2	10.0	mass%	0.04198	Si-KA	10.2584	10.0066
4	CaO	9.87	mass%	0.01656	Ca-KA	38.5386	9.8289
5	LOI	9.70	mass%				9.7000
6	Na2O	6.05	mass%	0.12535	Na-KA	0.7445	6.0278
7	TiO2	4.43	mass%	0.04254	Ti-KA	3.5383	4.4088
8	MgO	0.499	mass%	0.09391	Mg-KA	0.1464	0.4968
9	P2O5	0.372	mass%	0.01256	P -KA	0.4358	0.3703
10	SO3	0.346	mass%	0.00983	S -KA	0.6815	0.3447
11	MnO	0.341	mass%	0.01298	Mn-KA	0.9571	0.3399
12	Cl	0.197	mass%	0.00383	Cl-KA	1.4488	0.1958
13	Cr2O3	0.127	mass%	0.01538	Cr-KA	0.2571	0.1260
14	K2O	0.122	mass%	0.01461	K -KA	0.3710	0.1211
15	ZrO2	0.0970	mass%	0.03297	Zr-KB1	0.4222	0.0966
16	NiO	0.0573	mass%	0.00926	Ni-KA	0.2219	0.0570
17	SrO	0.0573	mass%	0.00646	Sr-KA	1.0333	0.0570
18	As2O3	0.0386	mass%	0.00708	As-KA	0.3506	0.0385
19	CuO	0.0215	mass%	0.00788	Cu-KA	0.1065	0.0214
20	Y2O3	0.0175	mass%	0.00656	Y -KA	0.3333	0.0175

Figura 15 – Risultati analisi XRF MAL

SQX Calculation Result							
Sample : 003-12LAB-Grosso				Date analyzed : 2012- 6- 7 16:30			
Application : Semiquant Ox+LOI Model : Bulk				Balance :			
				File : 003-12LAB-Grosso			
No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Fe2O3	40.6	mass%	0.16185	Fe-KB1	26.9258	36.7373
2	Al2O3	21.8	mass%	0.04605	Al-KA	27.7417	19.7354
3	LOI	11.0	mass%				11.0000
4	Na2O	8.47	mass%	0.16633	Na-KA	0.8906	7.6705
5	SiO2	6.21	mass%	0.03677	Si-KA	5.5773	5.6248
6	TiO2	4.92	mass%	0.20954	Ti-KB1	0.8759	4.4537
7	CaO	3.45	mass%	0.01470	Ca-KA	12.8344	3.1267
8	MnO	0.775	mass%	0.01558	Mn-KA	2.1656	0.7020
9	SO3	0.680	mass%	0.01090	S -KA	1.2115	0.6157
10	P2O5	0.606	mass%	0.01631	P -KA	0.6492	0.5490
11	Cr2O3	0.277	mass%	0.01216	Cr-KA	0.5989	0.2504
12	MgO	0.215	mass%	0.11058	Mg-KA	0.0528	0.1947
13	BaO	0.201	mass%	0.10104	Ba-LB1	0.0647	0.1823
14	Cl	0.198	mass%	0.00379	Cl-KA	1.3146	0.1789
15	ZrO2	0.160	mass%	0.04002	Zr-KB1	0.5623	0.1451
16	NiO	0.114	mass%	0.00995	Ni-KA	0.3632	0.1031
17	Y2O3	0.108	mass%	0.00776	Y -KA	1.6597	0.0977
18	K2O	0.102	mass%	0.01453	K -KA	0.2974	0.0923
19	ZnO	0.0671	mass%	0.00870	Zn-KA	0.3522	0.0608
20	SrO	0.0460	mass%	0.00755	Sr-KA	0.6727	0.0416
21	As2O3	0.0342	mass%	0.00890	As-KA	0.2526	0.0310

Figura 16 – Risultati analisi XRF West Indies

Gli elementi principali che costituiscono il red mud analizzato sono Al, Fe, Si, Ti, Ca e Na. Le composizioni rientrano nei valori tipo di questa tipologia di residui [2]. Il sodio e il calcio, a differenza degli altri elementi, sono imputabili ai residui di soda e calce utilizzati in fase di estrazione dell'allumina.

Prove di filtrazione

Nelle successive Tabelle si riportano i dati relativi alle prove di filtrazione.

Filtrazione camera fissa

	MAL	West Indies
<i>Pressione di alimentazione (atm)</i>	12	13
<i>Tempo di alimentazione (min)</i>	10	63,30
<i>Spessore di camera (mm)</i>	25	25
<i>Volume di camera (L)</i>	0,196	0,196
<i>Superficie filtrante (m²)</i>	0,016	0,016
<i>Tenore di secco pannello (%)</i>	69	66
<i>Alcalinità residua determinata tramite test 10802 (g NaOH/kg ss)</i>	3,36	6,98

Tabella 4 – Dati prove di filtrazione con camera fissa

Già con questi primi dati si può osservare la differenza di comportamento dei due fanghi. Dai tempi di filtrazione (e anche dai valori di CST in Tabella 3) si può osservare che il campione MAL presenta una filtrabilità migliore rispetto a West Indies.

Filtrazione camera a membrana

	MAL	West Indies
<i>Pressione di alimentazione (atm)</i>	7	7
<i>Tempo di alimentazione (min)</i>	5,30	21
<i>Pressione di spremitura (atm)</i>	15	15
<i>Tempo di spremitura (min)</i>	12	10
<i>Volume di camera (L)</i>	0,118	0,118
<i>Superficie filtrante (m²)</i>	0,008	0,008
<i>Spessore di camera (mm)</i>	15	15
<i>Tenore di secco pannello (%)</i>	70	70

Tabella 5 – Dati prove di filtrazione con camera a membrana

Per la filtrazione con camera a membrana, come per la filtrazione a membrana e soffiaggio, non è stata valutata la causticità all'interno del pannello. La membrana e il soffiaggio vengono adottati al fine di aumentare il tenore di secco del pannello. Con

questi campioni, e più in generale con il Red Mud, si ha poca differenza nel valore di secco finale tra prove con camera fissa e prove con camera variabile, e di conseguenza ci si aspetta una minima variazione nei valori di causticità del pannello, espressa come $g NaOH / kg \text{ solido secco}$. Lo stesso discorso vale per la successiva prova di filtrazione eseguita con camera a membrana e soffiaggio.

Filtrazione con camera a membrana e soffiaggio

	MAL	West Indies
<i>Pressione di alimentazione (atm)</i>	7	7
<i>Tempo di alimentazione (min)</i>	6,5	19
<i>Pressione aria di soffiaggio (atm)</i>	4	4,5
<i>Tempo di soffiaggio (min)</i>	10	11
<i>Pressione di spremitura finale (atm)</i>	15	15
<i>Tempo di spremitura finale (min)</i>	11	12
<i>Volume di camera (L)</i>	0,118	0,118
<i>Superficie filtrante (m²)</i>	0,008	0,008
<i>Spessore di camera (mm)</i>	15	15
<i>Tenore di secco pannello (%)</i>	71	71

Tabella 6 – Dati prove di filtrazione con camera a membrana e soffiaggio

*Filtrazione a membrana e lavaggio pannello**MAL*

	Lavaggio con 60 mL	Lavaggio con 100 mL	Lavaggio con 300 mL
<i>Pressione di alimentazione (atm)</i>	7	7	7
<i>Tempo di alimentazione (min)</i>	6	6	10
<i>Tempo lavaggio (min)</i>	12	5	59,30
<i>Pressione di spremitura (atm)</i>	15	15	15
<i>Tempo di spremitura (atm)</i>	15	15	66,12
<i>Spessore camera (mm)</i>	15	15	15
<i>Volume di camera (L)</i>	0,118	0,118	0,118
<i>Superficie filtrante (m²)</i>	0,008	0,008	0,008
<i>Tenore secco pannello (%)</i>	70	70	69
<i>Quantità di acqua (kg/kg ss)</i>	0,50	0,82	2,50
<i>Alcalinità residua determinata tramite test 10802 (g NaOH/kg ss)</i>	3,10	1,70	0,75

Tabella 7 – *Dati prove di filtrazione con camera a membrana e lavaggio MAL*

Dai dati relativi all'alcalinità residua nel pannello della Tabella 7, inerente alle prove di filtrazione con camera variabile e lavaggio del campione MAL, si osserva come all'aumentare del volume di lavaggio si ha diminuzione dell'alcalinità residua. Lo stesso si può dire per il campione West Indies, seppur con andamento differente, come riportato dai dati in Tabella 8.

	Lavaggio con 60 mL	Lavaggio con 100 mL	Lavaggio con 300 mL
Pressione (atm)	6	7	7
Tempo di alimentazione (min)	15	15	22
Tempo lavaggio (min)	5	11	72
Pressione di spremitura (atm)	15	15	15
Tempo di spremitura (atm)	10	7	80
Spessore camera (mm)	15	15	15
Volume di camera (L)	0,118	0,118	0,118
Superficie filtrante (m ²)	0,008	0,008	0,008
Tenore secco pannello (%)	68	67	70
Quantità di acqua (kg/kg ss)	0,69	1,16	2,77
Alcalinità residua determinata tramite test 10802 (g NaOH/kg ss)	8,12	6,40	2,02

Tabella 8 – Dati prove di filtrazione con camera a membrana e lavaggio West Indies

Di seguito si riportano gli andamenti dei lavaggi con acqua effettuati durante la filtrazione con membrana, riportando la quantità di NaOH rimossa dal pannello in funzione della quantità di acqua di lavaggio usata. Nel corso dei lavaggi sono state prelevate ad intervalli regolari aliquote di acque di lavaggio, titolate con acido per determinare l'alcalinità e quindi la quantità di NaOH e conseguentemente valutare l'efficienza del lavaggio.

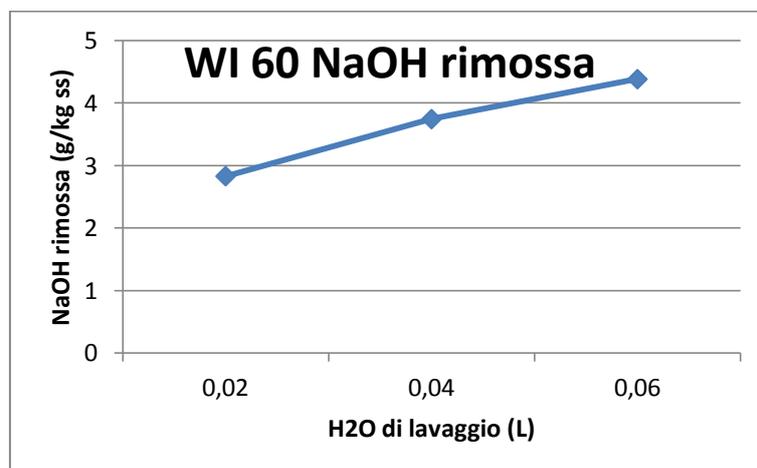


Grafico 1 – NaOH rimossa con lavaggio 60 mL West Indies

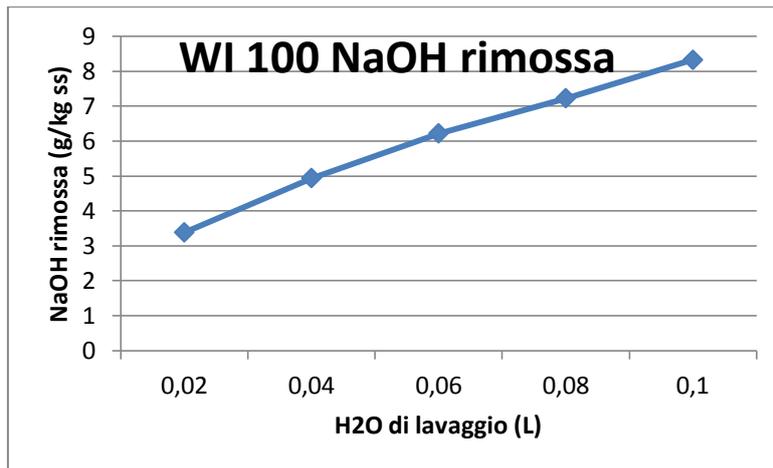


Grafico 2 – NaOH rimossa con lavaggio 100 mL West Indies

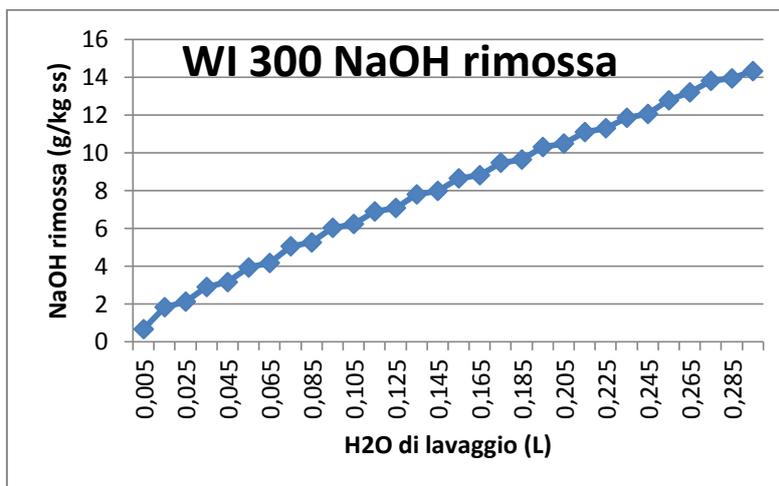


Grafico 3 – NaOH rimossa con lavaggio 300 mL West Indies

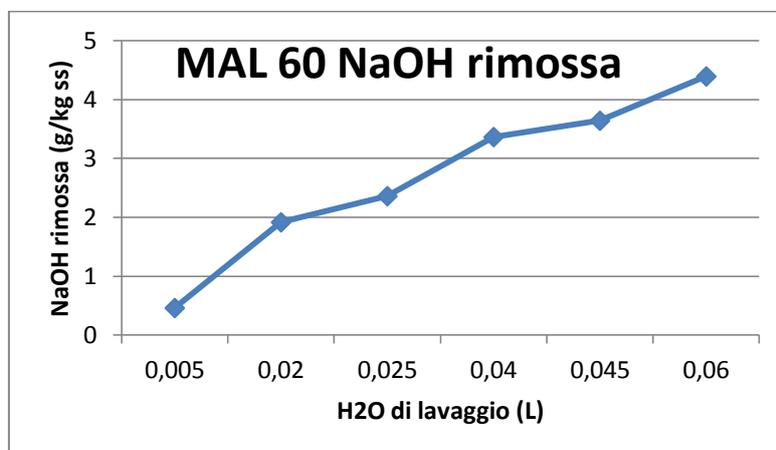


Grafico 4 – NaOH rimossa con lavaggio 60 mL MAL

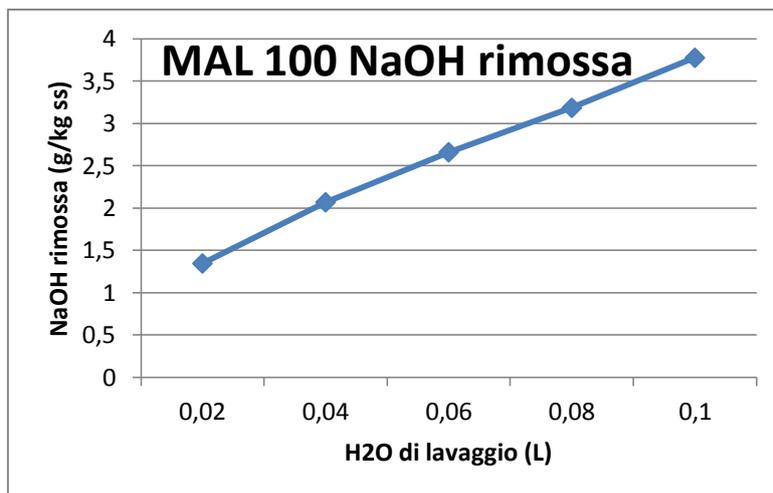


Grafico 5 – NaOH rimossa con lavaggio 100 mL MAL

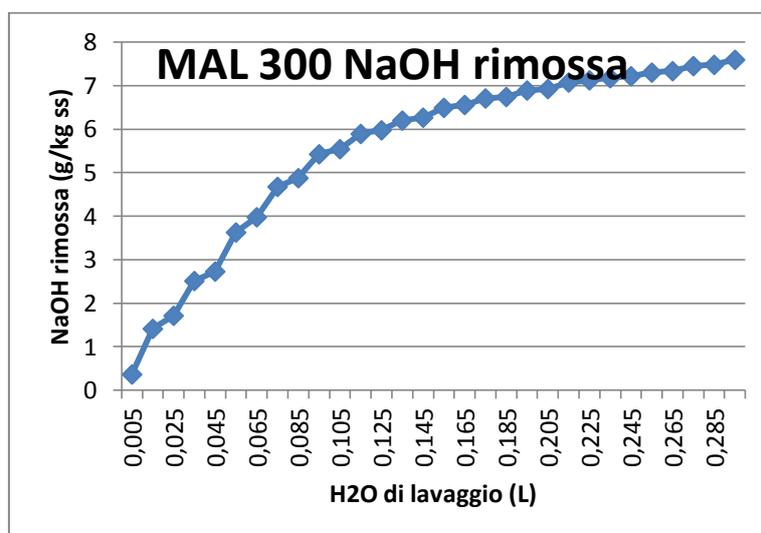


Grafico 6 – NaOH rimossa con lavaggio 300 mL MAL

Dai precedenti Grafici (1-6) si osserva l'andamento dei lavaggi sul campione West Indies. All'aumentare del volume di acqua di lavaggio usato aumenta linearmente la quantità di soda rimossa. Queste differenze tra i diversi volumi seguono un andamento meno regolare per il campione MAL, in questo caso infatti aumentando i volumi di lavaggio non si riscontra un corrispondente aumento della soda rimossa. Infatti oltre ad una certa aliquota di lavaggio, si ha una diminuzione dell'efficienza di rimozione di NaOH.

Alcalinità

Di seguito si riportano i grafici relativi alla determinazione dell'ANC, espresso come mmoli di H^+ necessarie a raggiungere uno specifico pH.

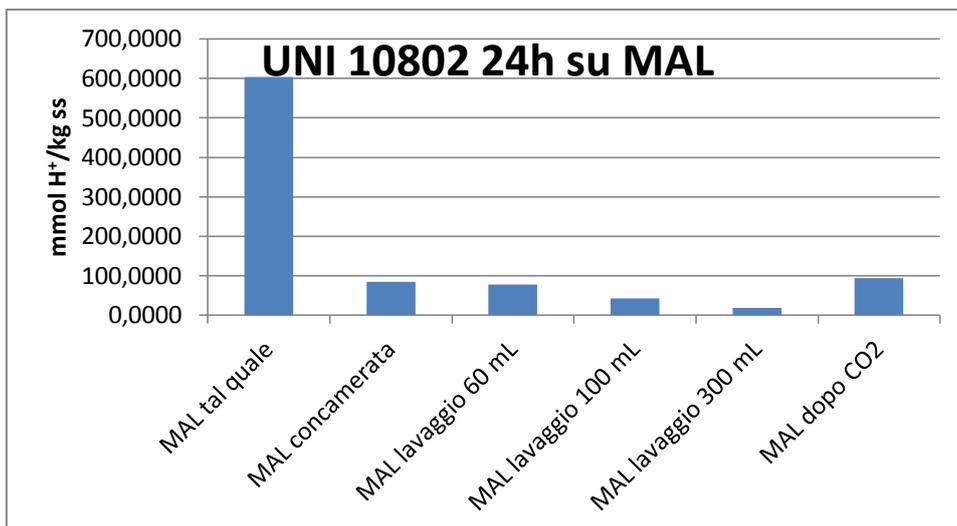


Grafico 7 – ANC determinato con test 10802 MAL

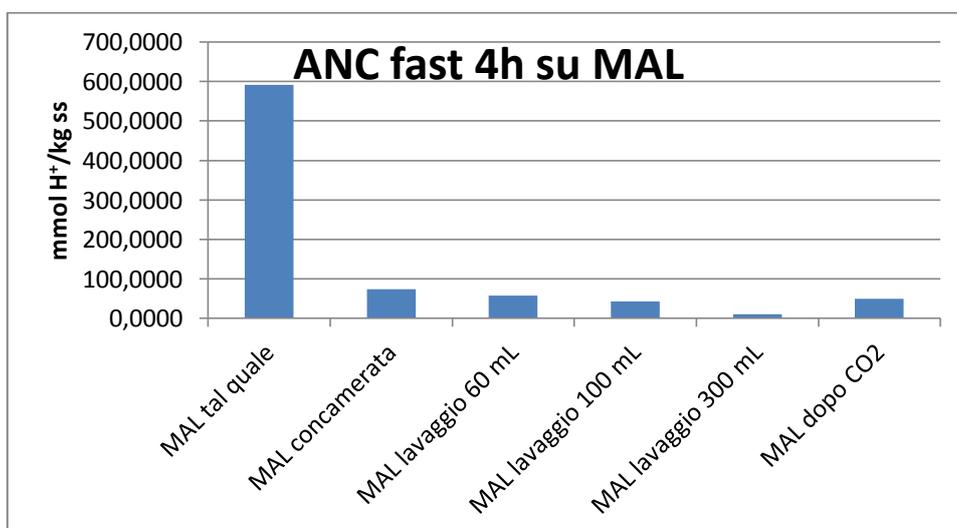


Grafico 8 – ANC determinato con test fast 4 h MAL

Nei Grafici 7 e 8, relativi al campione MAL, si osserva un andamento simile per entrambi i test, veloce e 24 ore: il campione tal quale presenta un elevato valore di ANC e il trattamento con filtropressa, e in particolare il lavaggio del pannello, abbassa tale valore di ANC. Anche la neutralizzazione con CO₂ comporta un abbassamento della capacità di neutralizzazione acida del campione.

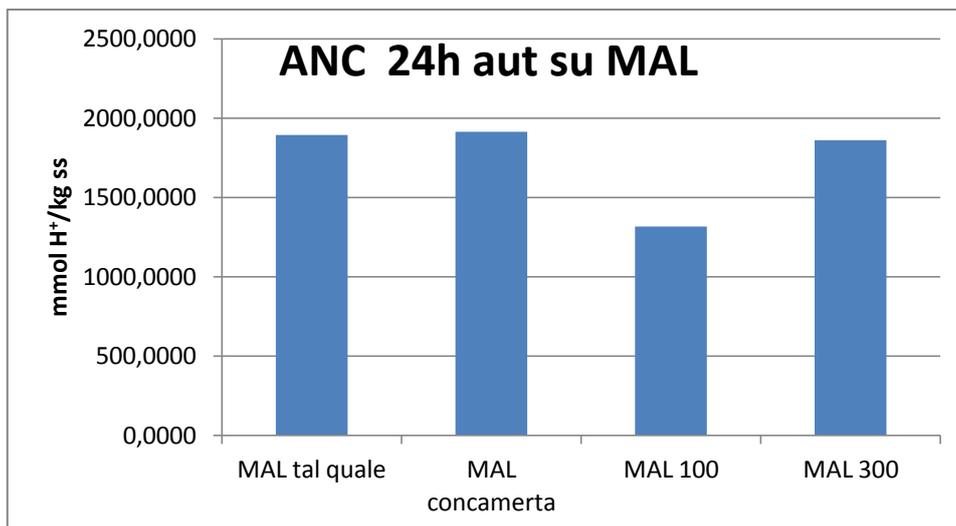


Grafico 9 – ANC determinato con test 24 h aut MAL

L'andamento dei Grafici 7 e 8 non si osserva nel test in continuo (Grafico 9), in cui procedendo con la titolazione si ha la dissoluzione delle basi contenute nel solido, e il sistema potrebbe impiegare fino a 780 giorni per raggiungere l'equilibrio.

Di seguito si riportano i Grafici relativi al campione West Indies.

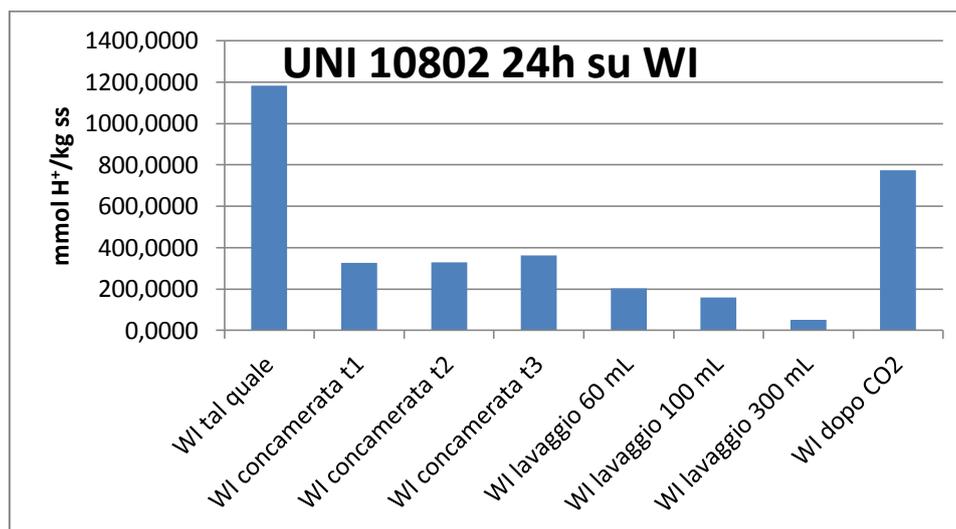


Grafico 10 – ANC determinato con test 10802 WI

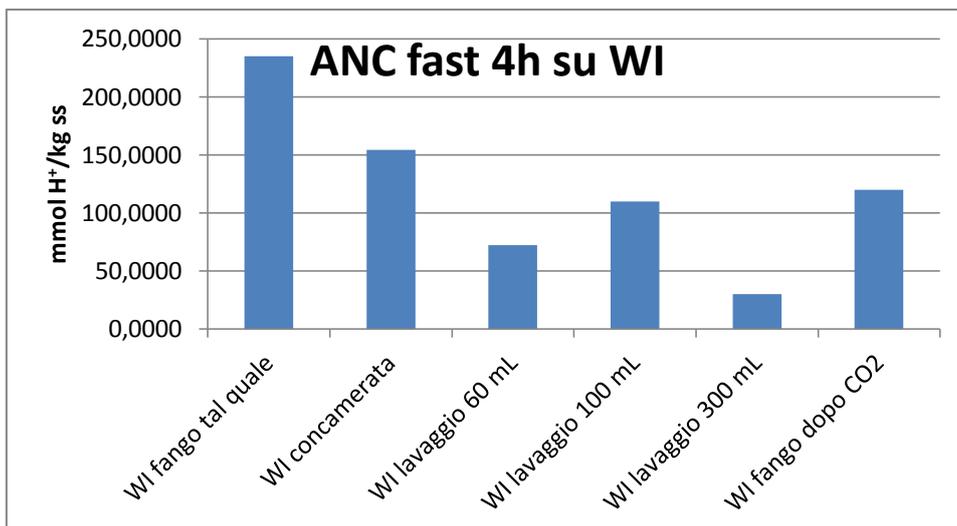


Grafico 11 – ANC determinato con test fast 4 h WI

Anche in questo caso, seppur con valori di ANC più elevati rispetto alle prove eseguite sul campione MAL, si nota che la capacità neutralizzazione acida si abbassa all'aumentare del volume dell'acqua di lavaggio sul filtropressa e anche dopo la neutralizzazione con CO₂.

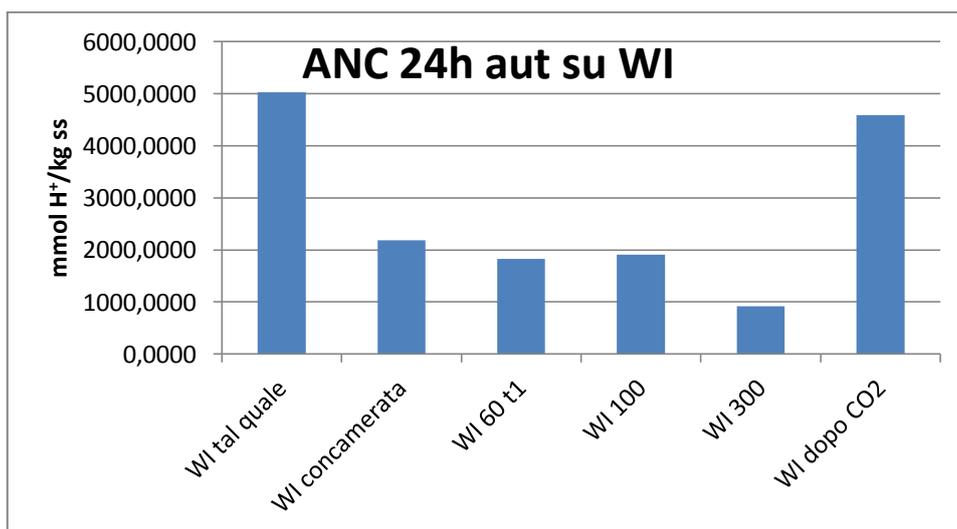


Grafico 12 – ANC determinato con test 24 h aut WI

Nel test in continuo per il campione West Indies, Grafico 12, si può vedere lo stesso andamento degli altri due test.

Nel grafico successivo (Grafico 13) si riporta l'andamento del pH in funzione del tempo (in secondi) per la prova di ANC con titolatore automatico in continuo eseguita sul campione MAL tal quale.

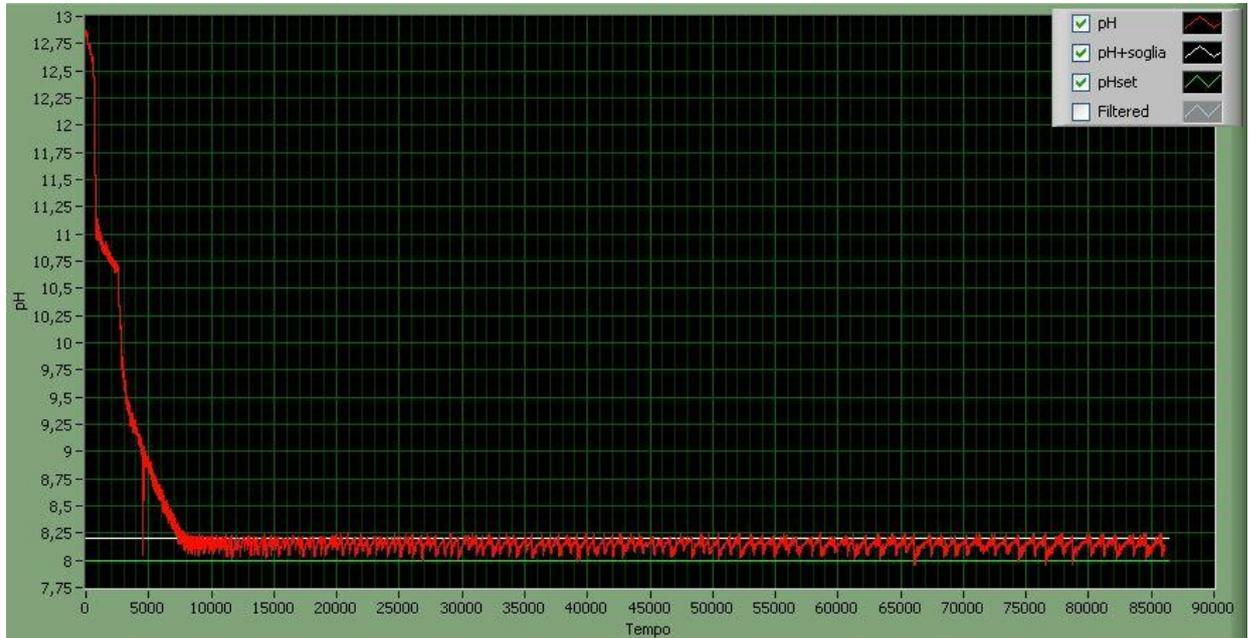


Grafico 13 – Andamento del pH in funzione del tempo, test ANC 24h aut MAL tal quale

Si notano i salti di pH in corrispondenza delle aggiunte di titolante acido. La neutralizzazione acida del red mud è governata da una serie di reazioni complesse che dipendono dall'interazione tra fase solida e liquida. Alcuni studi hanno analizzato un campione di red mud che è arrivato ad equilibrio dopo 780 giorni titolazione in continuo a pH 8 [22].

Nei successivi grafici si riporta il valore della conducibilità per entrambi i campioni MAL e West Indies testati con la metodologia ANC 10802, in serie con i relativi valori dell'ANC.

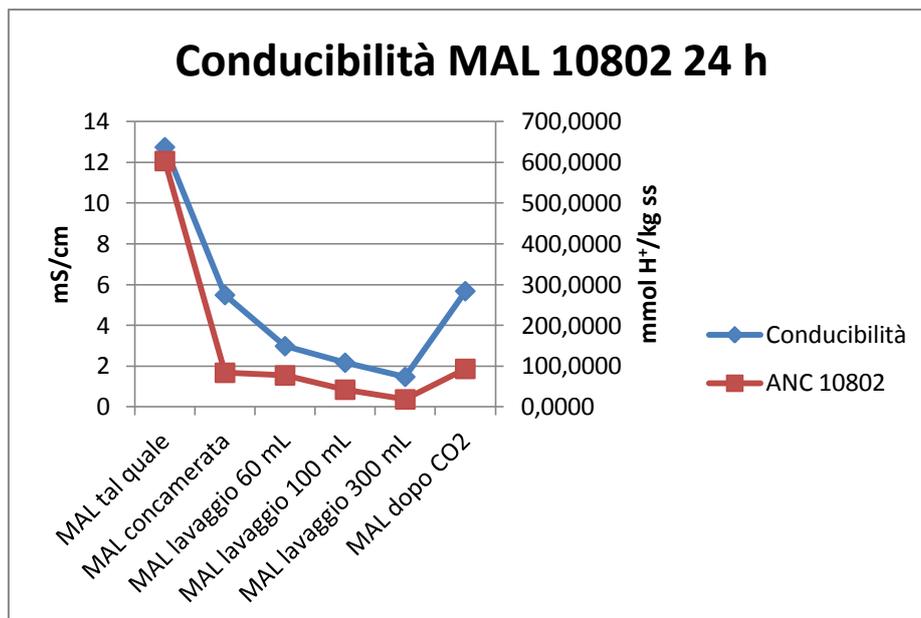


Grafico 14 – Conducibilità campione MAL dopo test ANC 10802

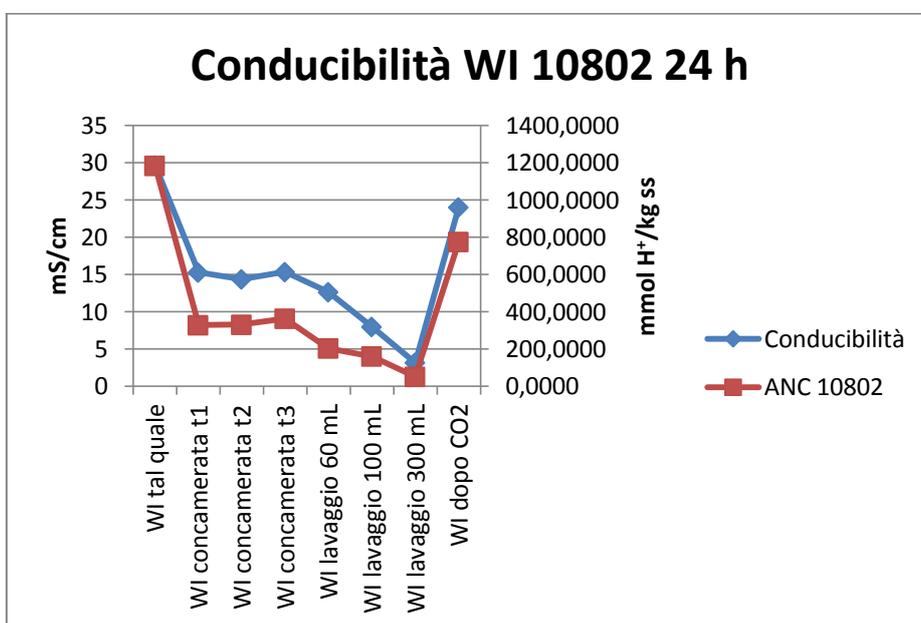


Grafico 15 – Conducibilità campione MAL dopo test ANC 10802

Si osserva dai Grafici 14 e 15 lo stesso andamento sia per la conducibilità che per i valori di ANC; passando dai test con i fanghi tal quali ai test con camera fissa e, in misura maggiore, ai test con camera variabile si nota diminuzione della conducibilità accompagnata dalla diminuzione dell'ANC.

Dall'analisi XRD ci si aspettava di osservare differenze significative nella composizione del fango tal quale e del fango dopo trattamento con lavaggio con acqua e con CO₂. Al contrario, come si può vedere dal Grafico 16, in cui si riportano i risultati

ottenuti per il campione MAL (curva rossa: campione tal quale; curva verde: campione dopo lavaggio con acqua), i riflessi presenti sono gli stessi con piccolissime variazioni di intensità (sono presenti: Ematite, Cancrinite, Calcite, Tricalcio alluminati).

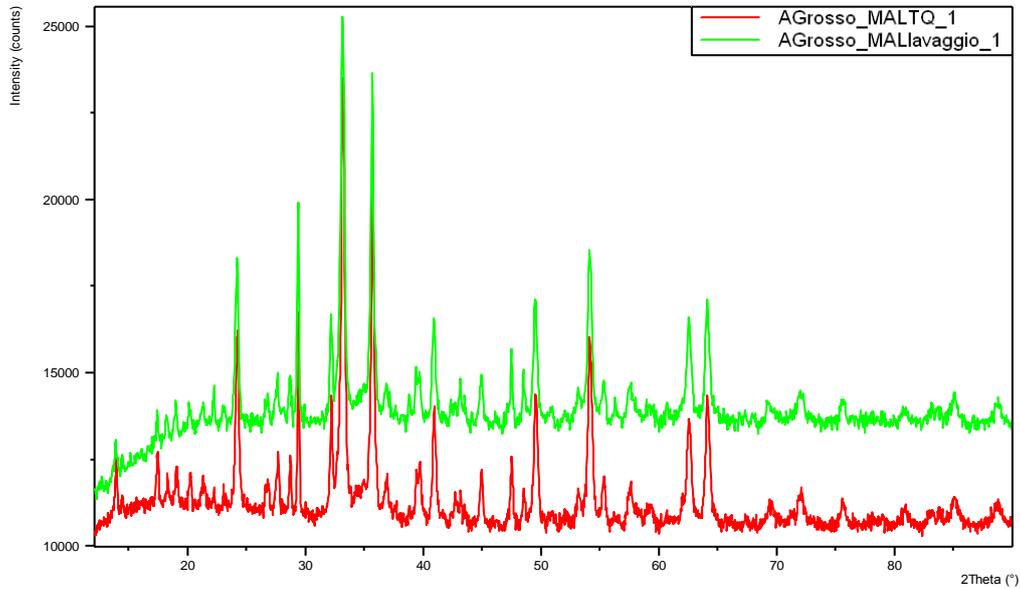


Grafico 16 – Analisi XRD campione MAL

Le stesse considerazioni possono essere tratte anche per il campione West Indies (sono presenti: Ematite Gibbsite, Anatase, Calcite, Boehmite) infatti dal Grafico 17 non si notano differenze significative tra il fango prima del trattamento (curva blu) e il fango dopo trattamento con CO₂ (curva rosa).

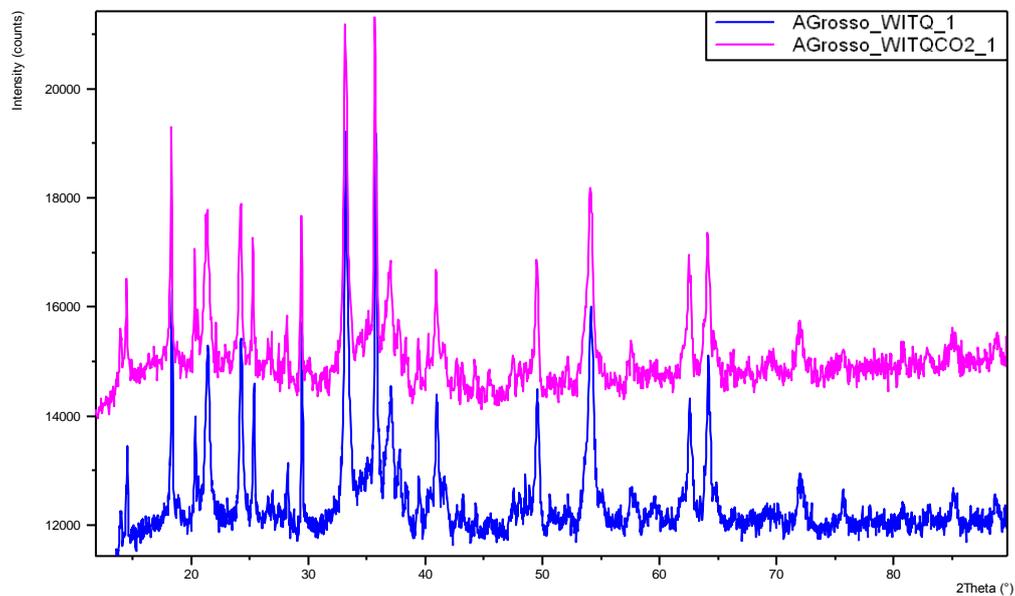


Grafico 17 – Analisi XRD campione West Indies

CONCLUSIONI

La chimica del Red Mud è dominata dalla presenza di solidi alcalini, responsabili dell'elevata capacità di neutralizzazione acida. L'elevato pH del residuo è tamponato dalla presenza dei solidi alcalini formati dall'azione della soda caustica sulla bauxite nel processo Bayer. Da un punto di vista ambientale si tratta di un rifiuto di difficile gestione e costituisce una delle problematiche principali di un processo già di per sé molto inquinante e dispendioso dal punto di vista energetico.

Ad oggi la maggior parte delle raffinerie di Bauxite adottano la separazione meccanica come trattamento precedente allo stoccaggio del residuo, e quindi il dry cake disposal. In questo lavoro di tesi si è analizzata la tecnologia della filtropressa, che negli ultimi anni si sta diffondendo molto per questo tipo di applicazione per le ottime performance che può offrire anche rispetto ad altre tecniche di disidratazione meccanica, che storicamente hanno sempre avuto una diffusione più ampia (ad esempio filtri a tamburo). I risultati dei test di filtrazione hanno messo in luce risultati promettenti sotto diversi punti di vista:

- Fango disidratato (panello) molto compatto, con ottime caratteristiche di palabilità (quindi facile da trasportare senza rischio di perdite di percolato) ed elevato tenore di secco;
- Significativa riduzione dell'alcalinità come si è potuto vedere dai dati dalle analisi sull'ANC rilasciata (ved. Tabelle 4,7 e 8).
- Rimane il problema dell'alcalinità intrinseca della matrice solida evidenziata dallo studio dell'alcalinità totale del campione.

I test sono stati eseguiti tenendo in considerazione vari tipi di soluzioni di processo, per poter valutare quale può essere la soluzione ottimale. Da un punto di vista esclusivamente di grado di disidratazione ottenibile, il compromesso migliore appare essere sicuramente il filtro a pacco concamerato, che fornisce pannelli con un secco di poco inferiore a quello ottenuto utilizzando le piastre a membrana (ved. Tabelle 4 e 5), a fronte però di un costo della macchina significativamente inferiore. Ci sono tuttavia altri fattori da prendere in considerazione, e l'utilizzo di una filtropressa a membrana fornisce comunque diversi vantaggi, soprattutto riguardanti le caratteristiche reologiche del pannello, che appare molto più compatto e duro, e di scaricabilità dello stesso all'apertura del filtro. Si consideri, infatti, che la spremitura a membrana permette di ottenere pannelli che distaccano molto bene dal tessuto filtrante all'apertura delle piastre,

e possono quindi essere scaricati in automatico e senza l'assistenza di un operatore, diminuendo quindi sensibilmente il tempo ciclo a vantaggio della produttività della macchina e della semplicità di gestione.

L'utilizzo delle membrane permette inoltre di effettuare, controllandola efficacemente, la fase di lavaggio del pannello, che è stata testata per valutare quanto può essere performante nell'ottica di abbattimento della causticità. I risultati dei test sono promettenti e mostrano come effettivamente si riesce ad ottenere un abbassamento dell'alcalinità residua. Questo risultato è sicuramente preliminare e l'effettiva convenienza dell'utilizzo del lavaggio andrà comunque valutata prendendo in considerazione il processo nel suo complesso, considerando quindi il bilancio idrico del processo (in particolare la sostenibilità dei consumi d'acqua necessari per raggiungere il grado di neutralizzazione desiderato), gli extra costi di investimento ed i vantaggi ottenibili nella gestione del rifiuto tra un pannello con e senza trattamento di lavaggio.

Anche la neutralizzazione con CO₂ dà buoni risultati, come si può vedere dai Grafici 7 e 8 per il campione MAL e Grafici 10, 11 e 12 per il campione West Indies, così che in linea di principio può essere utilizzato quale metodo di inertizzazione del red mud prima dello scarico nel sito di stoccaggio. Anche in questo caso, però, andranno fatte valutazioni di carattere più globale, tenendo in considerazione in particolare il fatto che un ipotetico trattamento del fango con anidride carbonica, a monte della disidratazione in filtropressa, comporta una parziale neutralizzazione della soda, reagente che solitamente viene recuperato e reintrodotta nel processo.

Concludendo, il presente lavoro ha permesso di mettere in luce i vantaggi ottenibili dal trattamento di disidratazione meccanica del red mud (in particolare mediante filtropressatura) abbinata a vari possibili processi di neutralizzazione del rifiuto. I risultati ottenuti con questo studio preliminare sono promettenti ed andranno successivamente approfonditi valutando quali possono diventare le tecnologie ottimali di trattamento di questo tailing all'interno del processo Bayer, tenendo in considerazione il complesso degli aspetti ambientali, economici e processistici.

BIBLIOGRAFIA

- [1] George E. Totten, D. Scott MacKenzie, Handbook of Aluminum, Vol. 1, Physical Metallurgy and Processes, Marcel Dekker, Inc.
- [2] Markus Grafe, Greg Power, Craig Klauber, Review of Bauxite Residue Alkalinity and Associated Chemistry, CSIRO document DMR-3610, May 2009.
- [3] Markus Grafe, Greg Power, Craig Klauber, Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy*, **2011**, *108*, 33-45.
- [4] M. Kumar, An Approach towards Green Alumina Refinery and Sustainable Development, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, II.
- [5] S. Varnavas, G. Ferentinos, M. Collins, Dispersion of Bauxitic red mud in the Gulf of Corinth, Greece, *Marine Geology*, **1986**, *70*.
- [6] Andras Gelencser, Nora Kovats, Beatrix Turoczi, Agnes Rostasi, Andras Hoffer, Kornelia Imre, Ilona Nyiro-Kosa, Dorottya Csakberenyi-Malasics, Adam Toth, Aladar Czitrovsky, Attila Nagy, Szabolcs Nagy, Andras Acs, Aniko Kovaks, Arpad Ferincz, Zsuzsanna Hartyani, Milhaly Posfai, The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effect of fugitive dust, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 1.
- [7] Joaquim R. Alves Filho, Roberto Trindade, Reiner Wischnewski, Victor Siqueira, A Review of Alunorte's Bauxite Residue Disposal Concept, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 121-122.
- [8] Roelof Den Hond, Marja Brouwer, Design aspects of bauxite residue storage areas, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 67.
- [9] Juerg Theodor Wehrli, Michael Campell, Lee Fergusson, A Zero Waste Framework for a New Minerals Industrial Complex, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 180-183.
- [10] M. Johnston, M.W. Clark, P. McMahon, N. Ward, Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization, *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, *182*, 710-711.
- [11] Markus Grafe, Greg Power, Craig Klauber, Bauxite residue issues: II. options for residue utilization, *Hydrometallurgy*, **2011**, *108*, 13-25.

- [12] P.E. Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, Red mud addition in the raw meal for the production of Portland cement clinker, *Journal of Hazardous Materials*, **2004**, *B116*, 103-110.
- [13] I. Vangelatos, G.N. Angelopoulos, D. Boufounos, Utilization of ferroalumina as raw material in the production of Ordinary Portland Cement, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, *168*, 473-478.
- [14] Huang et al., Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *144*, 52-58.
- [15] Jitsangiam, Nikraz, Jamieson, Pozzolanic-stabilised Mixture (PSM) for red sand as road base materials, 4th International conference on Structural Engineering and Construction, Melbourne, Australia, 2007, 647-651.
- [16] Jerrard, Bridge to close gaps in Perth to Bunbury Highway, *The west Australian*, 24th May 2008.
- [17] Grafe, Klauber, Pang, BraDD: Bauxite Residue and Disposal Database, 2010, <http://www.csiro.au7products/Bauxite-residue-database.html>.
- [18] Jamieson, Jones, Cooling, Stockton, Magnetic separation of red sand to produce value, *Min. Eng.*, **2006**, *19*, 1603-1605.
- [19] Arun S. Wagh, An overview of Chemical Processes to Manufacture Red Mud Construction Products, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 235.
- [20] Andrey Panov, Gennadiy Klimentenok, Directions for Large Scale Utilization of Bauxite Residue, International Seminar on Bauxite Residue (Red Mud), 2011, Vol. 36, No. 40, 301.
- [21] G. W. Chen, W. W. Lin, D. J. Lee, Capillary suction time (CST) as a measure of sludge dewaterability, *Wat. Schi. Tech.*, 1996, Vol. 34, No. 3-4, 443-448.
- [22] Liu, Lin, Wu, Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method, *Journal of Hazardous Materials*, **2007**, *146*, 255-261.