



Università degli Studi di Cagliari

DOTTORATO DI RICERCA

Scienze e Tecnologie della Terra e dell'Ambiente

Ciclo XXXIV

Studio di processi mineralurgici per il trattamento di residui da attività minerarie

Settore/i scientifico-disciplinari di afferenza

ING – IND/29

Presentata da:	Dott. Ing. Giulio Sogos
Tutor	Prof. Ing. Giorgio Massacci
Co – Tutor	Prof. Ing. Pier Paolo Manca

Esame finale anno accademico 2020/2021
Tesi discussa nella sessione d'esame aprile 2022

INTRODUZIONE.....	6
1. RIFIUTI MINERARI E LORO GESTIONE.....	9
1.1. Caratteristiche fisiche e chimiche dei tailings.....	9
1.2. Problemi ambientali legati ai tailings.....	10
1.3. Economia circolare	12
1.3.1. Economia circolare nell'industria mineraria.....	13
1.4. Rifiuti minerari in Sardegna.....	16
1.4.1 L'area mineraria di Montevecchio Levante	20
1.4.1.1 Inquadramento geografico	20
1.4.1.2 Cenni storici dell'attività mineraria	20
1.4.1.3 Centri di pericolo	21
1.5. Bonifica dei siti contaminati	22
2. FLOTTAZIONE	25
2.1 Generalità.....	25
2.2 Reagenti di flottazione	28
2.2.1 Collettori	28
2.2.2 Agenti regolatori del pH e modulanti	30
2.2.3 Schiumatori	32
2.3 Flottazione dei minerali solfuri di piombo e zinco	33
2.3.1 Meccanismo di attivazione della sfalerite	34
2.3.2 Depressione della sfalerite	37
2.4 Flottazione dei minerali ossidati di zinco	39
2.5 Il ritrattamento dei tailings per flottazione.....	42
2.5.1 Considerazioni generali.....	42
2.5.2 Flottazione della sfalerite dai tailings	44
2.5.3 Effetto del pH.....	45
2.5.4 Effetto del tipo e del dosaggio di reagente.....	46
2.5.5 Flottazione dei tailings contenenti minerali ossidati di Zn	55
2.5.6 La flottazione come metodo di bonifica dei tailings.....	58
3. MATERIALI E METODI.....	61
3.1 Caratterizzazione fisica	62
3.2 Caratterizzazione chimica	64
3.2.1 Analisi degli elementi maggiori	64
3.2.2 Analisi degli elementi in tracce.....	64
3.3 Caratterizzazione mineralogica tramite diffrazione a raggi X (XRD)	69
3.4 Preparazione dell'alimentazione per le prove di flottazione.....	71
3.5 Cella di flottazione	72
4. PROVE DI FLOTTAZIONE	73
4.1 Piano sperimentale	73
4.1.1 Effetto della dimensione delle particelle.....	75
4.1.2 Effetto della slimatura prima della flottazione dei minerali ossidati	78
4.1.3 Possibilità di ottenere un rifiuto decontaminato	81

4.1.4	Trattamento mediante circuiti separati per frazioni granulometriche distinte	85
4.1.5	Effetto del dosaggio di reattivi.....	91
4.1.6	Risultati del flowsheet di riferimento.....	94
4.1.7	Modifiche al flowsheet di riferimento	95
4.1.7.1	Concentrazioni nel flottato ZnS	96
4.1.7.2	Concentrazioni nel flottato ZnOx	99
4.1.7.3	Effetto del numero di esaurimenti nel circuito dei minerali ossidati	102
4.1.7.4	Risultati del flowsheet modificato	105
5	FLWSHEET CON RICIRCOLO	106
5.1	Ipotesi di calcolo del modello numerico	107
5.2	Applicazione sperimentale di ricircolo del materiale misto.....	117
5.3	Confronto tra i cicli: effetto dei riciccoli	120
6	Sintesi dei risultati sperimentali	126
7	BONIFICA DEI SEDIMENTI MARINI DI PORTOVESME	129
7.1	Premessa.....	129
7.2	Trattamento dei sedimenti marini in aree portuali	130
7.3	Flottazione dei sedimenti marini contaminati	131
7.4	L'area di Portovesme	133
7.4.1	Campionamenti	134
7.4.2	Caratterizzazioni	135
7.4.2.1	Procedure di laboratorio.....	135
7.4.2.2	Analisi granulometrica.....	135
7.4.2.3	Analisi mineralogica	135
7.4.2.4	Analisi chimiche	136
7.4.2.5	Analisi chimiche differenziate per classi granulometriche	140
7.4.2.6	Estrazione sequenziale	141
7.4.2.7	Analisi statistica	142
7.5	Prove di flottazione	144
7.5.1	Materiali e metodi	144
7.5.2	Piano sperimentale	144
7.5.3	Risultati	147
7.5.4	Modifica al flowsheet di trattamento	154
7.5.4.1	Risultati	155
8	CONCLUSIONI.....	163
	APPENDICE A.....	164
	APPENDICE B	174
	BIBLIOGRAFIA	179

ABSTRACT

Mining is one of the main industrial activities that has the greatest impact on the territory, both in terms of the major changes made to the morphology of the landscape and the pollution caused by the not always correct management of waste, reflecting on the quality of human health and ecosystems.

The legacy left by the mining activity means a precious historical and cultural heritage to be safeguarded and mostly to be enhanced, through the recovery and reconversion of abandoned mining areas. The environmental issue linked to neglected sites stands for an emergency that finds multiple examples all over the world and whose serious negative effects are documented.

In the mining sector, as in other industrial branches, the most effective intervention from the environmental point of view is the reuse of polluting waste; better if within the same area, and better if the reuse improves the landscape value and strengthens the testimony of the past industrial activity.

In this context, the research aims to evaluate the applicability of flotation as a remediation technique by which declassify the waste, reducing the concentration of heavy metals. The applications presented refer to two types of materials: on the one hand, the Pb and Zn flotation tailings present in the Montevecchio Levante area, which represent the most important type of waste in the mining district of Sardinia, and on the other hand, the marine sediments of the industrial harbour of Portovesme, whose dredging is hindered by the presence of a layer of sediments contaminated by mining-metallurgical wastes.

The objectives of the research, partly common to the two materials, were as follows.

In the case of treatment of tailings: to verify the persistence of flotation conditions by a material already waste coming from the same process and at low concentration; research into the best treatment route (phases and reagent adjustments) for the purpose of achieving a final standard waste and a commercial concentrate; search for the best treatment route (including the possibility of recirculation of middlings) in order to reduce the inevitable presence of product; comparison of treatment flowsheet in the light of the products that can be obtained and the complexity of the process (simplicity of the process, as well as reducing investment and operating costs, benefits higher productivity).

In the case of marine port sediments: to verify the flotability of the materials subjected to the combined sulphide-oxidised mineralurgical process; research of the best conditions for the environmental compatibility of the plant by simplifying the flowsheet and eliminating the phase using organic compounds.

Finally, the work shows how the different purpose of application, decontamination associated or not with the production of a commercial product, conditions the structure of the treatment process.

INTRODUZIONE

L'attività mineraria è una delle principali attività industriali che maggiormente incide sul territorio, sia per le importanti modifiche apportate alla morfologia del paesaggio, sia per l'inquinamento derivante dalla pregressa gestione dei rifiuti in assenza di normativa, riflettendosi sulla qualità della salute umana e degli ecosistemi.

La principale problematica ambientale associata alla gestione dei rifiuti minerari è rappresentata dalla dispersione nell'ambiente dei metalli pesanti, facilitata dalle acque superficiali e sotterranee che, entrando in contatto con i depositi degli stessi rifiuti, contribuiscono a diffondere la contaminazione diversi chilometri a valle del sito minerario.

La crescente consapevolezza del problema ha portato l'Unione Europea a emanare la direttiva 2006/21/CE che prevede misure, procedure e guide, finalizzate a mitigare gli impatti negativi e a garantire la salvaguardia della salute umana e dell'ambiente nel suo complesso. L'eredità lasciata dall'industria estrattiva, tuttavia, costituisce un prezioso patrimonio storico e culturale da salvaguardare e, soprattutto, da valorizzare attraverso il recupero e la riconversione delle aree minerarie dismesse.

In tale contesto si inserisce il presente lavoro di Dottorato che è incentrato sull'applicazione del processo di flottazione come metodo per la decontaminazione, ovvero riduzione degli inquinanti entro limiti normativi, dei suoli.

È bene specificare che esistono diverse tecniche, in situ ed ex situ, in grado di rimuovere, o isolare, i metalli pesanti, riducendo, o limitando, i livelli di inquinamento ma, tra tutte le tecniche, la flottazione rappresenta quella più semplice, sia perché si tratta di residui provenienti da un identico processo, sia per l'elevata produttività che lo caratterizza.

La flottazione è un processo di separazione solido – solido largamente utilizzato in campo industriale, non solo minerario, caratterizzato da un'elevata produttività, a cui non sempre è associata un'elevata selettività.

La separazione selettiva dei metalli dipende dalle caratteristiche del rifiuto, dalla forma mineralogica dei contaminanti e dai parametri di flottazione. Tra questi ultimi svolgono un ruolo fondamentale le caratteristiche chimiche e fisiche delle particelle (tenore del minerale, dimensioni e idrofobicità), le caratteristiche idrodinamiche del sistema (dimensione delle bolle e viscosità della torbida) e i parametri operativi (velocità di rotazione del rotore, velocità del flusso d'aria, tipo e dosaggio dei reagenti).

In particolare, l'obiettivo è quello di identificare la migliore soluzione impiantistica di trattamento che avrà caratteristiche concettualmente differenti rispetto ai classici circuiti industriali, finalizzati alla produzione dei concentrati commerciali.

Le applicazioni presentate fanno riferimento a due tipologie di materiali; da un lato gli sterili di flottazione di Pb e Zn presenti nell'area di Montevecchio Levante, che rappresentano la mineralizzazione maggiormente presente nel territorio della Sardegna, dall'altro i sedimenti marini del porto industriale di Portovesme, il cui dragaggio è ostacolato dalla presenza di uno strato di sedimenti contaminato da residui minero-metallurgici.

I due materiali sono molto differenti per origine, ma sono accomunati dalla presenza di una stessa componente inquinante: il solfuro di zinco, presente in associazione a quei composti di metalli pesanti (Pb, Cd, As e talvolta Hg) che ne costituiscono il naturale corredo mineralogico.

Pur essendo simile l'origine della contaminazione, i due materiali sono differenti sia per concentrazioni dei contaminanti, più basse di un ordine di grandezza nel caso dei sedimenti, sia per volumetrie in gioco. Questi aspetti si traducono in approcci di trattamento differenti, in funzione degli obiettivi, in parte comuni per i due materiali.

L'articolazione e la complessità di un flowsheet di trattamento non possono, infatti, prescindere da considerazioni di tipo economico, poiché spesso le condizioni ambientali sono talmente specifiche che le soluzioni proposte possono essere valide solo in relazione alle specificità del sito considerato. È fondamentale conoscere a fondo le caratteristiche del materiale per valutarne la valorizzazione nel modo più economico possibile, tenendo conto delle condizioni specifiche del sito e dei possibili riusi.

Nel caso dei tailings di Montevecchio, i più elevati tenori della specie utile (Zn nell'ordine di 10^4 mg/kg) e la più alta volumetria di rifiuto coinvolto (nell'ordine di 10^6 t) hanno giustificato la composizione di un flowsheet finalizzato sia a trasformare i rifiuti in materiali non inquinanti, con concentrazioni di metalli pesanti inferiori alle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) per i siti industriali, definite dal Decreto Legislativo 152/2006, Allegato 5 alla parte IV, rendendone possibile il loro riutilizzo, sia a ottenere un prodotto concentrato, ricco in metallo, che sia valido sul mercato e che permetta di ripagare in parte, o totalmente nella migliore delle ipotesi, i costi di trattamento.

Tali obiettivi sono raggiungibili con la ripetizione dei processi di rilavaggio e di esaurimento. Tuttavia, in questo modo si genera la formazione di due prodotti misti, di entità non trascurabile e caratteristiche diverse; determinati, il primo, dai ripetuti rilavaggi del flottato necessari per ottenere il concentrato finale (molti perché si parte da un'alimentazione povera); il secondo dai ripetuti esaurimenti del rifiuto necessari per ridurre il livello d'inquinamento (molti perché le concentrazioni imposte dalle norme sono più basse di quelle normalmente ottenute in coda al processo industriale). Per evitare la produzione dei due misti, sarebbe utile il loro ricircolo che però potrebbe compromettere la selettività e la produttività del processo.

La differenza di approccio applicata al caso dei sedimenti di Portovesme consiste nella determinazione di un flowsheet che ha come unico obiettivo quello della bonifica del rifiuto, abbandonando l'obiettivo economico. Il passaggio da un flowsheet finalizzato alla bonifica ma abbinato alla produzione di un concentrato, a un flowsheet che ha la bonifica come unico obiettivo, è infatti definito dalla concentrazione di partenza della specie utile e dalla massa di prodotto ottenibile; essi determinano la convenienza economica delle operazioni di recupero.

La sperimentazione ha previsto l'esecuzione di 180 prove di flottazione, che hanno permesso di ricostruire 30 flowsheet d'impianto.

Nel caso dei residui del trattamento mineralurgico (tailings) le prove sono state finalizzate a:

- verificare la persistenza delle condizioni di flottabilità da parte di un materiale già rifiuto dello stesso processo e a bassa concentrazione;
- determinare il miglior percorso di trattamento (fasi e regolazioni reagenti) ai fini del conseguimento di un rifiuto finale a norma e di un concentrato commerciale;
- ricercare il miglior percorso di trattamento (includendo la possibilità di ricircolo dei misti) allo scopo di minimizzare l'inevitabile presenza di un prodotto intermedio, non commerciabile e non a norma;
- effettuare un confronto tra circuiti di trattamento alla luce dei prodotti ottenibili e della complessità del processo (la semplicità del processo, oltre che ridurre i costi di investimento e esercizio, va a vantaggio di una maggiore produttività).

Nel caso dei sedimenti marini portuali:

- verifica della flottabilità dei materiali, sottoposti al processo mineralurgico combinato solfuri – ossidati;
- ricerca delle migliori condizioni di compatibilità ambientale dell'impianto per semplificazione del circuito ed eliminazione della fase che utilizza composti organici;
- Effettuare un confronto tra circuiti di trattamento volti a massimizzare la massa di prodotto decontaminato riutilizzabile e minimizzare il prodotto non decontaminato destinato allo smaltimento in discarica.

Infine, il lavoro evidenzia in che misura la diversa finalità di applicazione, decontaminazione associata o meno alla produzione di un prodotto commerciale, condizioni la struttura del processo di trattamento.

1. RIFIUTI MINERARI E LORO GESTIONE

L'attività estrattiva è definita come l'acquisizione di risorse non rinnovabili dall'ambiente, attraverso la realizzazione o di miniere a cielo aperto o di miniere sotterranee (Vare et al., 2018). Con il termine di rifiuti minerari, si indicano tutti quei materiali che vengono prodotti e scartati durante le operazioni di estrazione e lavorazione del minerale, eseguite all'interno della catena di produzione della fase utile, in genere un metallo. La Figura 1.1 riporta una schematizzazione dei processi principali e dei residui prodotti dall'attività estrattiva.

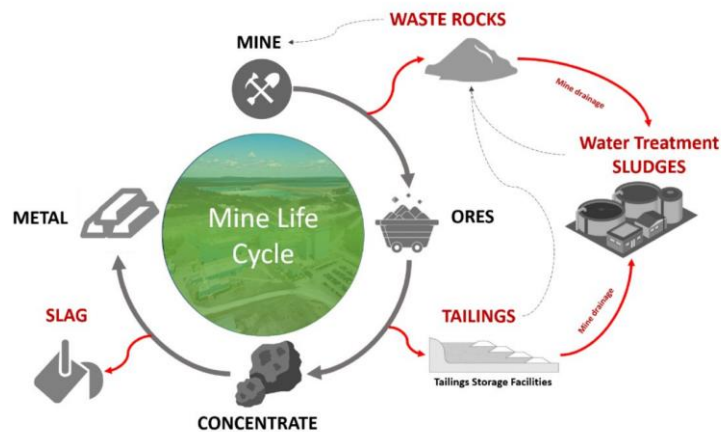


Figura 1.1 – Rappresentazione dell'origine dei rifiuti nella produzione del metallo (Taha and Benzaazoua, 2019).

Sono identificate tre differenti tipologie di residui solidi: i waste rocks, costituiti da rocce con basso tenore di minerale, di dimensione compresa tra i 20 mm e i 2 mm, rimosse durante l'estrazione del minerale stesso dalla roccia incassante, i tailings, caratterizzati dall'elevato contenuto di particelle fini e prodotti durante i processi mineralurgici (frantumazione, comminuzione, vagliatura, flottazione ecc.) finalizzati alla separazione della specie utile dalla ganga, e le scorie (slag) prodotte dal trattamento metallurgico.

1.1. Caratteristiche fisiche e chimiche dei tailings

I tailings costituiscono il rifiuto che deriva dai processi di arricchimento mineralurgico utilizzati per estrarre i metalli d'interesse dal grezzo di miniera. Essi sono costituiti da una sospensione di particelle solide in acqua (contenuto solido tra il 15% e il 60%), smaltiti all'interno di bacini (tailings basins) attraverso più punti di scarico disposti lungo l'argine della discarica. In genere il materiale scaricato è sotto forma di limo, ma contiene anche una porzione variabile di sabbie e argille (Cigagna, 2006). La granulometria dei tailings è variabile, difficile da generalizzare, in quanto essa dipende da specifici requisiti del processo mineralurgico. Infatti, il processo di flottazione ha un requisito di granulometria ideale compreso fra 300 μm e 50 μm , invece, i metodi di separazione gravimetrica che sfruttano le

differenze di densità fra il minerale solfuro (più pesante) e i silicati (più leggeri), utilizzano una granulometria più grossolana, circa 1 mm (Kossoff et al., 2014).

La composizione chimica degli sterili dipende dalla mineralogia della roccia incassante, dalla natura dei fluidi di lavorazione utilizzati per l'estrazione delle specie utili e dall'efficienza del processo di separazione. Silice e Fe, insieme all'ossigeno, sono generalmente gli elementi più abbondanti con Al, Ca, K, Mg, Mn, Na e P presenti come elementi maggiori. A causa del fatto che nessun processo di estrazione è efficiente al 100%, all'interno dei tailings sono contenuti altri metalli diversi dal Fe, quali As, Cu, Pb e Zn. Se si registrano elevate concentrazioni di Zn, è necessario monitorare anche la presenza di Cd, Hg e Sb in quanto geochimicamente associati allo Zn stesso (Kossoff et al., 2014). Oltre ai contaminanti presenti per via della mineralizzazione, all'interno dei tailings sono spesso contenuti reagenti chimici utilizzati durante i processi di arricchimento, come solfati e cianuri (Ritcey, 2005).

A causa dell'elevato contenuto di metalli pesanti e delle caratteristiche fisiche delle particelle che li compongono, la gestione dei tailings costituisce oggi, una delle maggiori sfide che l'industria mineraria deve affrontare a livello globale.

1.2. Problemi ambientali legati ai tailings

La produzione di rifiuti minerali è stimata nell'ordine di diverse centinaia di miliardi di tonnellate, che coprono una superficie di circa cento milioni di ettari (Haywood et al., 2019). Fra i tre tipi di rifiuti, i tailings rappresentano la principale sorgente di contaminazione. Le quantità prodotte sono di gran lunga superiori rispetto alle quantità di concentrato, infatti, a causa dei tenori piuttosto bassi per la maggior parte dei minerali, essi possono rappresentare fino al 99% del materiale estratto e trattato (Golev et al., 2016) e, spesso, solo l'1% della massa è rappresentato dal concentrato di minerale vendibile sul mercato. La produzione globale di tailings oscilla tra 5 e 7 miliardi di tonnellate all'anno (Edraki et al., 2014), il Cile arriva a produrre 1.6 milioni di tonnellate di tailings al giorno, in Sud Africa sono stimate 17.7 milioni di tonnellate prodotte dalla sola estrazione dell'oro; in Cina si stima un'area di 33 mila ettari interessati da attività mineraria, il 13% dei quali occupati da dighe di tailings (Kinnunen and Kaksonen, 2019). Nel 2010, in Europa i rifiuti delle miniere e delle cave rappresentavano oltre 720 milioni di tonnellate, corrispondenti al 28% della produzione totale di rifiuti (Bellenfant et al., 2013)

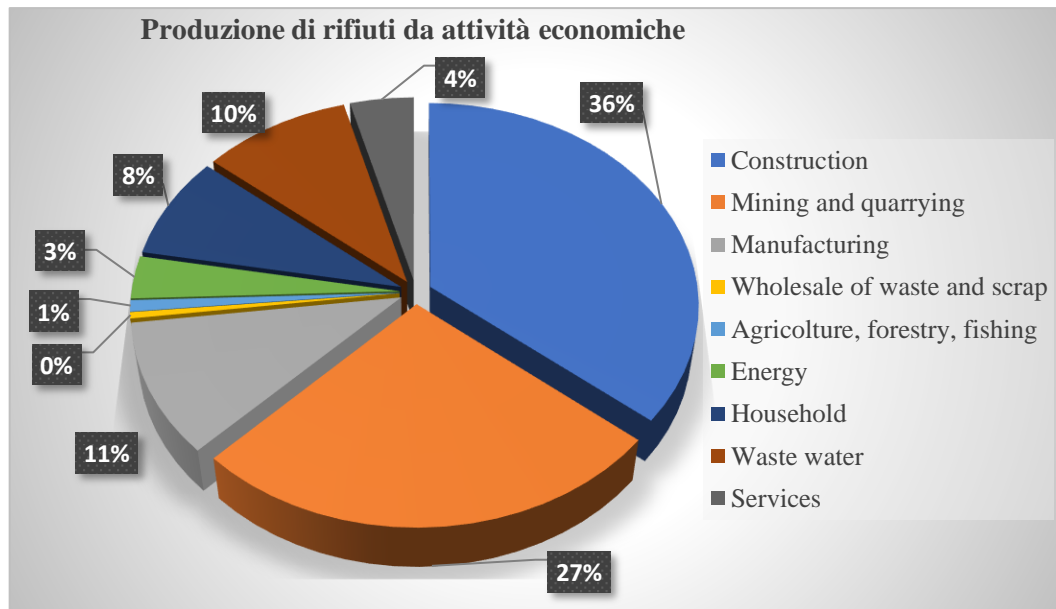


Figura 1.2 – Quantità di rifiuti prodotte in Europa nel 2018 (Eurostat, 2018).

La Figura 1.2 mostra le quantità di rifiuti (in percentuale) prodotte in Europa nel 2018. Tra tutte le industrie, si nota come il settore minerario rappresenta il secondo più importante per quantità di rifiuti generate. Spesso, i tailings venivano smaltiti o in impianti di stoccaggio, sotto forma di dighe o bacini, terrapieni rialzati, o direttamente all'interno di corpi idrici. Talvolta sono utilizzati come materiali di riempimento in miniere abbandonate, sia a cielo aperto, sia sotterranee (Edraki et al., 2014).

Tuttavia, i problemi ambientali legati alla non sempre corretta gestione dei residui e allo stato di abbandono in cui versano gran parte dei siti minerari, rappresenta un'emergenza che trova molteplici esempi in tutto il mondo e di cui sono documentati i gravi effetti negativi che colpiscono le popolazioni che vivono in quei territori. A causa della crescente consapevolezza sulle problematiche legate ai residui di miniera, l'Unione Europea (UE) ha emanato la direttiva 2006/21/CE sulla gestione dei rifiuti minerari, che modifica la direttiva 2004/35/CE e che prevede misure, procedure e guide finalizzate a mitigare gli impatti negativi e garantire la protezione della salute umana e dell'ambiente.

L'inquinamento ambientale derivante dall'attività mineraria generalmente ricade all'interno di due categorie: inquinamento chimico e inquinamento fisico (Jorjani and Shahbazi, 2007). I tailings spesso contengono minerali solfuri come pirite (FeS_2), arsenopirite (FeAsS), galena (PbS), calcopirite (CuFeS_2) e sfalerite (ZnS) (Lim et al., 2009), i quali, ossidandosi a contatto con l'acqua e l'ossigeno, innescano il fenomeno di acidificazione delle acque (*AMD acid mine drainage*) (Broadhurst et al., 2015), riconosciuto come uno dei più gravi problemi associati all'industria mineraria. Per ogni chilogrammo di pirite presente nella zona di deposito dei tailings, si producono 1.63 kg di acido solforico (H_2SO_4) (Ritcey et al., 2005). L'acqua caratterizzata da bassi valori di pH, interagendo con

i tailings, compie un'azione lisciviante nei confronti dei metalli pesanti. Tale acqua contiene elevate concentrazioni di metalli tossici, inclusi As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Zn, andando quindi a costituire una sorgente secondaria di contaminazione, che va a intaccare sia il suolo circostante (causando fenomeni di desertificazione), sia le acque superficiali e sotterranee (Banks et al., 1997; Shu et al., 2001; Lim et al., 2009; Gilchrist et al., 2009; Akcil et al., 2015), estendendo il volume della stessa contaminazione per diversi chilometri a valle del sito minerario (Cidu et al., 2012).

Inoltre, a causa delle caratteristiche fisiche dei materiali, le discariche di tailings sono fonte di inquinamento per l'aria; le superfici dei bacini, in assenza di vegetazione, possono essere erose dal vento ed emettere particolato e altri contaminanti in atmosfera (Pinna, 2021). Da tutto questo nasce la preoccupazione circa i potenziali impatti sugli essere umani (Malcoe et al., 2002).

A questo si aggiungono i regolari rapporti di incidenti e crolli che si verificano in prossimità delle dighe che contengono i tailings, dovuti alle modalità di costruzione dell'impianto di stoccaggio e alle scarse proprietà geotecniche delle particelle fini di cui i tailings sono composti (Kossoff et al., 2014), contribuendo alla dispersione dei contaminanti nell'ambiente. Ne sono un esempio gli incidenti di Aberfan (Galles, 1996), Stava (Italia, 1985), Aznacòllar (Spagna, 1998), e più recentemente i casi di Saurimo (Angola, 2021) e Canelas (Messico, 2020). Si registra che dal 1910 al 2020, si siano verificati un totale di 366 incidenti, anche se il dato potrebbe essere sottostimato (Islam and Murakami, 2021).

Le misure correttive da adottare per far fronte a questa tipologia di problemi, possono essere estremamente costose o di difficile attuazione, pertanto, i rifiuti delle industrie estrattive devono essere adeguatamente gestiti, al fine di garantire la stabilità a lungo termine delle strutture di smaltimento e prevenire, o ridurre al minimo, l'inquinamento dell'acqua e del suolo derivante dalla lisciviazione dei metalli pesanti, in accordo con quanto predisposto dalla direttiva europea.

1.3. Economia circolare

Il modello di crescita economico che ha caratterizzato l'ultimo secolo è definito di *economia lineare*, basato sulla produzione, sul consumo di massa e sullo smaltimento degli scarti una volta raggiunta la fine vita del prodotto e ha costituito una delle principali cause dell'inquinamento ambientale. Oggi si rende, dunque, necessaria una transizione verso un modello di produzione differente, identificato in un modello di *economia circolare*, il quale descrive un sistema economico che è basato su un modello d'affari che rimpiazza il concetto di "fine vita", con i concetti di *Riduzione*, *Riuso* e *Riciclo* (3R) dei materiali derivanti dai processi di produzione, distribuzione e consumo, con l'obiettivo di realizzare un sistema di sviluppo sostenibile, che implicherebbe un miglioramento della qualità ambientale, prosperità economica ed equità sociale, per il beneficio della generazione presente e di quella futura (Kirchherr et al., 2018).

La Figura 1.3 mostra la differenza tra il precedente modello di economia lineare e quello attuale di economia circolare.

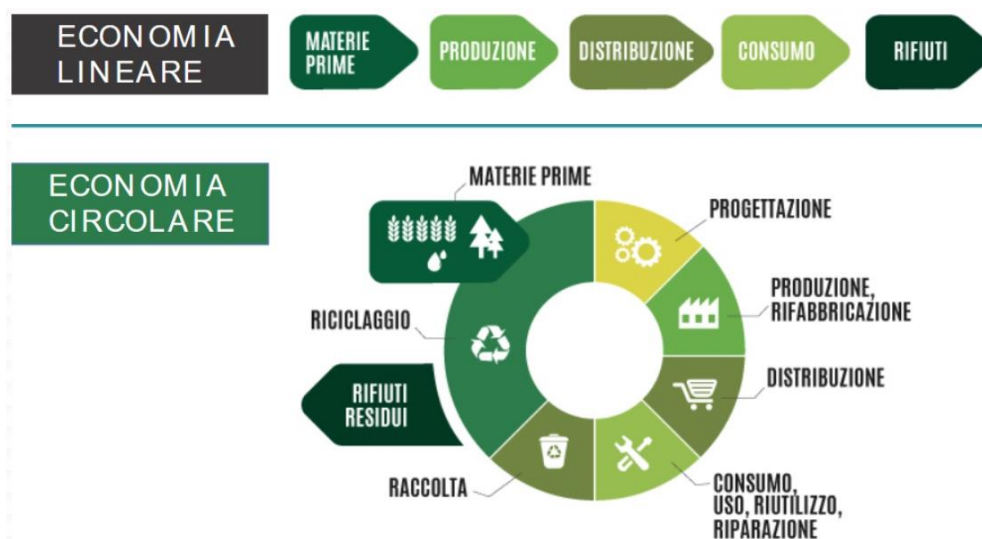


Figura 1.3 – Differenze tra economia lineare e circolare (<http://www.mercatiniditalia.it/index.php?id=21933>).

Attraverso l'attuazione di un modello alternativo di sviluppo volto alla valorizzazione degli scarti, l'estensione del ciclo di vita dei prodotti e l'impiego di materie prime da riciclo, sarebbe possibile innescare un circolo virtuoso di produzione e consumo, in grado di migliorare sia le condizioni ambientali del pianeta, sia la salute umana, slegando la crescita economica dalle conseguenze negative derivanti dall'esaurimento delle risorse e del degrado ambientale (Morsoletto, 2020).

1.3.1. Economia circolare nell'industria mineraria

La domanda di materie prime è aumentata considerevolmente nell'ultimo decennio ed è previsto che, dal 2010 al 2030, la richiesta possa addirittura raddoppiare a seguito della forte crescita economica globale. Tuttavia, il progressivo impoverimento dei giacimenti potrebbe rendere difficoltoso l'approvvigionamento delle risorse stesse. Infatti, un declino del tenore del minerale comporta un incremento dell'energia richiesta per l'estrazione, un maggior consumo d'acqua e una maggiore produzione di rifiuto, data dalle efficienze dei processi di separazione inevitabilmente più basse (Lèbre and Corder, 2015). In quest'ottica, i rifiuti minerari, possono essere inquadrati come una fonte accettabile di materie prime, rendendo fondamentale il loro riciclo (Kinnunen and Kaksonen, 2019).

Tabella 1.1 – Produzione mondiale di materie prime strategiche nel 2011 (Dino et al., 2016).

Minerale/Elemento	Produzione mondiale (t)	Principale produttore nel mondo (%)	Produzione UE (%)	Principale produttore in UE	Import in UE (t)
Cobalto	113 386	Congo	66.15	Finlandia	26 500
Ta-Nb	176 648	Brasile	95.93		Ta: 131 Nb: 19 700
Tungsteno	82 278	Cina	84.96	Portogallo	5 329
Gallio	85	Cina	50.59	Ungheria	Non dato
Germanio	66	Cina	-	-	31.1
REE	100 261	Cina	96.65	-	17 600
PGM	428 336	RSA	58.50	Finlandia	Non dato
Grafite	1 166 197	Cina	68.60	Romania	122 000
Fluorite	7 015 439	Cina	59.87	Spagna	715 000
Feldspato	21 200 000	Turchia	28.30	Italia	3 947

In Tabella 1.1 sono riportati i dati sulla produzione mondiale di materie prime strategiche. La Cina è il maggior consumatore di metalli al mondo ma, come si nota, è anche il maggior produttore. Per garantire un livello elevato di competitività della propria industria, l'Unione Europea (UE) deve dunque assicurarsi un accesso sicuro ed efficiente alle materie prime, riducendo la sua dipendenza dalle importazioni globali di tali materiali, diventando più indipendente.

Il contributo dell'industria estrattiva al modello di economia circolare è, però, ancora scarso a causa della mancanza di una programmazione da parte delle stesse compagnie minerarie. In aggiunta, esistono alcune barriere che ritardano ulteriormente la transizione da un modello a un altro, come ad esempio barriere culturali, barriere di mercato e la mancanza di una volontà politica comune (Kirchherr et al., 2018; Kinnunen and Kaksonen, 2019). Per migliorare i risultati ambientali e perseguire gli obiettivi di un settore minerario volto al modello di economia circolare, Tayebi-Khorami et al. (2019), identificano cinque aree chiave fondamentali che abbracciano competenze multi-disciplinari, su cui bisognerebbe focalizzarsi: dimensione sociale, aspetti geoambientali, specifiche geometallurgiche, fattori economici e implicazioni legali.

Sulla base di queste considerazioni, alcuni principi dovrebbero guidare le decisioni relative alla gestione dei rifiuti nel settore minerario: i rifiuti derivanti dall'estrazione e dal trattamento dei minerali devono essere stabili, inerti, (in caso contrario, isolati), contenuti per limitare l'interazione con l'ambiente circostante. La loro gestione e il loro smaltimento dovrebbero prendere in considerazione il contesto locale (cioè le opinioni delle parti interessate: comunità, politica, aziende e istituzioni internazionali), ridurre al minimo la gestione attiva post-chiusura della miniera e offrire migliori prestazioni ambientali e sociali (Franks et al., 2011).

Il primo passo per una corretta gestione dei rifiuti è quello della prevenzione, cioè ridurre al minimo la produzione. Nel caso dei rifiuti minerari la prevenzione non può essere relegata alla

semplice riduzione di volume del materiale di scarto, ma consiste nel ridurre al minimo la perdita dei componenti preziosi del minerale, ottimizzandone il recupero in ogni fase del processo di trattamento. La direttiva, precedentemente citata, incoraggia il recupero dei residui minerari mediante bonifica, riutilizzo e riciclo, suggerendo di rivalutarne il potenziale economico.

Il riuso e il riciclo possono offrire gli stessi vantaggi della prevenzione, ma sono obiettivi raggiungibili solo dopo che i rifiuti sono stati prodotti e possono essere applicabili ai residui provenienti dalle miniere dismesse. Il riutilizzo di un rifiuto minerario è definito come lo sfruttamento del materiale senza che esso subisca nessun processo preliminare che ne modificherebbe le caratteristiche, mentre il riciclo comporta una fase di ritrattamento che mira a estrarre la componente di valore, rendendo utilizzabile l'intero rifiuto all'interno di un differente settore produttivo.

Il primo è considerato più vantaggioso, in quanto l'assenza di una fase di pretrattamento consente di risparmiare risorse quali energia e acqua, nonché ingenti somme di denaro. Sebbene valida, questa categorizzazione non considera il caso dei minerali contenuti nei rifiuti di miniera che, sotto certe condizioni, può giustificare l'uso di risorse aggiuntive per l'estrazione (Zhao et al., 2012).

La possibile convenienza economica nel ritrattare i rifiuti di miniera è testimoniata dal fatto che essi, oltre a contenere parte dei minerali primari persi durante l'estrazione preliminare, potrebbero contenere elementi accessori tra cui Indio, Gallio, Germanio (Zhang and Xu, 2018) e Terre Rare (Medas et al., 2013) che l'UE ha definito come essenziali (Report on Critical Raw Material, 2018).

Una linea sottile definisce la classificazione di un minerale come un rifiuto o una risorsa, la quale dipende da tre fattori critici: il tempo, la strategia di estrazione e il contesto economico (Lèbre et al., 2017). Il tempo permette la ricerca e l'evoluzione di processi tecnologici che consentono di estrarre i minerali di valore, da quelli che una volta erano considerati semplicemente scarti. La strategia di estrazione utilizzata definisce se un particolare tipo di minerale deve essere trattato come prodotto principale, come sottoprodotto o come impurità, determinando dunque il quantitativo di minerale da inviare all'impianto di trattamento. Dei tre fattori, il contesto economico è il più importante. Basti pensare che più del 75% dei progetti di estrazione sono stati prematuramente abbandonati, spesso a causa del crollo dei prezzi della materia prima, lasciando parte di quelle risorse non estratte (Laurence et al., 2011).

Il contesto economico rappresenta uno dei "colli di bottiglia" principali che ostacolano la valorizzazione dei tailings. Le concentrazioni degli elementi recuperabili non sono elevate e i costi per l'allestimento degli impianti di lavorazione sono alti, di conseguenza è necessario parecchio tempo prima di coprire gli investimenti necessari. Inoltre, molti metalli ed elementi sono presenti in eccesso sul mercato, provocando un abbassamento della domanda (e quindi del valore economico)

per quella tipologia di prodotti. Per questi motivi, le compagnie minerarie prediligono l'estrazione dei materiali vergini (Kinnunen and Kaksonen, 2019).

A questo proposito, Lèbre and Corder (2015), propongono un nuovo modello di *miniera innovativa*, la quale prevede una preventiva pianificazione della gestione degli scarti a monte dell'apertura della miniera, che includerebbe il futuro recupero dei materiali e, di conseguenza, la gestione dei rifiuti come possibile risorsa, evitando l'apertura di nuove miniere.

La letteratura scientifica è ricca di esempi di rivalorizzazione dei rifiuti minerari e, più in particolare, dei tailings. Essi sono spesso utilizzati per la fabbricazione di materiali da costruzione, grazie alle loro caratteristiche chimiche, simili a quelle dell'argilla e del cemento (Liu et al., 2019): possono essere utilizzati come materia prima per la preparazione di mattoni come sostituti dell'argilla (Li et al., 2017), o costituire un additivo per la produzione di cemento (Evdokimov et al., 2016); possono essere impiegati per sostituire i tradizionali prodotti chimici per produrre vetroceramica da costruzione, con elevati standard di qualità, mediante sinterizzazione (Ou et al., 2014), o schiume ceramiche (Liu et al., 2016) o ceramsite (Liu et al., 2017). Se inertizzati con leganti idraulici, i tailings possono essere utilizzati come materiale di riempimento nelle miniere sotterranee ancora in attività (Su et al., 2019), o per il riempimento di vuoti minerari nei siti abbandonati (Manca et al., 2014).

Tali metodologie non prevedono tuttavia l'estrazione dei minerali residui di valore, la quale richiederebbe un'attenta caratterizzazione mineralogica, geochimica e fisica del materiale trattato, al fine di garantire l'idoneità ad una nuova applicazione della matrice che li contiene. Dal punto di vista ambientale, l'intervento più efficace sarebbe il riutilizzo, dopo ritrattamento, dei materiali di scarto all'interno della stessa area mineraria, migliorando il valore paesaggistico e rafforzando la testimonianza della passata attività industriale.

1.4. Rifiuti minerari in Sardegna

L'attività estrattiva è stata per anni il traino dell'economia sarda, con livelli di produttività che si attestavano tra i più alti dell'Europa occidentale, tuttavia, se da un lato essa ha contribuito allo sviluppo economico dell'Isola, dall'altro, a causa dell'eccessivo sfruttamento delle risorse, ha lasciato una pesante eredità in termini di degrado ambientale e danni alla salute umana, con conseguente impossibilità, per le aree interessate, di accogliere una ripresa socio-economica anche nell'ottica di uno sviluppo sostenibile.

La Sardegna è una delle regioni italiane che maggiormente sono state interessate da intense attività minerarie, sia in termini di estensioni territoriali, sia per la durata temporale delle stesse. Il censimento delle aree minerarie dismesse, realizzato nel 2001 dalla Regione Autonoma della Sardegna (RAS) per la costituzione del Parco Geominerario, ha rilevato la presenza di 169 siti

minerari dismessi e una volumetria di residui stimata in circa 70 Mm³, suddivisi in bacini, discariche e abbancamenti di fini, come mostrato in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 – Ripartizione della volumetria di rifiuti minerari in Sardegna (RAS, 2007).

Tipologia smaltimento	Volumetria di rifiuti (Mm ³)
Bacini di decantazione dei fanghi	29
Discariche minerarie	33
Abbancamenti fini	9
Totale	71

Di questi, oltre l'80% è situato nell'area del Sulcis-Iglesiente-Guspinese, nel sud ovest dell'Isola (Tabella 1.3).

Tabella 1.3 – Ripartizione della volumetria di rifiuti nell'area del Sulcis-Iglesiente-Guspinese (RAS, 2003).

Tipologia di smaltimento	Volumetria di rifiuti (Mm ³)
Bacini di decantazione dei fanghi	28
Discariche minerarie	29
Abbancamenti fini	9
Totale	65

Tale porzione di territorio è stata identificata come Sito d'Interesse Nazionale (SIN) dal D.M. 468/01, perimetrata con Decreto del Ministero dell'Ambiente del 12 marzo 2003 e costituisce l'area maggiormente compromessa della Regione. Secondo il censimento eseguito dall'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e dei servizi Tecnici (APAT, oggi ISPRA), in Sardegna sono registrati 427 siti minerari dismessi, di cui circa il 75% erano coltivati a Blenda (161 siti) e Galena (160 siti) e distribuiti sul territorio come riportato in Figura 1.4.

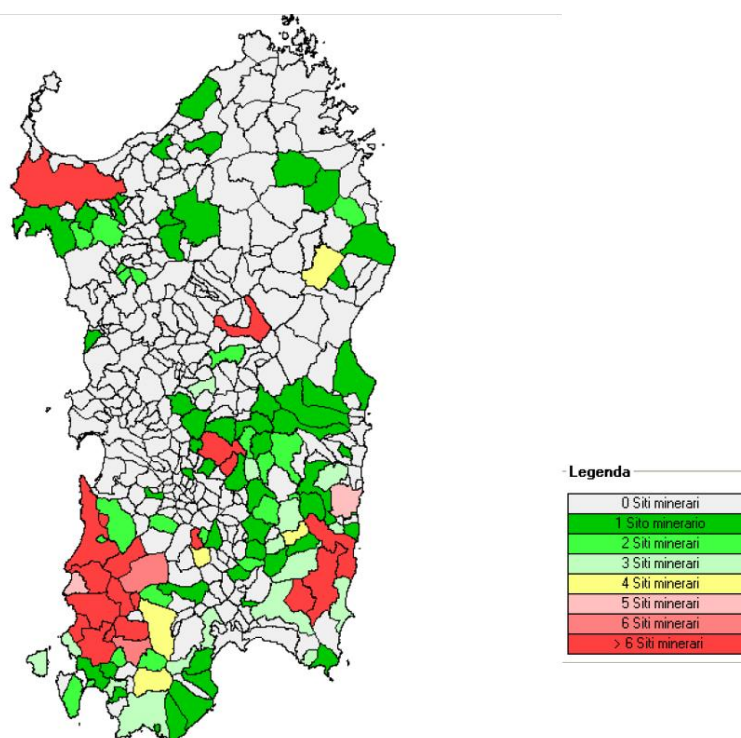


Figura 1.4 – Distribuzione dei siti minerari dismessi in Sardegna (APAT, 2006).

Circa il 40% della volumetria di rifiuti minerari presenti sul territorio sardo, è costituita dai bacini di decantazione dei fanghi (Tabella 1.2) derivanti dalle operazioni di arricchimento del “tout-venant”, mediante flottazione e idrogravimetria e, per quanto detto precedentemente, tali bacini costituiscono i principali centri di pericolo.

Infatti, nell’ambito della gestione dei residui, l’obiettivo della tutela ambientale costituiva un aspetto secondario e le modalità di smaltimento erano basate essenzialmente sui concetti di rapidità ed economicità, con i bacini di accumulo che erano, spesso, realizzati nei compluvi naturali. La diffusione dei contaminanti era accelerata dall’instabilità geotecnica degli stessi accumuli, i quali, una volta realizzati, erano lasciati sul posto, con opere di contenimento temporanee e non adatte a garantire un livello di sicurezza permanente.

In caso di aree minerarie situate in zone costiere, il trasporto da parte dell’acqua ha creato accumuli, anche di grosse dimensioni, di materiali contaminati negli stagni costieri, nelle foci dei fiumi e nei sedimenti marini.

Le caratteristiche geo-mineralogiche dei materiali oggetto di attività estrattiva in Sardegna consistono principalmente in elevate concentrazioni di piombo, zinco e rame, presenti come solfuri misti di Fe-Pb-Zn, Cu, accompagnati sempre da quantità inferiori di Cd, As, W e spesso da Cr, Ag, Co, Al e Mn. Inoltre, si registra un discreto numero di coltivazioni di F e Ba che, in alcuni casi, rappresentano sfruttamenti successivi di vecchi siti originariamente coltivati a solfuri di Pb-Zn. Le attività di estrazione hanno interessato anche minerali di ferro (Siderite, Ematite, Limonite), minerali ad uso industriale (Bentonite) e minerali ceramici (Feldspati e/o Terre refrattarie).

Per ridurre i danni derivanti dall’inquinamento delle aree minerarie dismesse, il Presidente del Consiglio dei Ministri ha provveduto, in seguito alla proposta della RAS, all’emanazione dell’ordinanza n. 3640 del 15 gennaio 2008, la quale prevede l’attuazione del Piano di Bonifica dei siti interessati delle aree dismesse e di quelle immediatamente limitrofe, previa perimetrazione (approvata insieme ai cronoprogrammi da porre in essere, attraverso l’ordinanza n. 2 del 23/02/08 del Commissario delegato).

L’obiettivo principale del Piano di bonifica delle aree minerarie dismesse (ultima versione a cura dell’Assessorato della Difesa dell’Ambiente della Regione Sardegna sottoposta a VAS e approvata dalla Giunta Regionale nel febbraio 2019) è il risanamento ambientale delle aree perimetrate: il Piano fornisce le indicazioni per l’attivazione, il coordinamento e la realizzazione degli interventi di bonifica e/o messa in sicurezza classificati ad alta priorità.

L’attività conoscitiva del Sulcis-Iglesiente-Guspinese, finalizzata alla bonifica dell’area, ha fatto emergere l’individuazione delle seguenti problematiche:

- Presenza di scavi, gallerie e trincee;
- Presenza di discariche e abbancamenti dei fini di risulta delle lavorazioni dei minerali;

- Contaminazione delle acque sotterranee;
- Depositi di residui minerari fini lungo il reticolo idrografico;
- Fenomeni di risalita delle acque di falda contaminate attraverso le gallerie e contaminazione delle acque superficiali.

Il piano bonifiche delle aree minerarie dismesse del Sulcis-Iglesiente-Guspinese suddivide il territorio in sei macroaree:

- Montevecchio Ponente;
- Montevecchio Levante;
- Barraxiutta;
- Masua;
- Malfidano;
- Valle del rio San Giorgio – Iglesias.

Per le aree sopra elencate, la Tabella 1.4 riporta i dati sulle volumetrie e i tenori medi di Pb e Zn dei residui minerari, provenienti dai Piani di Caratterizzazione (PdC), redatti da IGEA SpA, ai sensi del D.Lgs 152/2006, validati dall’Agenzia Regionale per la Protezione dell’Ambiente della Sardegna (ARPAS), approvati dall’Assessorato all’Industria della RAS e messi a disposizione del progetto CESA.

Tabella 1.4 – Volumetrie di residui minerari e tenori medi di Pb e Zn nell’area del Sulcis-Iglesiente-Guspinese.

Sito	Sotto area	Volume (m ³)	Volume TOT (m ³)	Pb (%)	Zn (%)
Cabitza			2 100	0.58	1.28
Campera			424 000	0.06	0.34
Campo Pisano			9 340 000	0.34	1.33
Genna Maiore			18 000	0.22	3.47
Genna Rutta			21 000	0.32	8.53
Masua	Bacini	3 800 000	4 460 000	0.23	0.98
	Area Industriale	660 000		0.50	2.00
Monte Agruxau			320 000	0.58	2.50
Monte Onixeddu			90 000	4.10	0.98
Monte Scorra			231 000	0.90	4.50
Monte Uda			26 300	2.71	0.87
	Cungiaus	660 000		1.64	4.40
	S. Marco	170 000		0.76	2.63
Monteponi	Gravimetria	260 000	1 600 000	1.00	4.80
	Fanghi rossi	620 000		1.20	6.40
	Discariche	60 000		1.12	0.73
	Area Industriale	700 000		2.06	2.00
Montevecchio Levante	Bacino Fanghi	5 000 000	12 660 000	0.28	0.67
	Tailings	6 900 000		0.31	0.25
Montevecchio Ponente	Discariche	2 200 000	2 800 000	0.81	0.75
Ingurtosu					
	Abbanamenti Fini	670 000		0.62	1.19
Nebida			215 000	1.57	3.15
San Giovanneddu			2 320 000	0.83	2.02
San Giovanni			270 000	2.33	2.34
Seddas Moddizzis			350 000	1.72	5.03

Dall’esame della tabella si nota come i materiali smaltiti presentano ancora elevati tenori di Pb e Zn, fino al 4.10% per il primo nel sito di Monte Onixeddu e addirittura fino all’8.53% per il secondo nel sito di Genna Rutta, entrambe situate nella macroarea della Valle del rio San Giorgio. Inoltre, è possibile individuare nel sito di Montevecchio Levante, l’area che ospita la più elevata volumetria di

residui del complesso minerario del Sulcis-Iglesiente-Guspinese e, di conseguenza, nonostante siano registrati tenori più bassi, costituisce l'area che necessita di una maggiore urgenza di intervento.

1.4.1 L'area mineraria di Montevecchio Levante

1.4.1.1 Inquadramento geografico

Il distretto minerario di Montevecchio-Ingurtosu ha costituito uno dei più ricchi giacimenti a solfuri di piombo e zinco d'Europa. Si trova nella Sardegna occidentale ed è situato tra i comuni di Arbus e Guspini nella provincia del Sud Sardegna (SU), circa 70 km a nord-ovest di Cagliari. Esso ricade all'interno del SIN del Sulcis-Iglesiente-Guspinese. L'area di interesse è costituita dalla porzione orientale di tale distretto, denominata Montevecchio Levante, individuabile graficamente nei Fogli 546 e 538 della Carta d'Italia IGM.

La presenza di diversi pozzi di estrazione, degli impianti di trattamento mineralurgico e dei relativi bacini per la raccolta dei fanghi di risulta, testimoniano i 150 anni di attività che hanno caratterizzato il polo minerario. Inoltre, sono presenti discariche di residui minerari grossolani, scavi a giorno e numerosi imbocchi di gallerie. Tuttavia, il bacino di raccolta dei tailings, mostrato in Figura 1.5, più delle altre strutture minerarie, ha modificato la morfologia e il paesaggio del territorio, rappresentando una delle maggiori emergenze ambientali.

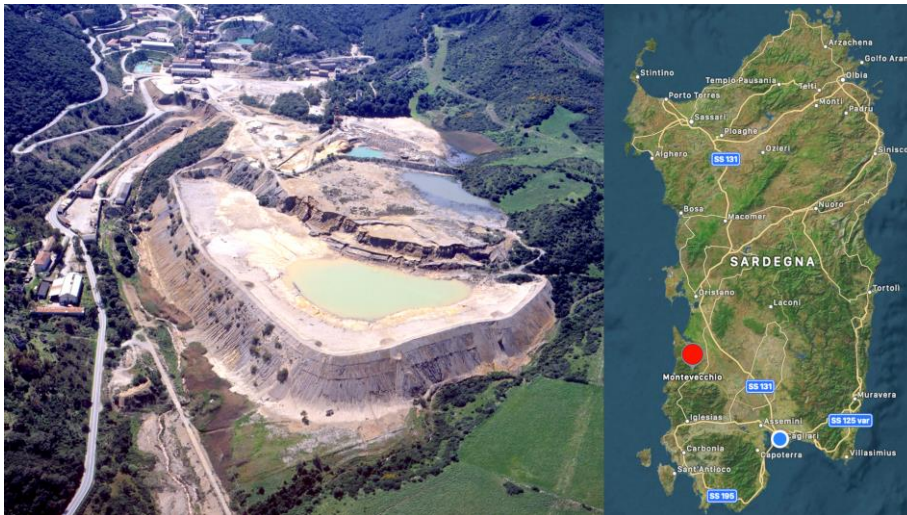


Figura 1.5 – Bacino sterili di Montevecchio Levante.

1.4.1.2 Cenni storici dell'attività mineraria

Le prime testimonianze dei lavori di estrazione nell'area risalgono all'epoca romana e pisana, ma è nel 1848, anno in cui l'imprenditore Antonio Sanna ottenne in perpetuo le concessioni minerarie, che prende il via lo sviluppo minerario di Montevecchio a livello industriale. Nell'arco delle intere

attività, si stima una quantità di materiale movimentato di circa 60 milioni di tonnellate, che hanno portato ad una produzione totale di Pb + Zn superiore ai 3 milioni di tonnellate.

All'inizio delle attività i lavori minerari consistevano in oltre 50 fosse distribuite lungo le creste dei filoni Picalinna, Sant'Antonio e Ingurtosu, dove il minerale veniva trattato mediante cernita manuale e frantumazione a martello all'imbocco di ogni livello.

Nel 1853, nel polo di Levante, fu costituita la prima laveria "a mano" (Laveria Rio) e due anni dopo, nel versante di Ponente, fu allestita la Laveria Sanna, attrezzata con frantoi, laverie cassoni, crivelli e costituiva il vero primo impianto di arricchimento mineralurgico.

Nel 1877 con la costruzione della Laveria Principe Tommaso, venne potenziato il versante di Levante. La miniera fu riorganizzata, dotandola in ogni livello di ferrovie a scartamento ridotto (Decauville), creando punti di collegamento ad ogni livello di profondità, in maniera tale da evitare fenomeni di allagamento e facilitare il trasporto del minerale ai livelli più bassi. Negli stessi anni, a seguito delle positive campagne di prospezione, fu iniziata la costruzione del Pozzo Sant'Antonio e della Laveria La Marmora, situata presso le sponde del Rio Mannu.

Nel 1881 venne realizzato il pozzo Amsicora, furono realizzati nuovi livelli e fu portata a compimento la costruzione del bacino Zerbino per l'alimentazione della Laveria La Marmora. La produzione di minerale passò così da 200 ton/anno dei primi anni a produzioni di circa 10 000 ton/anno di fine secolo.

La prima metà del '900 fu caratterizzata da alcuni periodi di crisi dovuti all'esplosione delle due Guerre Mondiali, in cui l'attività mineraria calò drasticamente a causa delle difficoltà di esportazione dei concentrati, ma furono gli anni in cui la miniera fu oggetto di ulteriori ammodernamenti e potenziamento degli impianti. Ciò permise alla miniera, tra il 1950 e il 1960, di raggiungere i massimi livelli di produzione, con 590 000 tonnellate di mercantili e 360 000 tonnellate di metalli contenuti.

Da qui in poi i tenori dei giacimenti calarono progressivamente, fino ad arrivare al 1991, anno in cui la miniera di Montevicchio chiuse definitivamente.

1.4.1.3 Centri di pericolo

La campagna di indagine svolta da IGEA SpA nell'ambito della stesura del Piano di Caratterizzazione dell'area, ha evidenziato la presenza di seguenti centri di pericolo:

- 16 scavi minerari per complessivi 33 700 m³ di rifiuti;
- 17 discariche minerarie che contengono una volumetria di residui stimata in 61 000 m³;
- 1 bacino di decantazione dei tailings che ospita circa 5 000 000 m³ di fanghi;
- 6 abbancamenti fini che contengono 6 800 000 m³ di materiale.

Nelle Figure 1.6 e 1.7 sono riportati, rispettivamente, gli istogrammi relativi alle volumetrie di rifiuti e ai tenori medi di Pb e Zn per i centri di pericolo individuati.

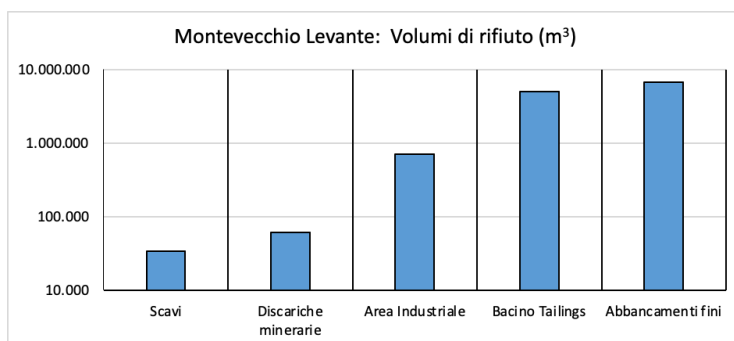


Figura 1.6 – Volumetrie di rifiuti stimate nei centri di pericolo di Montevecchio Levante.

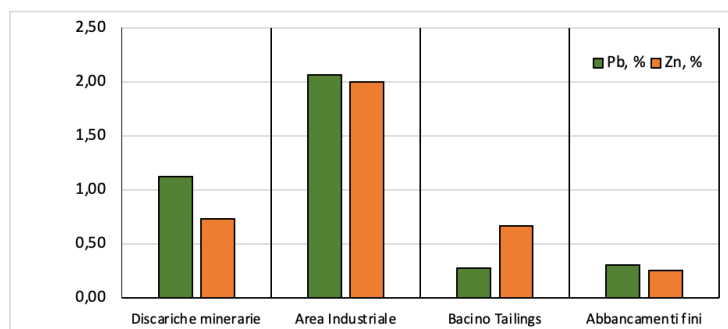


Figura 1.7 – Tenori medi di Pb e Zn nell'area di Montevecchio Levante.

1.5. Bonifica dei siti contaminati

In Italia è stato emanato il Testo Unico Ambientale (D.Lgs. 152 del 3 aprile 2006, entrato in vigore il 29 aprile dello stesso anno), con il quale è stata riordinata tutta la normativa in materia ambientale. Il decreto ha come obiettivo principale la promozione dei livelli di qualità della vita umana, da attuarsi tramite la salvaguardia ed il miglioramento delle condizioni ambientali, nonché tramite l'accorto e il razionale impiego delle risorse naturali.

Pertanto, tra gli obiettivi del decreto rientrano, in armonia con i principi e le norme europee, gli interventi di bonifica e di ripristino ambientale dei siti contaminati, trattati al Titolo V della Parte IV del decreto. Nell'allegato 5, della Parte IV, sono elencate le Concentrazioni Soglia di Contaminazione degli inquinanti (CSC), per le matrici ambientali (suolo, sottosuolo, acque sotterranee). In particolare per i suoli, la normativa distingue i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, dai siti ad uso industriale. Un sito all'interno del quale si registra il superamento della CSC, per uno o più elementi inquinanti, è definito come potenzialmente contaminato. La Tabella 1.5 riporta le CSC, espresse in mg/kg, dei metalli pesanti per le due categorie di suolo.

L'articolo 240 del decreto, definisce la bonifica come l'insieme degli interventi atti ad eliminare le fonti di inquinamento, o a ridurre le concentrazioni delle stesse ad un livello uguale o inferiore alle Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR), cioè quei livelli di contaminazione delle

matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione dell'analisi di rischio sito specifica, i cui superamenti richiedono la messa in sicurezza e/o la bonifica del sito.

Tabella 1.5 – Concentrazioni soglia di contaminazione, espresse in mg/kg, per i suoli a uso residenziale (A) e per i suoli ad uso industriale (B). (Allegato 5, alla Parte IV, Titolo V, D.Lgs. 152/2006).

ELEMENTO	CSC (A)	CSC(B)
Antimonio	10	30
Arsenico	20	50
Berillio	2	10
Cadmio	2	15
Cobalto	20	250
Cromo TOT	150	800
Cromo VI	2	15
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Selenio	3	15
Stagno	1	350
Tallio	1	10
Vanadio	90	250
Zinco	150	1500

Le scelte che si possono adottare per la gestione di un sito contaminato sono duplici:

1. Messa in sicurezza permanente;
2. Bonifica.

La messa in sicurezza consiste in quell'insieme di interventi atti a isolare le sorgenti inquinanti rispetto alle matrici ambientali circostanti e a garantire un elevato livello di sicurezza per le persone e per l'ambiente. Tra questi interventi si riscontrano interventi di protezione idraulica, stabilizzazione degli abbancamenti fini o bacini di sterili, regimazione idraulica nel caso di risorgenze di acque da lavori minerari, rimozione e smaltimento dei rifiuti pericolosi (Cigagna, 2006).

Le bonifiche sono classificate in due tipologie: *In Situ*, che prevedono l'intervento direttamente sul sito inquinato, senza asportazione di materiale, ed *Ex Situ* che prevedono, invece, lo scavo del materiale inquinato. Queste ultime sono ulteriormente suddivise sulla base del fatto che l'impianto di trattamento venga allestito sul sito (*Ex Situ – On Site*), o altrove (*Ex Situ – Off Site*). In Tabella 1.6 sono riassunti principali metodi di bonifica dei siti contaminati da metalli pesanti, riportati da Mulligan et al. (2001).

I metodi di bonifica sono dunque molteplici e la scelta della tecnologia più adatta dipende da diversi fattori, quali le caratteristiche dei contaminanti e dell'area inquinata e non esiste una singola tecnologia applicabile a tutti i contaminanti, in tutte le condizioni ambientali.

Nell'ambito del presente lavoro di dottorato, sono di interesse le tecniche di separazione fisica, tipiche dell'industria mineraria, che operano la separazione dei contaminanti che si concentrano in una determinata dimensione granulometrica o che si presentano in una determinata forma mineralogica. In particolare, si farà riferimento all'applicazione del processo di flottazione per il

ritrattamento dei tailings di Montevecchio Levante, prodotti dal vecchio impianto mineralurgico *Principe Tommaso*.

Tabella 1.6 – Tecniche di bonifica per suoli contaminati da metalli (Mulligan et al., 2001).

Tipologia	Tecnologia	Descrizione	Applicabilità	Costi (\$/t)
Contenimento	Fisico	Riduce mobilità dei fluidi	Per copertura di discariche	10 – 90
	Incapsulamento	Creazione di un rifiuto inerte	Iniezione di agenti chimici solidificanti	60 – 290
	Vetrificazione	Applicazione di energia elettrica per vetrificare i contaminanti	Per contaminazioni poco profonde e metalli poco volatili	400 – 870
Ex – Situ	Separazione fisica	Include trattamenti mineralurgici, tra cui flottazione	Per elevate concentrazioni di metalli	60 – 245
	Soil Washing	Utilizzo di tensioattivi per lisciviare i contaminanti	Per contaminanti solubili in acqua	25 – 300
	Pirometallurgico	Rimozione dei contaminanti attraverso elevate temperature	Per suoli altamente contaminati	200 – 1000
In – Situ	Barriere reattive	Fungono da filtro che trattiene i metalli	Adsorbimento e degradazione dei contaminanti nella barriera	60 – 245
	Soil flushing	Come soil washing	Per contaminanti solubili	100 – 200
	Elettrocinesi	Utilizzo di un campo elettrico	Applicabile per suoli saturi con falda a flusso lento	-
	Fitodepurazione	Uso di piante per estrarre i metalli	Per contaminazioni poco profonde	-

È stato dimostrato che la flottazione, tra le tecnologie di riprocesso dei tailings, costituisce il metodo più efficace e più economico per ridurre gli impatti ambientali causati dalla presenza di metalli pesanti (Yin et al., 2018).

Da un punto di vista economico, la scelta del metodo è, inoltre, giustificata dall'elevata volumetria di residui presenti nel sito (Tabella 1.4) e dal fatto che le tecniche di separazione fisica costituiscono la tecnologia di bonifica tra le meno costose a parità di tonnellata di materiale da trattare (Tabella 1.6). Inoltre, il ritrattamento dei tailings non richiede né l'estrazione del minerale dalla roccia incassante, che incide per più del 50% dei costi totali, né operazioni di frantumazione particolarmente dispendiose dal punto di vista energetico, né trasporto dei materiali, in quanto, come si è detto, i bacini di decantazione degli sterili sono spesso situati in prossimità dello stesso impianto mineralurgico.

2. FLOTTAZIONE

2.1 Generalità

La flottazione combina fenomeni chimici, fisici e fisico-chimici ed è il processo maggiormente utilizzato in ambito minerario per la separazione dei minerali sulla base delle loro proprietà superficiali, in particolare l'idrofobicità (Fuerstenau et al., 2009). Il sistema è complesso e coinvolge 3 fasi: una fase liquida generalmente costituita dall'acqua, una fase solida costituita dal minerale e una fase gassosa costituita dall'aria.

Piccole bolle d'aria sono introdotte sul fondo della cella di flottazione, contenente la sospensione costituita dal minerale e dall'acqua, che viene mantenuta in agitazione mediante un rotore. Le bolle risaliranno dal basso verso l'alto e, nel loro moto ascensionale, incontreranno le particelle solide disperse; quelle idrofobiche aderiranno alle bolle e verranno trasportate in superficie, formando uno strato schiumoso ricco di particelle facilmente asportabili. Se le particelle sono idrofiliche, dopo la collisione scivolano sulla superficie della bolla ricadendo in sospensione nella torbida, senza che esse siano recuperate. Una rappresentazione del principio di flottazione è riportata in Figura 2.1.

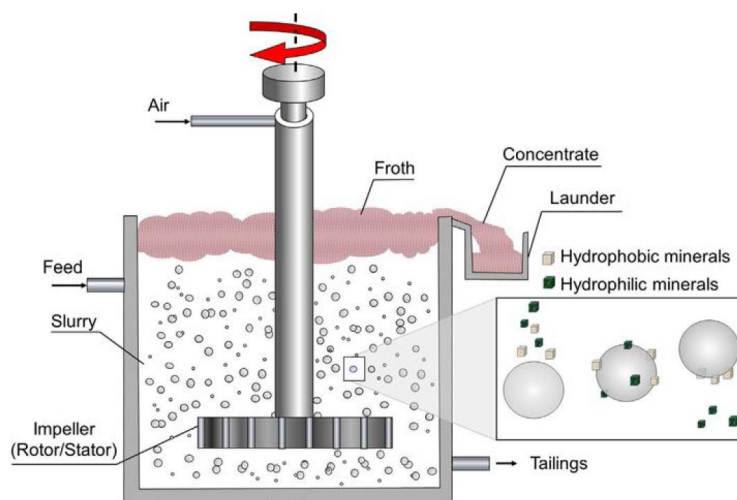


Figura 2.1 – Principio del processo di flottazione (Wills and Finch, 2016).

Poiché molti minerali non sono naturalmente idrofobici, è necessario introdurre nella torbida opportuni reagenti di flottazione che, sulla base della loro funzione, si distinguono in:

- *Collettori*, che adsorbendosi sulle superfici delle particelle solide hanno la funzione di renderle idrofobiche e, quindi, flottabili;
- *Schiumatori*, aggiunti per la produzione di bolle fini necessarie ad incrementare il tasso di collisione bolle-particelle e per garantire la formazione di schiume stabili;

- *Modulanti*, che si suddividono in attivanti e deprimenti, i quali favoriscono o ostacolano rispettivamente l'adsorbimento dei collettori sulle superfici solide;
- *Modificatori*, con funzione di regolatori del pH della fase liquida della torbida (Bulatovic, 2007).

Il processo, se condotto in batch, è applicabile solo alle particelle relativamente fini, all'interno di un range granulometrico che va da pochi mm a 10^{-4} mm. Per la flottazione delle particelle con diametro inferiore ai $10\ \mu\text{m}$ è possibile ricorrere al processo in colonna. La flottabilità di un minerale è dunque governata dalle interazioni tra variabili chimiche e fisiche. Le prime mirano a controllare la transizione delle particelle dallo stato idrofilico a quello idrofobico, mentre le seconde includono le caratteristiche del minerale (dimensione delle particelle, grado di liberazione) e i parametri operativi di lavoro (flusso d'aria immessa nella cella, velocità del rotore, dimensione delle bolle ecc.) (Wills and Finch, 2016).

La misura dell'idrofobicità di una particella solida è espressa in termini di angolo di contatto (θ), il quale è determinato dall'equilibrio meccanico sotto l'azione di tre tensioni interfacciali (Figura 2.2), cioè la tensione superficiale solido-gas (γ_{SG}), la tensione superficiale solido-liquido (γ_{SL}) e la tensione superficiale liquido-gas (γ_{LG}) (Awatey et al., 2014).

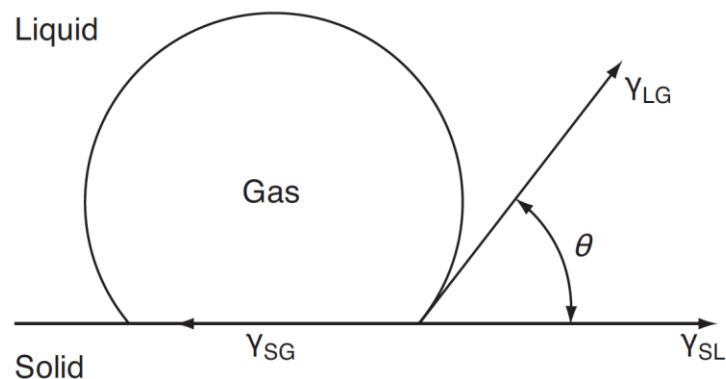


Figura 2.2 – Rappresentazione, in 2D, dell'angolo di contatto e delle forze di tensione superficiale (Fuerstenau et al., 2009).

L'equilibrio fra le tensioni superficiali è descritto dall'equazione (2.1), detta equazione di Young:

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos\theta \quad (2.1)$$

La forza richiesta per rompere l'aggregato bolla particella è chiamata lavoro di adesione (W_{SG}), ed è uguale al lavoro richiesto per separare l'interfaccia solido-gas. Tale lavoro è espresso dall'equazione (2.2):

$$W_{SG} = \gamma_{LG} + \gamma_{SL} - \gamma_{SG} \quad (2.2)$$

Combinando l'equazione (2.1) con la (2.2) si ottiene:

$$W_{SG} = \gamma_{LG} (1 - \cos\theta) \quad (2.3)$$

Dunque, dalla (2.3) si può notare come all'aumentare dell'angolo di contatto, maggiore sarà il lavoro di adesione, cioè sarà necessario più lavoro affinché si verifichi il distacco della particella dalla bolla (Wills and Finch, 2016).

I valori degli angoli di contatto che si trovano generalmente nelle schiume di flottazione variano in un range tra 0° e 90° (Morris et al., 2008):

- Idrofobicità bassa per $\theta < 30^\circ$;
- Idrofobicità intermedia per $30^\circ < \theta < 70^\circ$;
- Idrofobicità elevata per $\theta > 70^\circ$.

La stabilità dell'aggregato bolla-particella dipende, oltre che dall'idrofobicità, anche dalle caratteristiche fisiche della stessa particella. Essa si staccherà dalla bolla se le forze di distacco (F_{dist}) saranno più grandi della massima forza di adesione (F_{att}). All'equilibrio si avrà:

$$F_{dist} = F_{att} \quad (2.4)$$

Considerando una particella sferica all'interfaccia solido-liquido, la forza di adesione può essere espressa come:

$$F_{att} = \pi\gamma \frac{d_p}{2} (1 - \cos\theta) \quad (2.5)$$

Dove γ è la tensione superficiale all'interfaccia, d_p è il diametro della particella e θ è l'angolo di contatto.

All'interno di una cella di flottazione agitata meccanicamente, le forze di distacco sono dovute sia alle turbolenze generate dal rotore, il quale provoca vortici che fanno oscillare le particelle situate sulla superficie della bolla, sia al peso della particella immersa, parzialmente ridotto dalla galleggiabilità del liquido circostante. Tali forze possono essere espresse, rispettivamente, come:

$$F_v = m(2\pi f)^2 A = \frac{\pi d_p^3}{6} \rho_p (2\pi f)^2 A \quad (2.6)$$

$$F_g = \frac{\pi d_p^3}{6} (\rho_p - \rho_l) g \quad (2.7)$$

$$F_{dist} = F_v + F_g \quad (2.8)$$

Con A è indicata l'ampiezza della vibrazione (m), f è la frequenza di oscillazione (Hz), m è la massa (kg), d_p , ρ_p , ρ_l e g sono rispettivamente il diametro e la densità della particella (m), la densità del liquido e l'accelerazione gravitazionale (Awatey et al., 2014; Fosu et al., 2015). Dalle equazioni riportate si vede come tutte le forze siano proporzionali alle dimensioni delle particelle. Le forze di distacco aumentano con il cubo della dimensione, ne deriva che la flottabilità è massima per dimensioni intermedie delle particelle e, generalmente, buoni recuperi di minerale sono ottenuti nei circuiti industriali di flottazione all'interno di un range dimensionale compreso fra 30 μm e 150 μm (Mankosa et al., 2016).

2.2 Reagenti di flottazione

2.2.1 Collettori

I collettori sono composti chimici organici, che differiscono tra loro per la composizione chimica. Essi sono aggiunti in seno alla torbida e, adsorbendosi selettivamente all'interfaccia solido-liquido, formano uno strato idrofobico sulla superficie delle particelle del minerale che si vuole recuperare, creando le condizioni ideali per la loro adesione alle bolle e il loro recupero nello strato schiumoso. I collettori possono interagire con la superficie del minerale sia mediante chemisorbimento, sia adsorbimento fisico. Il primo è un processo altamente selettivo, in cui gli ioni, o le molecole, del collettore interagiscono chimicamente con la superficie del solido, formando, in alcuni casi, dei veri e propri nuovi composti insolubili, altamente idrofobici, che precipitano sulla superficie della particella di minerale. Nel secondo caso, gli ioni, o le molecole, del collettore interagiscono con le particelle attraverso attrazione elettrostatica o attraverso legami deboli come le forze di Van der Waals. Tuttavia, la natura di questi legami non garantisce una sufficiente selettività, inoltre le specie chimiche adsorbite fisicamente possono essere desorbite facilmente dalla superficie, a seguito di un cambiamento delle condizioni del sistema (Kawatra and Eisele, 1992).

Sulla base della loro solubilità in acqua possono essere suddivisi in *collettori non-ionici* (oli di idrocarburi, praticamente insolubili) e *collettori ionici* (solubili). Questi ultimi, in funzione della carica elettrica che ne deriva, possono essere ulteriormente suddivisi in *collettori anionici* e *collettori cationici*, costituiti da molecole eteropolari che contengono un gruppo idrocarbonico non-polare (che

conferisce idrofobicità alla particella) e un gruppo polare che interagisce con la superficie del minerale. I collettori anionici si distinguono in ossidrilici e sulfidrilici, che si differenziano rispettivamente per la presenza dei gruppi funzionali -OH e -SH. I collettori sulfidrilici (o thioi) come gli xanthati, i ditiolfosfati e i ditiocarbamati, sono i più largamente usati per la flottazione dei minerali solfuri e la loro capacità di rendere flottabile un minerale dipende dalle caratteristiche del gruppo polare e dalla lunghezza della catena idrocarbonica. (Bulatovic, 2007).

Il meccanismo di adsorbimento dei collettori thioi sui minerali solfuri non è pienamente conosciuto, anche se sono state proposte diverse teorie (Pan et al., 2021):

- Teoria scambio ionico;
- Teoria chimica;
- Teoria elettrochimica;
- Teoria molecolare neutra.

La teoria maggiormente accettata è quella elettrochimica, per la quale si instaura un flusso di elettroni tra una specie ossidante o anodica (donatore) ed una specie riducente o catodica (accettore). Se si considerano i collettori xantati, il risultato di questa interazione è una reazione anodica tra il minerale e il collettore, che porta all'ossidazione della superficie del minerale e alla creazione di un legame chimico tra l'atomo di zolfo presente nel gruppo funzionale dello xantato e il catione metallico presente sulla superficie della particella; il ribilanciamento di carica avverrà attraverso la reazione catodica di riduzione dell'ossigeno disciolto che porta alla produzione di gruppi ossidrilici OH⁻; le due reazioni possono essere espresse come (Bruckard et al., 2011):



Con M che indica il catione metallico, S lo zolfo e X lo ione dello xantato.

Un incremento, nella torbida, della concentrazione di ioni OH⁻ sposterà la reazione catodica verso sinistra, rallentando la reazione tra minerale e collettore, provocando la non sufficiente idrofobicizzazione della particella.

Nonostante i ditiolfosfati, grazie alla più bassa elettronegatività dell'atomo di P presente nel gruppo funzionale, siano collettori più selettivi degli xantati, questi ultimi sono i collettori più importanti. Essi sono sali solubili in acqua, hanno buona stabilità in condizioni alcaline e richiedono l'utilizzo di agenti modulanti per raggiungere un'adeguata selettività, in quanto reagiscono indifferentemente con tutti i minerali solfuri presenti nella torbida (Adkins and Pearse, 1992; Bagci et al., 2007)

Per quanto riguarda i collettori cationici, sono anch'essi dei composti organici e sono tutti accomunati dal fatto di avere l'atomo di azoto (N) presente nel loro gruppo funzionale. Tra quelli che trovano maggiore applicazione in campo industriale, si collocano le ammine. Esse derivano dall'ammoniaca (NH_3) e si classificano in ammine primarie, secondarie e terziarie a seconda del numero di sostituzioni dell'atomo di idrogeno con un radicale idrocarbonico, il quale contiene dagli 8 ai 22 atomi di carbonio. Generalmente, le ammine primarie sono quelle maggiormente impiegate per la flottazione di silicati e minerali ossidati. Presentano inoltre buone proprietà collettrici per un ampio range di pH, da 1.5 a 11 (Bulatovic, 2007).

2.2.2 Agenti regolatori del pH e modulanti

I collettori che sono addizionati alla torbida devono avere la caratteristica di adsorbirsi selettivamente al minerale target, così da non penalizzare il tenore del concentrato. Per questo motivo, insieme ai collettori, sono aggiunti altri reattivi chimici che hanno la funzione di regolare il pH della torbida, da cui la selettività è dipendente. Generalmente, il pH è regolato in senso basico o acido utilizzando rispettivamente NaOH o HCl. In Figura 2.3 sono riportate le curve di flottabilità per pirite, galena e sfalerite in funzione del pH.

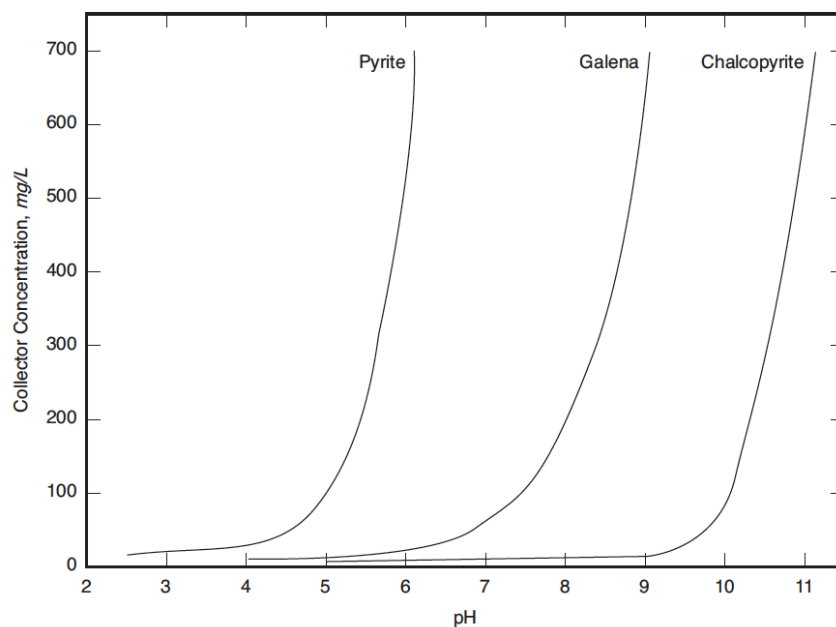


Figura 2.3 – Curve critiche di flottazione per pirite, galena e sfalerite (Fuerstenau et al., 2007).

Il diagramma è utile per identificare le condizioni in cui i minerali possono essere flottati. Si nota come la flottazione della pirite avvenga in campo acido, mentre la galena flotta fino a pH 9; ne consegue che nel campo a sinistra della prima curva flottano entrambe le specie, mentre nel campo compreso fra le due curve flotta solo la galena. Per effettuare dunque la separazione delle due specie sarà opportuno porsi nel campo di pH compreso fra le due curve.

Se si considera un dato tipo di un solido, in presenza di un dato collettore, la curva critica di flottazione rappresenta graficamente la relazione:

$$\frac{X^-}{OH^-} = \text{cost} \quad (2.11)$$

Se inizialmente tale rapporto è maggiore della costante, la concentrazione di ioni X^- deve diminuire fino al raggiungimento delle condizioni di equilibrio espresse dalla relazione 2.11, affinché il collettore possa essere adsorbito sulla superficie solida. Se invece il rapporto di cui sopra è minore della costante, deve diminuire la concentrazione degli OH^- e saranno questi ad essere adsorbiti. Ne consegue che gli ioni del collettore sono in competizione con gli ioni ossidrilici (Fuerstenau et al., 2007). Inoltre, il pH della torbida influenza la carica superficiale della particella, che assume valori positivi in campo acido e valori negativi in campo basico, sulla base della quale è fatta la scelta di un collettore anionico o cationico. Esistono valori di pH, per i quali la carica superficiale è nulla, detti *punti zero di carica* (PZC) dove la particella di minerale non interagisce con il collettore. Molti minerali solfuri, con superficie non ossidata, hanno un PZC intorno a pH 2 – 3 (Mirnezami et al., 2012).

Nel caso in cui le curve critiche di flottazione delle specie da separare siano coincidenti, o comunque così vicine da non garantire che il pH si mantenga costantemente all'interno della fascia fra di esse compresa, la selettività della flottazione non può essere richiesta al pH, ma ad altre sostanze, sali inorganici (che per altro spesso modificano anche il pH della torbida) che, in funzione dell'azione esercitata, assumono la denominazione di reattivi *attivanti* e *deprimenti*. I primi, adsorbendosi sul solido, modificano la superficie della particella in modo da renderla capace di adsorbire un particolare collettore e quindi flottabile, viceversa, i secondi inibiscono l'adsorbimento del collettore rendendo la particella non flottabile. Tuttavia, è importante sottolineare che un medesimo reattivo può agire sia da attivante sia da deprimente, a seconda del tipo di minerale e del tipo di collettore (Kawatra and Eisele, 1992). In Tabella 2.1 sono riportati una serie di attivanti e deprimenti generalmente utilizzati nella pratica industriale.

Tabella 2.1 – Principali attivanti e deprimenti utilizzati in flottazione.

Reattivo	Funzione
Solfato di rame	Attivante della sfalerite
Cianuro	Deprimente per sfalerite e pirite
Calce	Deprimente pirite
Silicato di sodio	Deprimente silicati
Cromati	Deprimenti della galena

2.2.3 Schiumatori

Come i collettori, anche gli schiumatori sono sostanze organiche eteropolari, costituite da uno o più radicali idrocarbonici e da uno o più gruppi polari che permette loro di orientarsi preferibilmente all'interfaccia aria-acqua. Una classificazione delle varie tipologie di schiumatore può essere fatta sulla base delle loro proprietà a differenti valori di pH (Tabella 2.3).

Tabella 2.3 – Classificazione dei collettori (Bulatovic, 2007).

Condizioni acide	Condizioni Neutre	Condizioni basiche
Fenoli	Alcoli alifatici	Base di piridina
Alchil solfati	Alcoli ciclici	
	Paraffine	
	Eteri glicole propilenico	
	Eteri di poliglicole	
	Eteri di poliglicole glicerolo	

Le due categorie principali di reagenti impiegati nell'industria mineraria come schiumatori, sono gli alcoli e i poliglicoli. I primi generalmente contengono dai 4 ai 10 atomi di C, in una forma lineare, ramificata, ciclica o aromatica e come gruppo funzionale possiedono lo ione OH^- ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$). Di questi, il più diffuso è lo schiumatore MIBC, metil-isobutil-carbinol.

Gli schiumatori poliglicoli, hanno formula generale $\text{R}(\text{OC}_3\text{H}_6)_n\text{OH}$ in cui R può essere un atomo di H, e in tal caso si ha a che fare con un glicol propilenico. A questa famiglia di schiumatori appartiene la serie di reagenti Dowfroth, distinti in funzione del loro peso molecolare in Dowfroth 200, 250, 450 e 1012. Generalmente, gli alcoli sono adatti per la flottazione di particelle fini, mentre i poliglicoli per particelle più grosse (Klimpel and Isherwood, 1991; Klimpel, 1995). Inoltre, Azgomi et al. (2009) trovarono che l'effetto degli alcoli si esauriva più velocemente rispetto a quello dei poliglicoli, cioè non permettevano di trattenere l'aria nella schiuma per un tempo sufficientemente lungo da garantire recuperi accettabili di minerale.

Una condizione necessaria affinché la flottazione possa avvenire con successo è rappresentata dalla capacità delle bolle d'aria introdotte nella torbida, di aderire alle particelle solide idrofobiche e di trascinarle in superficie fino a formare uno strato schiumoso mineralizzato. Quando la fase liquida è un liquido puro, polare o non polare, la schiuma è instabile avendo vita brevissima: le bolle generate tendono a riunirsi spontaneamente, secondo un fenomeno detto di coalescenza, per formare bolle di dimensioni maggiori, che risalgono in superficie senza formare lo strato schiumoso. Tuttavia, quando la fase liquida contiene delle sostanze a superficie attiva (tensioattivi), la coalescenza delle bolle è fortemente ritardata e si creano le condizioni per la formazione di uno strato di schiume. A tal proposito, le più importanti funzioni di un agente schiumatore sono quelle di:

- Aiutare la formazione delle bolle e permettere la dispersione dell'aria nella torbida;
- Regolare la dimensione delle bolle e prevenire il fenomeno di coalescenza;
- Regolare la forma delle bolle e la loro velocità di risalita;

- Rendere stabile lo strato schiumoso (Chipfunhu et al., 2019)

La dimensione delle bolle è espressa come *Sauter mean bubble size* (d_{32}), dalla relazione:

$$d_{32} = \frac{\sum d_i^3}{\sum d_i^2} \quad (2.12)$$

Dove d_i è il diametro della i -esima bolla. All'aumentare della concentrazione di schiumatore all'interno della cella di flottazione, il diametro medio (d_{32}) diminuisce fino a un valore minimo, oltre il quale ulteriori incrementi della concentrazione di schiumatore non hanno effetto sulla dimensione della bolla. Tale concentrazione di reagente schiumogeno è definita *Critical Coalescence Concentration (CCC)* e rappresenta il dosaggio ottimale di reattivo per inibire la coalescenza delle bolle. Essa è espressa come la concentrazione per la quale si ottiene una riduzione della dimensione del 95% (CCC95), comparata alla dimensione di una bolla generata in assenza di schiumatore (Laskowski et al., 2003).

Dimensioni ridotte incrementano sia il numero, sia la superficie specifica delle bolle, migliorando l'efficienza di collisione tra esse e le particelle. Ad un aumento della concentrazione di schiumatore corrispondono velocità di risalita più basse, che si traducono in tempi di residenza delle bolle nella torbida più lunghi, grazie ai quali incrementa il numero di collisioni con le particelle, migliorando le cinetiche di flottazione.

2.3 Flottazione dei minerali solfuri di piombo e zinco

I minerali solfuri di piombo e zinco sono i minerali più abbondanti che esistono in natura e possono essere trovati ovunque nel mondo. In generale, per uno specifico minerale o per un certo gruppo di minerali, può essere individuato un metodo di flottazione standardizzato, in quanto la struttura cristallina del minerale e le sue proprietà chimiche, non variano in misura fondamentale. Tuttavia, a causa della grande varietà di minerali di piombo e zinco sparsi in tutto il mondo, tutti i processi standard richiedono delle modificazioni in quanto alcuni fattori, caratteristici del grezzo che si considera, esercitano la loro influenza. Fra tali fattori possono citarsi le varie modalità di associazione delle varie specie costituenti il grezzo (tessitura, grado di liberazione), la natura della ganga (acida o basica) la presenza eventuale di ossidazioni superficiali ecc. (Bulatovic, 2007).

La sfalerite (ZnS) si presenta sempre in associazione con altri minerali solfuri, come calcopirite ($CuFeS_2$), galena (PbS) e pirite (FeS_2). Per effettuare la separazione di queste specie mediante flottazione, è necessario operare con reagenti modulanti che attivano o deprimono le

particelle solide, così da recuperare il minerale target e prevenire l'involontaria flottazione delle specie ad esso associati (Finkelstein, 1997).

La Tabella 2.4 riassume le tipologie e i dosaggi dei reagenti chimici utilizzati nella pratica industriale per la separazione dei minerali solfuri di Pb-Zn.

Tabella 2.4 – Tipi e dosaggi di reagente nella flottazione sequenziale di Pb e Zn (Manca et al., 2021)

Minerale Flottato	Reagente	Dosaggio (g/t)	Ruolo
Galena	Cianuro di sodio (NaCN)	10 – 195	Deprimente sfalerite
	Solfato di zinco (ZnSO ₄)	50 – 500	Deprimente sfalerite
	Isopropil xantato di sodio	25 – 40	Collettore
	Amil xantato di potassio	5 – 60	Collettore
	Etil xantato di potassio	40 – 80	Collettore
Sfalerite	Solfato di rame (CuSO ₄)	250 – 1000	Attivante sfalerite
	Isopropil xantato di sodio	20 – 110	Collettore
	Amil xantato di potassio	25 – 70	Collettore
	Etil xantato di potassio	40 – 80	Collettore

2.3.1 Meccanismo di attivazione della sfalerite

Condizione necessaria affinché si verifichi la reazione chimica tra collettore e particella solida, risiede nel fatto che il minerale deve possedere proprietà di materiale conduttore, così che possa instaurarsi uno scambio di elettroni tra le molecole di collettore e la superficie del minerale. In linea generale tutti i minerali solfuri rispondono bene ai collettori sulfidrilici. La sfalerite, non essendo un materiale conduttore, interagisce scarsamente con i collettori tioli a catena corta e il composto zinco-xantato che deriva dalla reazione sarà relativamente solubile, non garantendo la formazione di uno strato idrofobico sufficientemente stabile (Wills and Finch, 2016).

Per tale motivo, la flottazione della sfalerite è attivata modulando la torbida con ioni di rame, inseriti all'interno della cella in forma di solfati o nitrati. Il processo di attivazione può essere innescato anche da altri ioni di metalli pesanti, come ad esempio gli ioni di piombo, di cadmio e di argento; essi, tuttavia, non sono largamente utilizzati o perché non convenienti dal punto di vista economico, o per la loro tossicità, o perché sono già presenti come impurità all'interno del reticolo cristallino del minerale. La separazione della sfalerite effettuata con ioni di rame potrebbe risultare problematica nel caso in cui, nella torbida, siano presenti specie mineralogiche che sono anch'esse suscettibili a reagire con gli stessi ioni. È il caso della pirite, che viene attivata dal rame e potrebbe essere inavvertitamente flottata insieme alla sfalerite

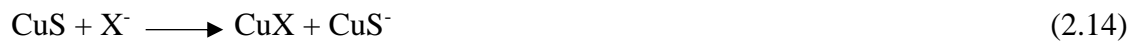
È accettato che il meccanismo di attivazione della sfalerite, utilizzando solfato di rame (CuSO₄), è basato su un meccanismo di scambio ionico per il quale, per ogni ione di Zn²⁺ rilasciato

in soluzione, si verifica l'adsorbimento di ioni Cu^{2+} sulla superficie delle particella attraverso la reazione:



Gli ioni di Cu^{2+} sono adsorbiti dalle particelle e ridotti a Cu^+ , con conseguente ossidazione dello zolfo (S) presente sulla superficie della sfalerite e, come si vede dalla reazione 2.13, la formazione di solfuro di rame (Covellite o Calcocite) sulla superficie del solido. Tali reazioni di ossido-riduzione possono portare, inoltre, alla formazione di prodotti intermedi come un reticolo carente di metallo, o di polisolfuri (S_n^{2-}) o anche zolfo elementare (S_n^0) che rendono la superficie sufficientemente idrofobica per essere flottata senza collettore.

Successivamente, le molecole di collettore, ad esempio xantato (X^-), reagiranno con i cationi di rame presenti sulla superficie del minerale, portando alla formazione di un composto Cu(I)-xantato, specialmente per bassi valori di pH, secondo la reazione 2.14 (Finkelstein et al., 1997; Laskowski et al., 1997; Chen and Yoon, 2000; Chandra and Gerson, 2009).



Nella pratica industriale, tuttavia, la flottazione della sfalerite avviene in campo basico, instaurando un meccanismo di attivazione che non sarà più svolto dagli ioni Cu^{2+} , ma dagli idrossidi $\text{Cu}(\text{OH})_2$, che in ambiente alcalino precipitano sulla superficie (Laskowsky et al., 1997). Tale processo di attivazione è riassunto dalla reazione 2.15. Gli idrossidi di rame adsorbiti, sono instabili e tendono a reagire per formare specie di solfuro di rame (Finkelstein et al., 1997)



La speciazione degli ioni di rame in soluzione è dipendente dal pH, come mostrato in Figura 2.4.

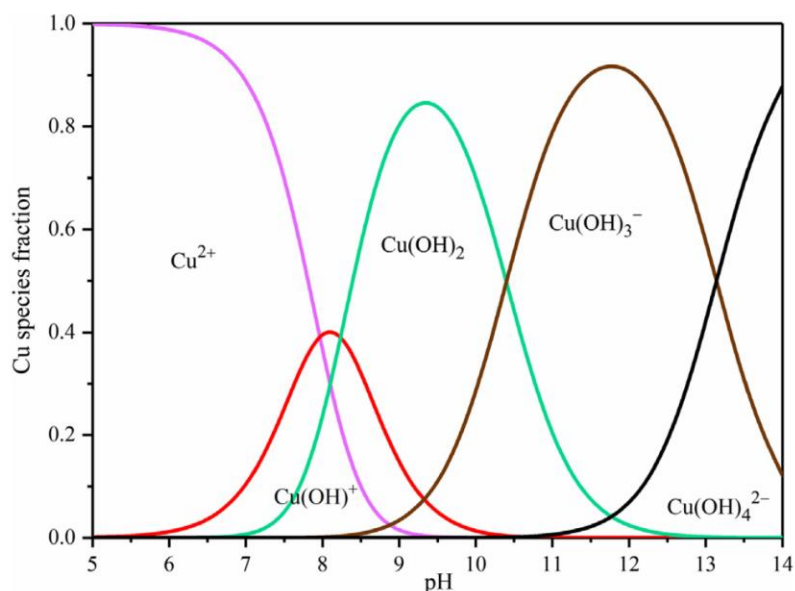


Figura 2.4 – Speciazione del rame in funzione del pH (Wang et al., 2019).

Per valori di pH minori di 5.5, le specie di rame esistono in soluzione come Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{OH})^+$. All'aumentare del pH, aumenta gradualmente $\text{Cu}(\text{OH})^+$ che rimane presente fino a pH 10.5. $\text{Cu}(\text{OH})_2$, appare a pH 7 e Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})^+$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ esistono in soluzione in campo neutro per valori di pH compresi tra 7 e 8. A pH 8 appare $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, il quale diventa il maggior componente in campo alcalino.

Albrecht et al. (2016), mostrano come la speciazione del rame nella torbida sia dipendente, oltre che dal pH, anche dal dosaggio di reattivo e dalla temperatura (Figura 2.6).

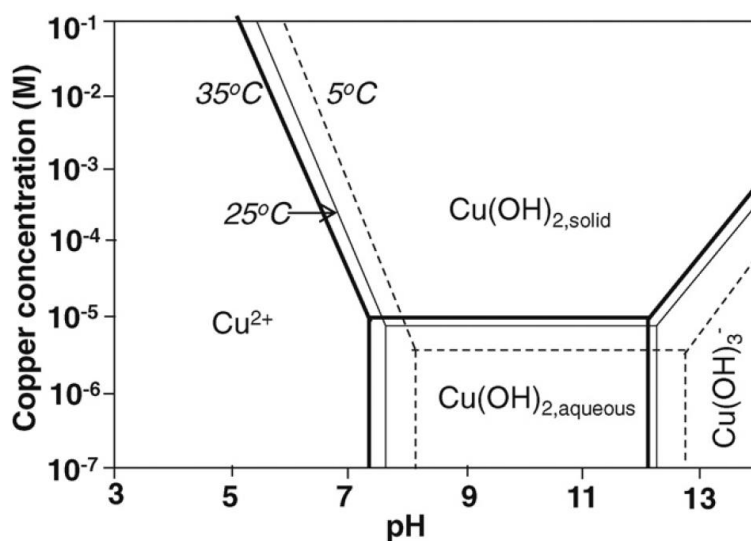


Figura 2.6 – Speciazione del rame in funzione del pH della torbida, del dosaggio di reattivo e della temperatura (Albrecht et al., 2016).

In campo basico, dosaggi elevati di solfato di rame, portano alla precipitazione dell'idrossido di rame sulla superficie della sfalerite. Il recupero del solfuro di zinco aumenta, all'aumentare del dosaggio

di attivante fino ad arrivare a un valore massimo, a cui corrisponde il massimo numero di ioni di zinco in superficie che possono essere rimpiazzati dagli ioni di rame, e per il quale ulteriori incrementi di reagente non hanno effetti. La decrescita del recupero è attribuibile proprio all'effetto deprimente dovuto alla presenza dell'idrossido di rame precipitato che ricopre le specie idrofobiche formate in precedenza sulla superficie della particella; l'aggiunta di collettore xantato, tuttavia, ristabilisce il recupero e la cinetica di flottazione della sfalerite attivata.

2.3.2 Depressione della sfalerite

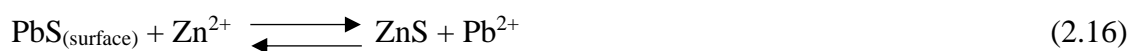
L'attivazione della sfalerite può avvenire anche in maniera involontaria, a causa della dissoluzione dei minerali solfuri presenti nel grezzo. Se essa è presente in associazione con calcopirite, galena e pirite, la sua flottazione deve dunque essere prima depressa, a pH mediamente basici, nel circuito di recupero del rame e del piombo per essere successivamente recuperata, regolando il pH della torbida in campo basico, così da ottenere la separazione dalla pirite (Albrecht et al., 2016).

La depressione della sfalerite è effettuata con reagenti inorganici, tra cui solfato di zinco ($ZnSO_4$), cianuri, solfiti e loro miscele. È stato dimostrato che il solfato di zinco inibisce la flottazione della sfalerite per valori di pH compresi tra 8 e 10. All'interno di questo range i cationi metallici di zinco formano idrossili e idrossidi di zinco che si adsorbono, o precipitano, sulla superficie della particella, i quali riducono l'adsorbimento del collettore, rendendo il minerale idrofilico. Finkelstein and Allison (1976) individuano tre aspetti che possono spiegare l'adsorbimento di queste specie sulla superficie:

- Le specie si adsorbono fisicamente sulla superficie delle particelle, creando un effetto di coagulazione che riduce l'effetto di trascinamento meccanico di quelle stesse particelle all'interno dello strato schiumoso;
- Si forma un precipitato sulla superficie attraverso l'azione di siti nucleanti;
- Un monostrato di idrossido di zinco precipita sulla superficie e si adsorbe chimicamente, fornendo una superficie adatta per l'attacco di riprecipitati.

Grano et al. (1988), usarono il solfato di zinco per separare la galena dalla sfalerite. I risultati evidenziano che, a pH 8.5 (modificato con calce), un dosaggio di 0.9 kg/t di reattivo era sufficiente per deprimere il recupero di sfalerite dal 54% al 20%, zinco, senza penalizzare il recupero di galena.

El-Shall et al. (2000) studiarono la depressione della sfalerite, attivata involontariamente dalla dissoluzione nella torbida degli ioni di piombo. Essi mostrarono come la flottazione del solfuro di zinco era completamente depressa, nella fase di recupero della galena, in presenza di 0.001 mol/L di solfato di zinco, per pH superiori a 7.5. Gli autori motivano il meccanismo di depressione attraverso la reazione:



Essi giustificano l'effetto deprimente del solfato di zinco, come un meccanismo di scambio ionico in cui i cationi Zn^{2+} rimpiazzano gli ioni Pb^{2+} precedentemente adsorbiti sulla superficie della sfalerite. Tuttavia, contrariamente a quanto avviene per l'attivazione con ioni di Cu, lo scambio ionico non è accettato come meccanismo di attivazione della sfalerite con ioni di Pb (Liu et al., 2020).

Cao and Liu (2020) utilizzarono una miscela di ZnSO_4 e DMDC (dimetil ditiocarbamato di sodio), per deprimere la sfalerite nella flottazione dei solfuri di piombo e zinco. Il recupero di Zn nel concentrato di piombo diminuiva dall' 85% a 21.7% e dal 92% a circa il 32%, utilizzando rispettivamente DMDC e ZnSO_4 a pH compreso tra 4 e 10. La combinazione dei due reagenti in rapporto 1:3, consentiva di abbattere ulteriormente il recupero di Zn fino a valori di circa il 5% a pH 9.

I risultati erano in accordo con quanto ottenuto da Liu et al. (2018), i quali usarono la stessa miscela di reagenti per deprimere la sfalerite nella flottazione della calcopirite. Il recupero di Zn nel concentrato di Cu diminuiva all'aumentare del dosaggio di reagente e all'aumentare del pH; notarono che la depressione della sfalerite in ambiente acido era debole, trovando la condizione ottimale a pH 10.

Reagenti ampiamente impiegati nella depressione della sfalerite (e della pirite), sono i cianuri, utilizzati sotto forma di sali sodici o potassici. L'azione del cianuro è quella di eliminare il complesso metallo-xantato dalla superficie della sfalerite (solubilizzandolo). Questa interpretazione, consente di classificare i complessi metallo-xantato in tre gruppi sulla base della loro solubilità:

- Insolubili nei cianuri;
- Debolmente solubili nei cianuri;
- Facilmente solubili nei cianuri.

I complessi appartenenti al primo gruppo sono facilmente separabili dai quelli del secondo e del terzo gruppo. Il composto zinco-xantato, contrariamente a quello piombo-xantato, è facilmente solubile nei cianuri, per cui la separazione galena-sfalerite può essere facilmente ottenuta utilizzando cianuro. Il composto rame-xantato è debolmente solubile, per cui la separazione tra minerali solfuri di rame e la sfalerite, è più difficoltosa, sarebbe utile accoppiare l'effetto di bassi dosaggi di cianuro sufficienti a portare in soluzione i composti zinco-xantato, con l'utilizzo di collettori sulfidrillici a catena corta (numero di atomi di C inferiore a 3). Inoltre, il cianuro reagisce selettivamente con gli ioni di Cu presenti in soluzione, o sulla superficie del solido, formando complessi rame-cianuro (ad esempio

$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$) che impediscono l'adsorbimento del rame sulla superficie della sfalerite (Wills and Finch, 2016).

ZnSO_4 è spesso utilizzato insieme al cianuro sia per ridurre il dosaggio di quest'ultimo, sia per ottenere un miglior effetto deprimente della sfalerite nei circuiti di flottazione dei minerali solfuri di rame e piombo.

Anche i solfiti esercitano una funzione deprimente nei confronti della sfalerite attraverso:

- Formazione di uno strato di solfito di sodio;
- Formazione di sali di solfito di metalli pesanti insolubili e conseguente riduzione della concentrazione di ioni in soluzione, riducendo l'attivazione indesiderata della sfalerite;
- Decomposizione dello xantato a causa della reazione di ossidazione promossa dal solfito;
- Modifica del potenziale di ossido riduzione della polpa che limita l'adsorbimento del collettore (Misra et al., 1995).

Pur essendo ottimi deprimenti, tali reagenti costituiscono un problema dal punto di vista ambientale e della salute umana, basti pensare all'elevata tossicità che caratterizza il cianuro. Al giorno d'oggi, a causa della crescente pressione ambientale, stanno dunque ricevendo sempre più attenzione i deprimenti organici, senz'altro più ecologici.

Tra questi ricade il chitosan, un polimero prodotto dalla deacetilazione parziale della chitina che è contenuta nei gusci dei crostacei. È altamente biodegradabile, non tossico e, grazie alla presenza dei gruppi amminici e idrossilici, ha ottime capacità di chelazione degli ioni metallici. È stato dimostrato che il chitosan, usato in coppia con EDTA, era un ottimo deprimente della sfalerite nella separazione dei minerali solfuri di Pb-Zn in ambienti mediamente acidi (Huang et al., 2013).

2.4 Flottazione dei minerali ossidati di zinco

I principali minerali ossidati di zinco di interesse industriale sono la smithsonite (ZnCO_3), la willemite (Zn_2SiO_4), l'emimorfite ($\text{Zn}_4\text{SiO}_7(\text{OH}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$) e le calamine. L'interesse per la loro flottazione nasce dall'esigenza di trovare nuove fonti di approvvigionamento di materia prima, così da fronteggiare il progressivo esaurimento dei giacimenti di minerali solfuri di zinco.

La flottazione dei minerali ossidati, in particolare quelli di zinco, è più complessa rispetto a quella dei rispettivi minerali solfuri. Essi possiedono, infatti, una maggiore affinità con l'acqua, le cui molecole possono essere adsorbite chimicamente dalle particelle rendendone difficoltoso il loro recupero mediante flottazione (Wu et al., 2015). I metodi più importanti per la flottazione dei minerali ossidati di zinco sono (Ejtemaei et al, 2014):

- Solfurazione attraverso solfuro di sodio (Na_2S) e flottazione con collettori cationici come le ammine;

- Flottazione diretta con collettori carbossilici;
- Solfurazione e attivazione con ioni metallici e flottazione con collettori anionici come gli xantati;
- Flottazione con collettori mercaptanti;
- Utilizzando agenti chelanti;
- Utilizzando miscele di collettori anionici e cationici.

Nella pratica, il metodo più comune di flottazione utilizzato commercialmente per il trattamento dei minerali ossidati di zinco è la solfurazione con Na_2S , seguita dal trattamento con ammine (Irannajad et al., 2009). In soluzione, il solfuro di sodio si dissocia secondo le relazioni (Bulatovic, 2007):



La Figura 2.6 mostra la speciazione di Na_2S in funzione del pH della torbida di flottazione. Si nota come per valori di pH minori di 7 prevale la presenza di H_2S , a pH maggiori di 7 la specie dominante è HS^- , S^{2-} è maggiormente presente per pH maggiore di 13.

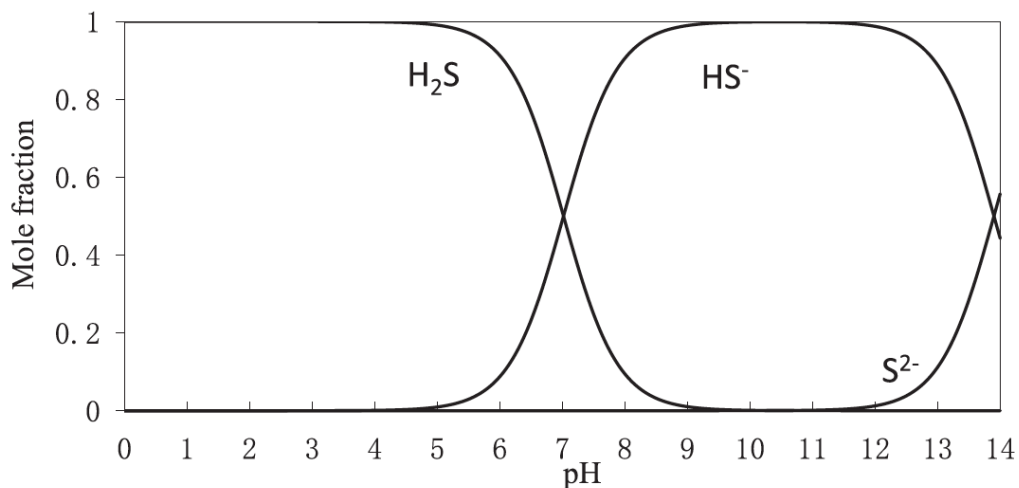


Figura 2.6 – Distribuzione delle specie di Na_2S in funzione del pH (Chen et al., 2018).

Studi di laboratorio evidenziano come la specie responsabile del meccanismo di attivazione dei minerali ossidati di zinco sia HS^- , che adsorbendosi rende la superficie del minerale carica negativamente, favorendo l'attrazione elettrostatica tra la particella e il collettore cationico (Salum et

al., 1992). Attraverso il processo di solforazione con Na_2S , la superficie del minerale ossidato assume caratteristiche simili a quelle di un minerale solfuro e può essere flottato più efficacemente; se ad esempio si considera il caso della smithsonite trattata con Na_2S , sulla sua superficie si avrà la formazione di un film sottile di solfuro di zinco secondo la reazione (Wu et al., 2015):



Differentemente da quanto accade nella flottazione dei minerali solfuri o dei minerali ossidati di piombo e rame, un eccesso di Na_2S non ha un effetto deprimente sulla flottazione dei minerali ossidati di zinco.

È stato dimostrato che Na_2S , inoltre, è un buon agente attivante nella flottazione con ammine di emimorfite e willemite in un campo di pH compreso fra 7 e 13, con valori di recupero che erano più alti per la willemite. Quest'ultima, infatti, è un silicato con il gruppo tetraedrico (SiO_4^{4-}) legato con i cationi di Zn, mentre nell'emimorfite gli atomi di Zn sono tetraedricamente coordinati con i tre atomi di O nel tetraedro di Si e con uno ione ossidrilico. Ne risulta una minore mobilità dei cationi di Zn nell'emimorfite rispetto alla willemite (Castro et al., 1974; Salum et al., 1992; Chen et al., 2018).

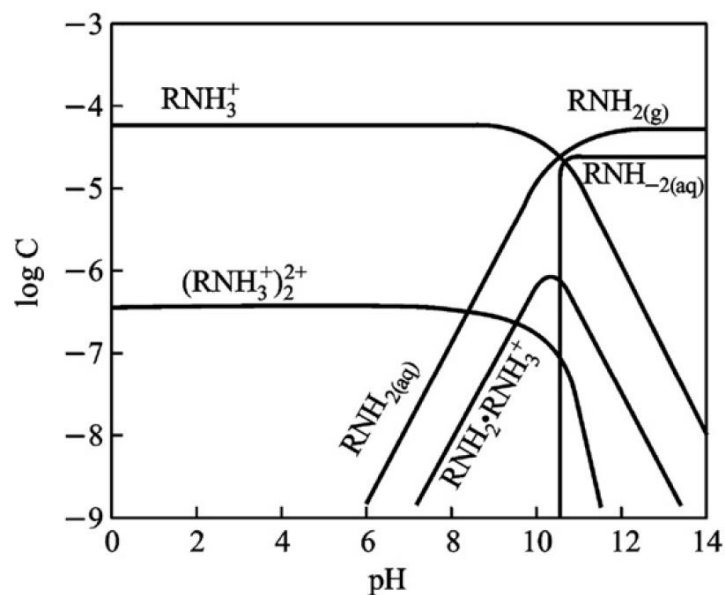


Figura 2.7 – Distribuzione delle specie di ammina in funzione del pH (concentrazione totale = 5×10^{-5} mol/l, Chen et al., 2018).

Le ammine primarie a catena lunga si dissociano completamente per valori di pH superiori a 8. La loro concentrazione in soluzione incrementa con il pH, raggiungendo il 50% a pH 10 e quasi il 100% a pH 11. Le migliori condizioni di flottazione per i minerali ossidati di zinco, sono generalmente

trovate per valori di pH superiori a 10 (Salum et al., 1992), ossia nel campo in cui l'ammina è presente in forma libera (Figura 2.7). Nel campo di pH compreso fra 10.5 e 12, l'ammina esiste in forma di $\text{RNH}_{2(\text{aq})}$; questo suggerisce che tale specie è responsabile per la collezione dei minerali ossidati di zinco, mentre la specie RNH_3^+ incrementa la flottabilità dei minerali di ganga (Peres et al., 1994).

Il processo non solo richiede un attento controllo del dosaggio dei reagenti e del pH della torbida, ma è anche pesantemente ostacolato dalla presenza dei limi che causano il fenomeno del così detto *slime coating*, poiché vanno a costituire una vera e propria barriera fisica che rende difficoltoso l'adsorbimento del collettore sulla superficie della particella. Il tutto si traduce in un maggiore consumo di reattivi e in una flottazione meno selettiva (Ejtemaei et al., 2011).

Il comportamento di flottazione di questi minerali è influenzato dal grado di dispersione del solido contenuto nella fase liquida all'interno della cella. Tale grado di dispersione è incrementato con l'impiego di specifici reagenti, tra cui silicato di sodio, tripolifosfato di sodio ed exametafosfato di sodio (Navidi Kashani and Rashchi, 2008) ma la sola dispersione della torbida non è sufficiente per ottenere una selettività adeguatamente elevata; per questo motivo il trattamento dei minerali ossidati di zinco con collettori cationici prevede uno step di slimatura, preliminare alla flottazione, finalizzato alla rimozione delle particelle più fini e caratterizzate da cinetiche di flottazione più lente (Peres et al., 1994).

La Tabella 2.5 riporta i valori di pH, i tipi di attivanti e collettori con i loro rispettivi dosaggi, che sono generalmente usati per il recupero dei minerali ossidati di Zn, secondo il metodo di solfurazione con solfuro di sodio e flottazione con ammine.

Tabella 2.5 – Dosaggi di Na_2S e ammina nella flottazione dei minerali ossidati di Zn (Manca et al., 2021).

Solfuro di sodio (g/t)	Collettore		pH
	Tipo	Dosaggio (g/t)	
2000	Dodecilammina	300	11.5
3000	Armac C	300	11.5
4500	Armac C	1000	11.5
3400	Ammine	356	11
3000	Armac C	800	11

2.5 Il ritrattamento dei tailings per flottazione

2.5.1 Considerazioni generali

Il riprocesso dei rifiuti prodotti da un precedente processo di trattamento è un'operazione non eccezionale nel campo nell'industria mineraria e dipende dalle condizioni economiche e dal contesto dell'area. Un classico circuito industriale di flottazione è generalmente costituito da tre sezioni

(Figura 2.8): una di sgrossatura (*rougher*) con cui si recupera gran parte della specie utile, una di esaurimento (*scavenger*) con cui si cerca di recuperare la porzione di specie utile che non è stata collezionata nella sezione precedente, e una di rilavaggio (*cleaner*) attraverso la quale il concentrato acquista i requisiti minimi di qualità richiesti per quella tipologia di prodotto. Ciascuna sezione può includere uno o più step di flottazione a seconda di quelli che sono gli obiettivi da raggiungere.

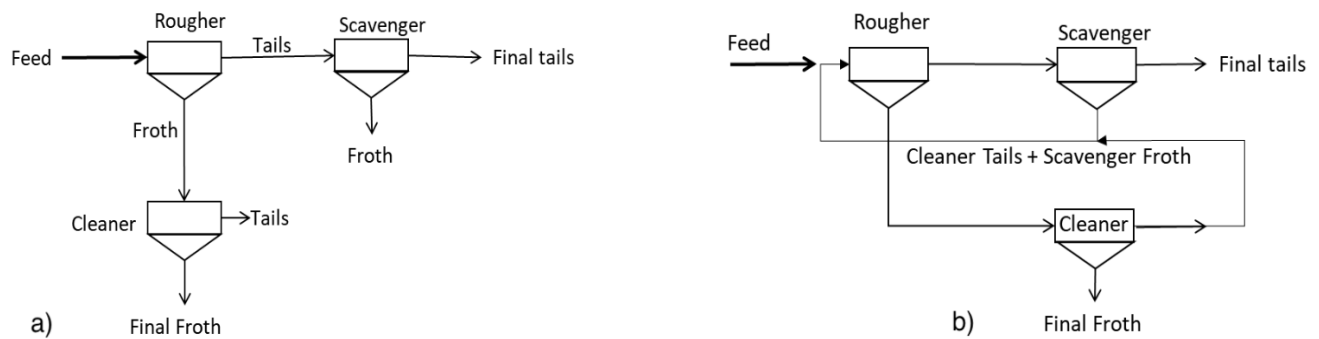


Figura 2.8 – Flowsheet di flottazione aperto a) e chiuso b).

Nel caso di flowsheet di senza ricircolo, il trattamento del materiale genera tre prodotti:

- Un concentrato (*Final Froth*);
- Un rifiuto (*Final Tails*);
- Un prodotto misto (*Cleaning Tails più Scavenger Froth*).

Nel caso di flowsheet con ricircolo del prodotto misto, si otterranno solo due prodotti: il concentrato e il rifiuto. Nel convenzionale processo mineralurgico, l'obiettivo della flottazione è sempre stato quello di ottenere un concentrato con un elevato tenore in metallo. Inoltre, il contenuto di metallo presente nel rifiuto non era preso in considerazione dal punto di vista degli effetti ambientali, ma solo da un punto di vista economico. Per quanto detto nel Capitolo 1, l'interesse crescente nel riprocesso dei tailings trova giustificazione nella possibilità di ottenere dei vantaggi economici, che non sono inibiti dai bassi tenori in metallo dei residui mineralurgici (Babel et al., 2018).

I casi di ritrattamento riportati nella presente sezione sono citati nella letteratura tecnico-scientifica internazionale per alcuni aspetti esaminati. Rappresentano quindi solo una parte dei ben più numerosi processi industriali attualmente in corso per la produzione di concentrati di Zn da tailings. Tra questi ultimi si citano, a titolo di esempio, tre casi recenti riguardanti Australia e Zambia, sui quali non sono state effettuate analisi critiche sul processo.

Il primo riguarda i tailings contenuti nei depositi di Woodlawn, Currawang e Cowley Hills (New Galles del Sud), derivanti dal trattamento dei minerali di Cu e Zn e prodotti tra il 1978 e il 1998.

La quantità totale è di 9.5 Mt, con tenori medi di Pb e Zn rispettivamente del 1.3% e 2.1%. L'attività di ritrattamento è iniziata nel 2019 con l'obiettivo di arrivare a ritrattare 1.5 Mt/anno, con livelli di produttività di 40kt/anno di Zn (Heron Resources, 2016).

Il secondo considera il ritrattamento di circa 77 Mt di tailings, situati nei pressi della Century Mine (Lawn Hill) con un tenore medio di Zn del 3%. Le attività condotte tra giugno 2018 e giugno 2019 hanno portato alla produzione di circa 50 kt di concentrato di Zn, con tenori che oscillavano tra il 48% e il 51%. L'obiettivo è quello di incrementare la capacità di ritrattamento fino a 12 Mt/anno (New Century Resources, 2019).

Il terzo interessa il riprocesso dei vecchi tailings di Zn-Pb-V della miniera di Kabwe in Zambia, recentemente acquistata dalla Jubilee Metals Group, per recuperare le specie utili contenute in circa 6.4 Mt di materiale e che ammontano a 360 kt di Zn e 350 kt di Pb (Jubilee Metals Group, 2019).

I casi riportati nel seguito fanno riferimento al ritrattamento per flottazione dei tailings di sfalerite, con possibili associazioni mineralogiche secondarie, o in alcuni casi, al trattamento del minerale primario a basso tenore (*low-grade*). Essi includono anche casi di mineralizzazioni complesse in cui il recupero di sfalerite è un obiettivo secondario. I processi considerati sono quelli per la flottazione sia dei solfuri di Zn, sia dei composti ossidati secondari, per cui i casi sono divisi in due gruppi riportati nelle Tabelle 2.6 e 2.9.

I dati raccolti riguardano l'origine del materiale, le concentrazioni delle specie utili, i reagenti utilizzati, i risultati ottenuti e, in alcuni casi la determinazione dell'ottimale dimensione delle particelle (d_{80}) del materiale con cui la flottazione è alimentata. I casi relativi al trattamento dei minerali solfuri sono ulteriormente divisi sulla base dell'effetto del pH e del dosaggio di reagente.

2.5.2 Flottazione della sfalerite dai tailings

La sfalerite è la fonte principale per la fornitura mondiale di Zn. Considerando il valore economico e la crescente domanda, i tailings di sfalerite possono essere usati come un'accettabile fonte di Zn (Bagheri et al., 2020). La Tabella 2.6 mostra le caratteristiche generali (tenore alimentazione, tipo di applicazione, sito di origine del materiale) dei casi discussi. I composti mineralogici più frequentemente esaminati sono quelli che associano la sfalerite con la galena, la pirite e i minerali ossidati di Pb e Zn; talvolta sono presenti calcopirite e pirrotite. La separazione delle specie mineralogiche presenti è regolata da variazioni di pH e dal tipo e dosaggio dei reagenti.

Tabella 2.6 – Flottazione dei solfuri di Zn: casi di studio (tailings e minerali low-grade).

Autori	Tenore Zn Alimentazione (%)	Applicazione	Tipo di alimentazione	Sito
Güven et al. (2010)	3.23	Industriale	Tailings	Balya (Turchia)
Sun et al. (2012)	6.49	Industriale	Low-grade	Yunnan Province (Cina)
Dai et al. (2014)	2.59	Industriale	Tailings	Inner Mongolia (Cina)
Evdokimov and Evdokimov (2014)	0.38	Industriale	Tailings	Unalsky (Russia)
Soltani et al. (2014)	3.50	Laboratorio	Low-grade	Taknar (India)
Zhou et al. (2014)	0.74	Industriale	Tailings	Fujian Province (Cina)
Lv et al. (2015)	0.33	Industriale	Tailings	Shandong Province (Cina)
Shang and Tan (2016)	6.50	Industriale	Low-grade	Yunnan Province (Cina)
Heydari et al. (2019)	7.64	Laboratorio	Tailings	Kooshk (Iran)
Luo et al. (2016)	3.15	Industriale	Low-grade	Jangsu Province (Cina)
Zhang et al. (2019)	2.73	Industriale	Low-grade	Dulong (Cina)
Bagheri et al. (2020)	12.70	Laboratorio	Tailings	Kooshk (Iran)

2.5.3 Effetto del pH

La flottazione è generalmente condotta in condizioni alcaline, in cui molti collettori, compresi gli xantati, sono stabili. L'alcalinità è controllata attraverso il dosaggio calce, carbonato di sodio e, in misura minore, idrossido di sodio (Wills and Finch, 2016).

Come detto in precedenza, il controllo del pH assume una rilevante importanza nel caso siano presenti più specie utili da separare. La galena flotta selettivamente dalla sfalerite in un ambiente mediamente alcalino, con valori di pH compresi tra 8 – 10 e, successivamente, la sfalerite viene attivata con ioni di rame. La flottazione della sfalerite attivata con rame è debolmente influenzata da un cambio di pH, mostrando buone caratteristiche di flottabilità nel range di pH da 5.5 a 12 (Shen et al., 1998; Quast and Hobart, 2006; Soltani et al., 2014). In Tabella 2.7 sono riassunti i valori di pH proposti dagli Autori per il recupero della sfalerite dai tailings

Tabella 2.7 – Valori di pH in funzione delle specie mineralogiche da separare.

Autori	Specie mineralogiche da separare	pH
Güven et al. (2010)	Galena e sfalerite dalla pirite	9
Soltani et al. (2014)	Calcopirite dalla sfalerite	10.54
	Sfalerite dalla pirite	9.99
Zhou et al. (2014)	Galena e sfalerite dalla pirite	13
Lv et al. (2015)	Calcopirite e galena dalla sfalerite	10
	Sfalerite dalla pirite	10
Heydari et al. (2019)	Galena dalla sfalerite	8.5
	Sfalerite dalla pirite	12
Bagheri et al. (2020)	Sfalerite dalla pirite	5.5

Soltani et al. (2014) studiarono la separazione della calcopirite dalla sfalerite regolando il pH della torbida nel range 8 – 12 utilizzando calce: la condizione ottimale fu trovata a pH 10.54. La successiva separazione della sfalerite dalla pirite fu effettuata a pH 9.99, per il quale si registrava un recupero di Zn del 72.19%.

Zhou et al. (2014) ottennero un concentrato unico di Pb-Zn-Ag conducendo la flottazione a pH 13 regolato con calce.

Lv et al. (2015) portarono a 10 il pH della torbida con ipoclorito di sodio, così da separare la calcopirite e la galena dalla pirite e dalla sfalerite. Quest'ultima veniva poi riattivata per effettuare la separazione dalla pirite, ottenendo un recupero di Zn pari all'80.68%.

Heydari et al. (2019) studiarono la flottazione della galena e della sfalerite dalla pirite. Gli Autori trovarono la condizione ottimale per la separazione della galena dalla sfalerite a pH 8.5. Nella successiva flottazione della sfalerite, aumentando il pH da 9 a 12 usando calce, il recupero della pirite nel concentrato di Zn diminuiva drasticamente dal 37% al 7%, con l'efficienza di separazione della sfalerite dalla pirite che aumentava dal 47.47% al 65.31%.

La calce, oltre che da regolatore del pH, ha la funzione di deprimente per la pirite ma, talvolta, non è il reattivo più adatto, poiché introduce ioni Ca^{2+} nel sistema (Wills and Finch, 2016; Bagheri et al., 2020), che causano un incremento della viscosità della torbida all'aumentare del pH. In test eseguiti a diversi valori di pH (5.5, 6.0, 8.5, 10.5), condotti usando calce come agente modificatore, la viscosità raddoppiava incrementando il pH da 5.5 a 10.5. Come risultato, la dispersione delle bolle all'interno della cella era ostacolata, riducendo conseguentemente l'efficienza di collisione. Quindi, la condizione ottimale per la separazione della sfalerite dalla pirite fu trovata a pH 5.5, ossia il pH naturale della torbida (Bagheri et al., 2020).

2.5.4 Effetto del tipo e del dosaggio di reagente

Il dosaggio e il tipo di reagenti da utilizzare in flottazione, deve essere scelto sulla base delle caratteristiche chimiche e mineralogiche del materiale da trattare. Lo schema di reagenti deve essere messo a punto in maniera tale da massimizzare l'efficienza di separazione delle specie utili dalla ganga, il loro recupero e il tenore del concentrato commerciale. Tale schema è tanto più complicato, quanto più è complessa la mineralogia del materiale.

Güven et al. (2010) testarono i tailings di Pb-Zn provenienti da Balya (Turchia), le cui analisi chimiche avevano evidenziato tenori di Pb e Zn del 3.43% e 3.12% rispettivamente. La flottazione dei minerali solfuri fu condotta in maniera tale da ottenere un concentrato ad alto tenore di Zn, da un campione ad elevato contenuto di pirite macinato al di sotto di 0.053 mm. Valutando l'efficacia di diversi collettori e notando l'impossibilità di flottare insieme minerali solfuri e minerali ossidati, la miglior combinazione di reagenti per flottare i minerali solfuri di Pb e Zn fu 2000 g/t di metabisolfito

di sodio (Na_2SO_5) usato come deprimente della pirite, 1000 g/t di CuSO_4 come agente attivante della sfalerite, 225 g/t AERO 3418A (collettore ditiofosfato) e 12 g/t di metilisobutil carbinol (MIBC) come agente schiumatore. In accordo con il flowsheet riportato in Figura 2.9, dosando i reagenti in 5 step di sgrossatura a pH 9, seguiti da 13 step di rilavaggio con 200 g/t di Na_2SO_5 , fu ottenuto un concentrato con tenore in Zn del 43.02% e in Pb del 12.50%.

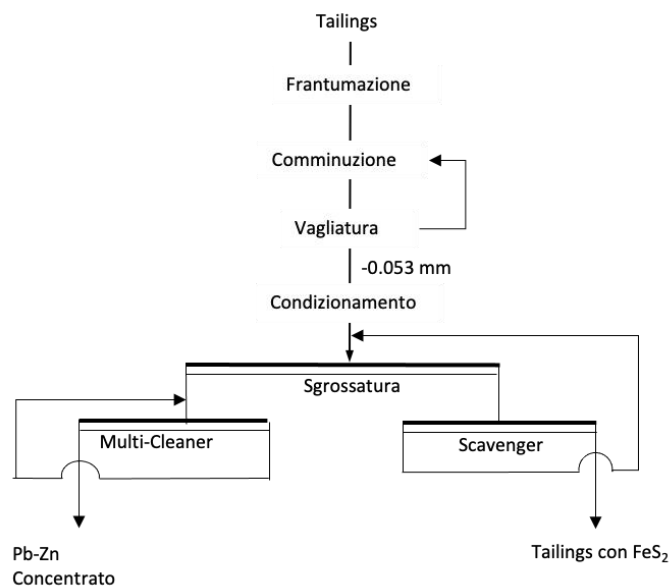


Figura 2.9 – Flowsheet di flottazione dei tailings di Pb-Zn (Güven et al., 2010).

Per separare la galena dalla sfalerite, Sun et al. (2012) eseguirono test di flottazione a bassa alcalinità su un campione proveniente dalla provincia di Yunnan (Cina) macinato al di sotto di 0.074 mm, contenente il 2.98% di Pb e il 6.49% di Zn. Come deprimente della sfalerite utilizzarono un nuovo reattivo (YZN) sintetizzato in laboratorio, creato con ZnSO_4 e Na_2CO_3 . La depressione della sfalerite fu soddisfacente ma un eccesso nel dosaggio di YZN provocava la depressione della galena. Secondo lo schema in Figura 2.10, dopo la flottazione della galena, la sfalerite fu riattivata con CuSO_4 , il cui dosaggio ottimale fu trovato a 600 g/t. Gli Autori evidenziano come incrementando il dosaggio di CuSO_4 da 200 g/t a 600 g/t il tenore di Zn nel concentrato aumentava da 25.35% a 49.27%, con valori di recupero che aumentavano da 21.27% a 75.10%. Ulteriori incrementi di CuSO_4 si rivelarono non necessari. L'etil xantato fu usato come collettore della sfalerite e il torpineol come agente schiumatore. Incrementando il dosaggio di collettore da 0 a 100 g/t, aumentava il recupero di Zn, che invece decresceva per dosaggi superiori a 100 g/t. Sotto queste condizioni fu possibile ottenere un concentrato con un tenore in Zn del 56.96%.

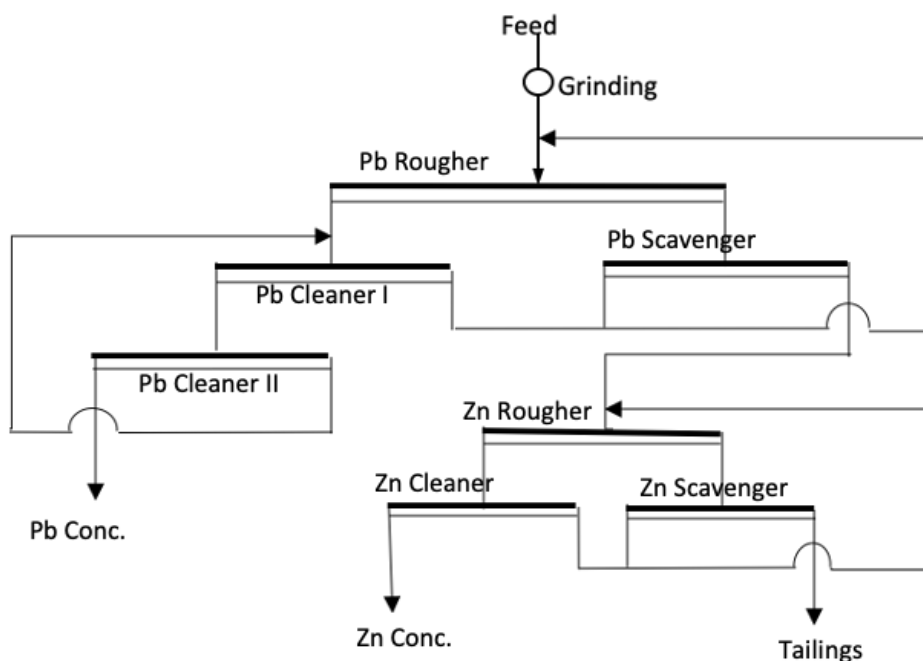


Figura 2.10 – Flowsheet di flottazione dei tailings provenienti dalla provincia di Yunnan (Sun et al., 2012).

Dai et al. (2014) studiarono l'effetto della dimensione delle particelle nel riprocesso dei tailings provenienti dall' Inner Mongolia (Cina), avente 0.58% in Pb e 2.59% in Zn. Il principale minerale solfuro presente era la sfalerite, mentre le altre specie utili erano cerussite (PbCO_3) e minerali ossidati di Zn. Riducendo la dimensione delle particelle solide attraverso macinazione, aumentavano i recuperi di Pb e Zn e contemporaneamente diminuiva il tenore di Pb nel concentrato di Zn. I risultati migliori furono ottenuti per d_{80} del materiale pari a 0.074 mm. Lo schema di reagenti utilizzato in fase di sgrossatura ha previsto l'utilizzo di 1000 g/t di carbonato di sodio (Na_2CO_3) come agente regolatore del pH, 1000 g/t di silicato di sodio (Na_2SiO_3) come agente disperdente, 500 g/t di CuSO_4 , come agente attivante, 50 g/t di butil xantato come collettore della sfalerite e 30 g/t di olio di pino come schiumatore. Un concentrato con il 45.8% in Zn fu ottenuto con solo due step di rilavaggio (Figura 2.11).

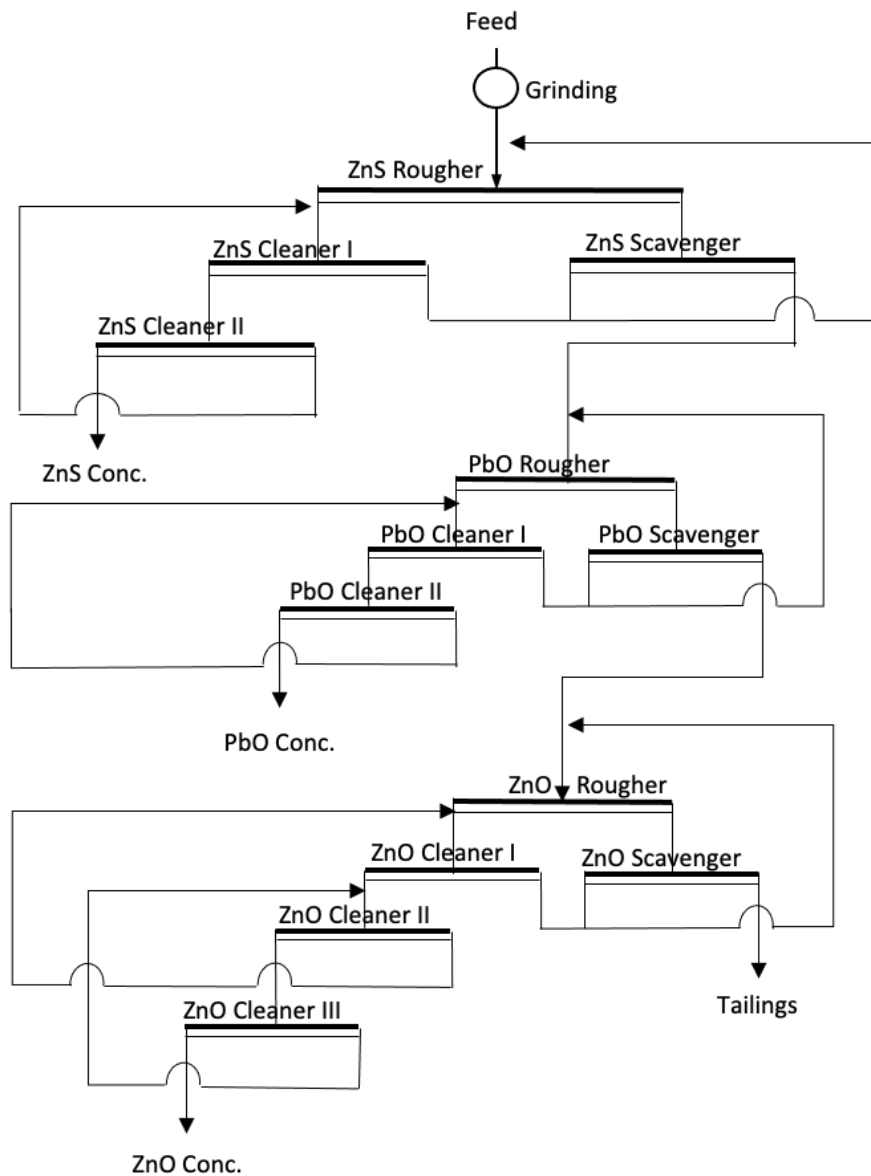


Figura 2.11 – Flowsheet di flottazione della sfalerite e dei minerali ossidati di Pb e Zn (Dai et al., 2014).

Zhou et al. (2014) riportano i risultati ottenuti nel ritrattamento dei tailings di Pb-Zn, contenenti 0.28% di Pb e 0.42% Zn, provenienti dalla JingDong Tailings Company (Fujian Province, China), in cui galena e sfalerite costituivano le mineralizzazioni principali. Utilizzando una miscela di collettori composta da 5 g/t di butil xantato e 10 g/t di dietil ditiocarbamato di sodio (DDTC), fu ottenuto un concentrato con tenore dell'11.78% di Pb e Zn, con valori di recupero del 27.98%. Il flowsheet proposto dagli Autori è riportato in Figura 2.12.

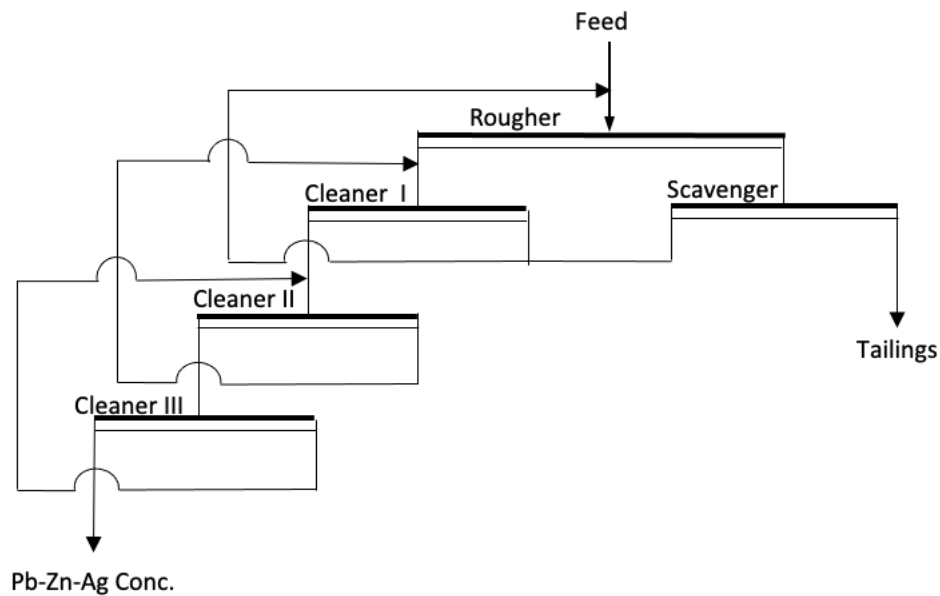


Figura 2.12 – Flowsheet di flottazione per i tailings di Pb-Zn (Zhou et al., 2014).

Soltani et al. (2014) valutarono l'effetto che i deprimenti, gli attivanti e i collettori della sfalerite avevano nei confronti della sua separazione dalla calcopirite. Condussero cinque test di laboratorio su un minerale solfuro proveniente da Taknar (Iran), avente tenore in Zn del 3.5% e tenore in Cu del 1.26%. Nella flottazione della calcopirite, gli Autori notarono che la miscela cianuro-ZnSO₄ aveva un più grande effetto deprimente rispetto alla miscela destrina-ZnSO₄. Inoltre, quando veniva usato il cianuro, il recupero di Zn nella successiva flottazione della sfalerite era maggiormente dipendente dal dosaggio di CuSO₄, piuttosto che dal dosaggio di collettore. I migliori risultati, in termini di recupero di Zn (72.9%) erano ottenuti con 343.66 g/t di CuSO₄ e 22.22 g/t di isopropil xantato.

Evdokimov and Evdokimov (2014) trattarono i tailings provenienti dal bacino di decantazione degli sterili di Unlasky (Russia), in cui i minerali più importanti erano galena, sfalerite, pirrotite, calcopirite e pirite. Da un tailings iniziale avente tenore in Zn dello 0.38%, tramite idro separazione ottennero un prodotto con tenore in Zn di 1.06%. La frazione pesante fu ulteriormente trattata mediante tavole, così ottenere un prodotto con il 5.22% di Zn, il quale costituiva l'alimentazione per la successiva fase di flottazione. Lo schema di processo prevedeva la depressione della sfalerite con una miscela di 50 g/t di NaCN e 200 g/t di ZnSO₄ per la flottazione della galena. La sfalerite fu in seguito riattivata con 350 g/t di CuSO₄ e flottata con 20 g/t di butil xantato di potassio. Dopo tre step di rilavaggio fu prodotto un concentrato che aveva il 53.77% di Zn con valori di recupero dell'88.79%.

Nei test di flottazione dei tailings di Cu-Pb-Zn provenienti dalla Shandong Province, Cina, la sfalerite fu depressa a pH 10 con ipoclorito di sodio (Lv et al., 2015). Una miscela di Z200 (iso-butil

ethionina) e SN9 (dieteriditiocarbamato di sodio) fu usata come collettore per il recupero di Cu e Pb. Incrementando il dosaggio di ipoclorito di sodio, il recupero di Zn nel concentrato di Cu-Pb diminuiva, fino a un valore minimo del 26% ottenuto con 8 kg/t di agente deprimente. La sfalerite fu poi recuperata dal tailings di questa flottazione usando 500 g/t CuSO_4 e 300 g/t di n-butil xantato di sodio (SNBX). Adottando il flowsheet in Figura 2.13, con un'alimentazione avente tenore in Zn dello 0.33%, fu ottenuto un concentrato con tenore dello 34.72% e un recupero del 69.58%.

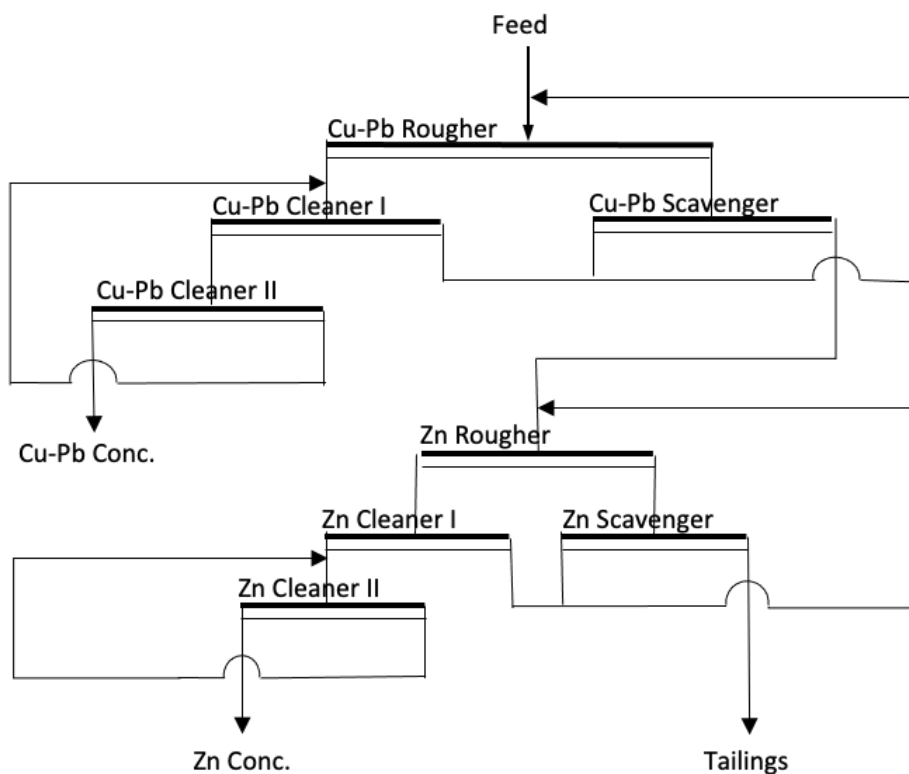


Figura 2.13 – Circuito chiuso di flottazione (Lv et al., 2015).

Uno studio dedicato al recupero della galena valuta gli effetti del contenuto di solido all'interno della torbida, l'effetto del pH, il tempo di macinazione e il tipo di collettore (Liu et al., 2016). Lo studio non entra nel dettaglio della flottazione della sfalerite, limitandosi a riportare esclusivamente i risultati ottenuti. Trattando un minerale low-grade con 1.30% Pb e 3.15% Zn, deprimono la sfalerite con 600 g/t di ZnSO_4 . Come riportato nel flowsheet di Figura 2.14, dopo la flottazione della galena, fu flottata la sfalerite, ottenendo un concentrato con un contenuto in Zn del 49.9%.

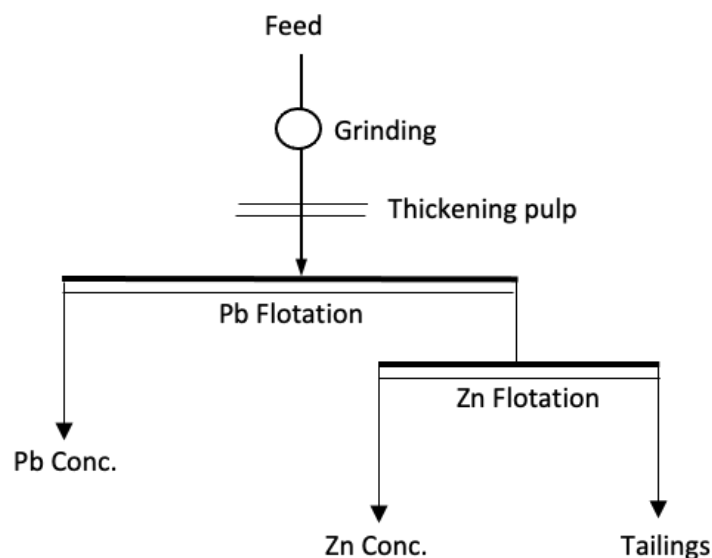


Figura 2.14 – Flowsheet dei test di flottazione (Luo et al., 2016).

L'uso di una miscela di collettori potrebbe migliorare la selettività e il recupero di galena e sfalerite, come dimostrato da uno condotto tramite 40 test di flottazione su un campione di Pb-Zn ricco in pirite, proveniente dal Kooshk Mineral Processing Plant di Yazd (Iran), con tenori di Zn, Pb, e Fe rispettivamente del 7.64%, 1,47% e 23,08% (Heydari et al., 2019). Deprimendo la pirite con 700 g/t di solfato di ferro (FeSO_4), i più alti valori di recupero e di efficienza di separazione della sfalerite dalla pirite erano ottenuti combinando 7.5 g/t di Aerophine 3418 con 92 g/t di amil xantato di potassio (PAX).

I rendimenti di flottazione possono essere fortemente influenzati dalle caratteristiche di liberazione del minerale, come dimostrato da uno studio finalizzato al recupero della sfalerite da un minerale low-grade con tenore in Zn del 2.73% (Zhang et al., 2019). Il flowsheet proposto prevede 2 step di sgrossatura, seguiti da una fase di rimacinazione, per il prodotto della seconda sgrossatura, mentre il primo flottato entra direttamente nel secondo step della sezione di rilavaggio (Figura 2.15). L'obiettivo del lavoro era quello di ottimizzare il recupero di sfalerite, evitando i problemi correlati alla presenza di particelle troppo prodotte a causa della sovracinazione. Tramite MLA (ineral liberation analysis) venne mostrato che le particelle più fini di sfalerite erano difficilmente flottate e rimanevano nel rifiuto. I reagenti utilizzati erano 300 g/t X-43 (una miscela in cui il CuSO_4 era il principale componente) come attivante della sfalerite, 20 g/t di collettore, costituito anch'esso da una miscela in cui lo xantato era il principale componente, e 5 g/t di MIBC come agente schiumatore. Rispetto alla flottazione con un solo step di sgrossatura, il processo con due sgrossature migliorò dell'1% il tenore del concentrato arrivando al 46.53% Zn, e dello 0.7% il recupero che arrivava al 90.88%.

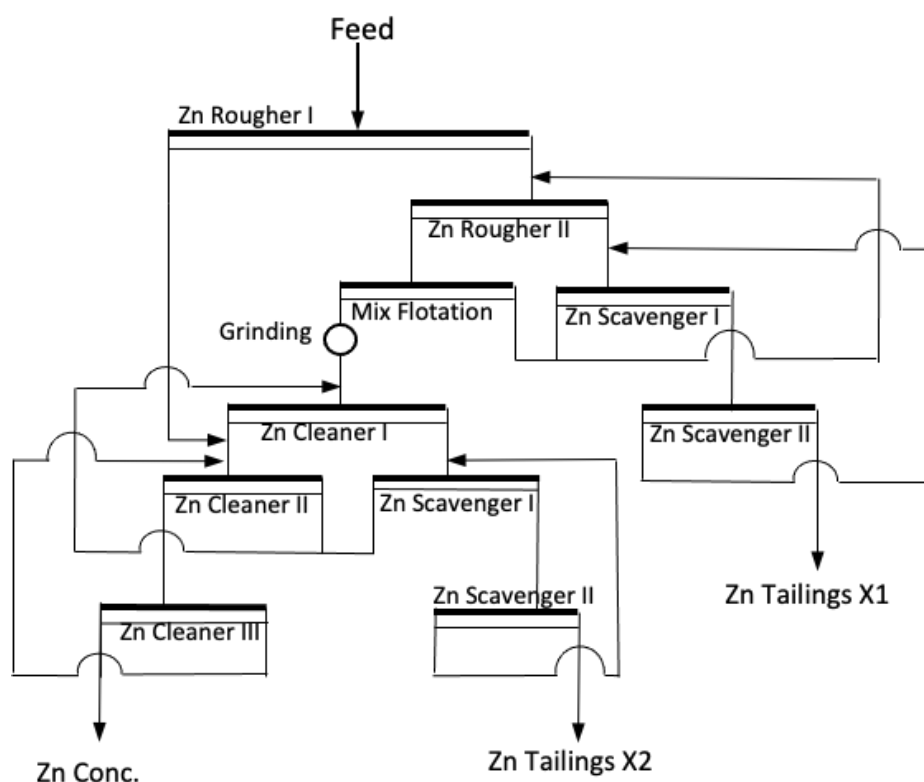


Figura 2.15 – Flowsheet di flottazione con due step di sgrossatura (Zhang et al., 2019).

Gli effetti del tipo e del dosaggio di collettore, del pH e del dosaggio di CuSO_4 fu studiato su un campione di tailings con il 12.7% di Zn e 20.02% di Fe, proveniente dal Kooshk Mineral Processing Plant (Bagheri et al., 2020). L'efficienza di separazione della sfalerite dalla pirite migliorava utilizzando una miscela di collettori (amil xantato più ditiofosfato e amil xantato più ditiocarbamato). Il recupero di sfalerite aumentava del 7% incrementando il dosaggio da 25 g/t a 35 g/t, senza ulteriori miglioramenti con dosaggi superiori a 45 g/t. Allo stesso tempo, tuttavia, incrementava la flottabilità della pirite. Tutti gli esperimenti sono stati condotti con 400 g/t di FeSO_4 come deprimente della pirite e 800 g/t di CuSO_4 come attivante della sfalerite.

Le Tabelle 2.8 e 2.9 offrono rispettivamente un quadro di sintesi dei reagenti di flottazione dei casi di ritrattamento citati e dei risultati ottenuti. Le efficienze di processo in Tabella 2.6 sono state calcolate sulla base dei dati forniti dagli Autori.

Tabella 2.8 – Reagenti usati in fase di sgrossatura per la flottazione della sfalerite dai tailings.

Minerale flottato	Reagente	Dosaggio (g/t)	Ruolo
Galena	NaCN	50 – 60	Deprimente sfalerite
	ZnSO ₄	200 – 700	
	YZN	14,000	
	NaClO	8000	
Sfalerite	Na ₂ S ₂ O ₅	2000	Deprimente pirite
	NaClO	8000	
	NaCN	50 – 60	
	FeSO ₄	200 – 700	Attivante sfalerite
	Lime	-	
	CuSO ₄	300 – 1000	
	SIPX	20	
	PAX	25 – 90	
	Etil xantato	100	
	Butil xantato	85 – 300	
	AERO 3418	7 – 200	
	Florrea 2255	10	

Tabella 2.9 – Sintesi dei risultati ottenuti dopo la flottazione della sfalerite dai tailings (*dopo flottazione dei minerali ossidati di Zn; **dopo due fasi di pre-concentrazione). Leggenda: FG = tenore Zn alimentazione; YC = resa in peso del concentrato di Zn; ρ Zn = recupero di Zn; CG = tenore Zn nel concentrato; ML = metallo perso nei tailings; TG = tenore Zn nel rifiuto; R = FG/TG.

Autore	FG (%)	YC (%)	ρ Zn (%)	CG (%)	ML (%)	TG (%)	R
Güven et al. (2010)	3.23	1.80	23.90	43.02	19.70	1.32*	2.5
Sun et al. (2012)	6.49	9.35	81.98	56.96	9.25	0.70	9.3
Dai et al. (2014)	2.59	0.76	13.93	45.80	13.97	0.37*	7.0
Evdokimov and Evdokimov (2014)	0.74	1.75	27.98	11.78	72.02	0.54	1.4
Soltani et al. (2014)	3.50	-	72.19	-	-	-	-
Zhou et al. (2014)	5.22**	8.62	88.79	53.77	9.32	0.55	-
Lv et al. (2015)	0.35	0.82	80.68	34.72	15.03	0.06	5.8
Shang and Tan (2016)	6.50	4.50	17.23	25.05	-	-	-
Heydari et al. (2019)	2.73	5.22	90.88	47.53	6.15	0.19	14.4
Luo et al. (2016)	3.15	5.79	90.98	49.90	4.61	0.16	19.7
Zhang et al. (2019)	7.64	-	73.00	21.79	-	-	-
Bagheri et al. (2020)	12.70	-	73.05	28.61	-	-	-

2.5.5 Flottazione dei tailings contenenti minerali ossidati di Zn

Sebbene costituisca un aspetto secondario, in riferimento agli obiettivi del presente lavoro, si considera la flottazione dei minerali ossidati di Zn, eseguita in coda al trattamento della sfalerite, poiché, spesso, essi sono presenti subordinatamente all'interno della matrice e il loro trattamento è ancora un obiettivo, benchè secondario.

In Tabella 2.10 sono riassunti i quattro casi di considerati. Oltre a due casi che riguardano il trattamento delle componenti ossidate dopo aver condotto la flottazione dei minerali solfuri, sono presentate due situazioni simili; una relativa a minerali ossidati di Zn low-grade, l'altra relativa alla flottazione di smithsonite da tailings di Pb.

Tabella 2.10 – Casi di flottazione dei minerali ossidati di Zn riportati in letteratura.

Autori	Tenore Zn alimentazione (%)	Applicazione	Tipo di alimentazione	Sito
Navidi Kashani and Rashchi (2008)	20.76	Laboratorio	Tailings	Dandy (Iran)
Xiao et al. (2012)	3.23	Industriale	Minerale low-grade	Lanping (Cina)
Dai et al. (2014)	1.79	Industriale	Tailings	Inner Mongolia (Cina)
Shang and Tan (2016)	6.40	Industriale	Minerale low-grade	Yunnan Province (Cina)

Adottando il flowsheet di Figura 2.16, Xiao et al. (2012) condussero test di flottazione su un minerale ossidato di Pb-Zn, avente il 2.84% di Pb e il 3.23% di Zn. A causa dell'elevato grado di ossidazione del minerale (90.85% per Pb e 97.90% per lo Zn), per ridurre i costi di trattamento non fu eseguita la flottazione della sfalerite. Gli Autori ottennero un concentrato con tenore in Zn del 32.65%, con recupero in Zn pari a 80.11%, usando 6000 g/t di Na₂S come agente attivante dei minerali ossidati di Zn e 1 ml di KZF (ammina) come collettore.

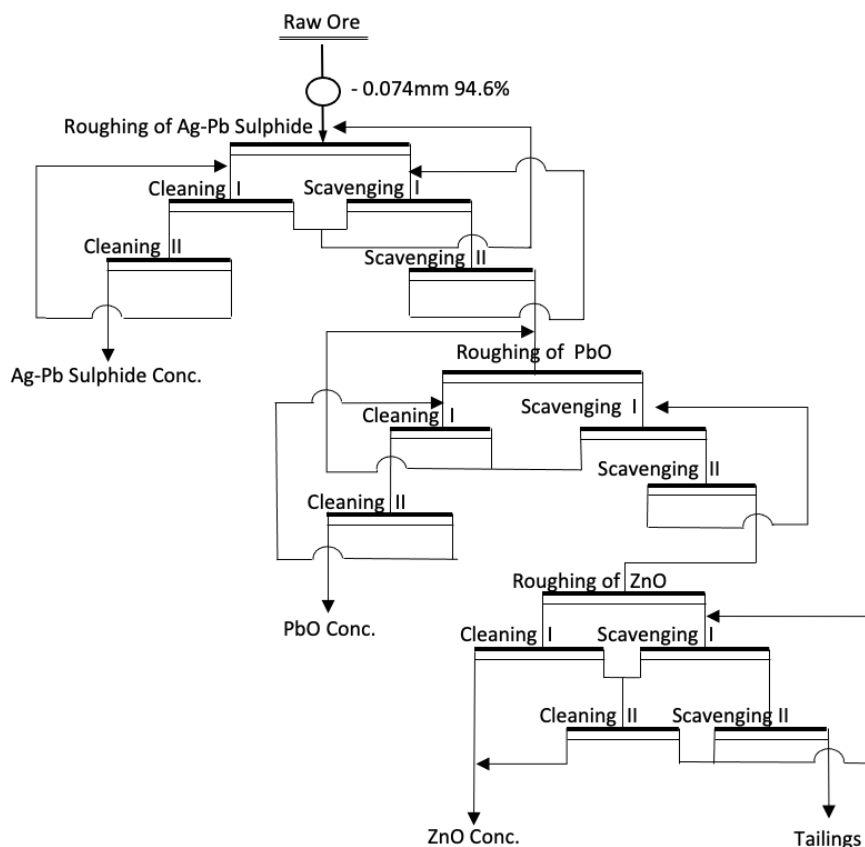


Figura 2.16 – Flowsheet di flottazione dei minerali ossidati di Pb-Zn (Xiao et al., 2012).

In coda al trattamento della sfalerite, Dai et al. (2014) flottarono la frazione di minerale ossidato usando 2000 g/t di Na_2SiO_3 come agente disperdente, 3000 g/t di Na_2S come attivante e 100 g/t di HAN come collettore, ottenendo un concentrato contenente il 41.60% di Zn. Combinandolo con il concentrato derivante dalla flottazione della sfalerite, produssero un concentrato con tenore in Zn del 42.24% con un recupero dell'84.69%.

Come dimostrato da uno studio condotto su un minerale ossidato low-grade con il 6.50% di Zn, i valori di recupero potrebbero essere migliorati combinando gli effetti del processo mineralurgico con quelli del processo idrometallurgico (Shang and Tan, 2016). Fu inizialmente flottata la sfalerite attivandola con 500 g/t di CuSO_4 , 80 g/t di butil xantato e 25 g/t di olio di pino usato come schiumatore. Sotto queste condizioni fu possibile ottenere un concentrato con tenore Zn del 25.05% e recupero 17.23%. Uno dei vantaggi di questa applicazione è stato quello di recuperare i minerali solfuri e ossidati di Zn senza dover ricorrere alla slimatura, sostituita dalla separazione magnetica (Figura 2.17). Il prodotto (con un grado di Zn del 9,47%) è stato inviato direttamente al processo idrometallurgico, insieme al prodotto della flottazione dei minerali ossidati (con un grado di Zn del 21,70%) ottenuto utilizzando: esametrafosfato di sodio (1200 g/t) come agente disperdente, solfuro di sodio (6000 g/t) come agente attivante per i minerali Zn ossidati, e BK-428 (ammina) (225 g/t) nella

prima sgrossatura; esametafosfato di sodio, solfuro di sodio e BK 428 nella seconda sgrossatura (200 g/t, 1000 g/t e 75 g/t, rispettivamente); sodio esametafosfato e BK-428 (100 g/t di e 50 g/t) nella fase. Queste condizioni avevano reso possibile un recupero di Zn del 58,90%, che è stato ulteriormente migliorato dal processo idrometallurgico. Il recupero complessivo di Zn era 80,95%, dimostrando la convenienza economica nel trattare i minerali ossidati di Zn.

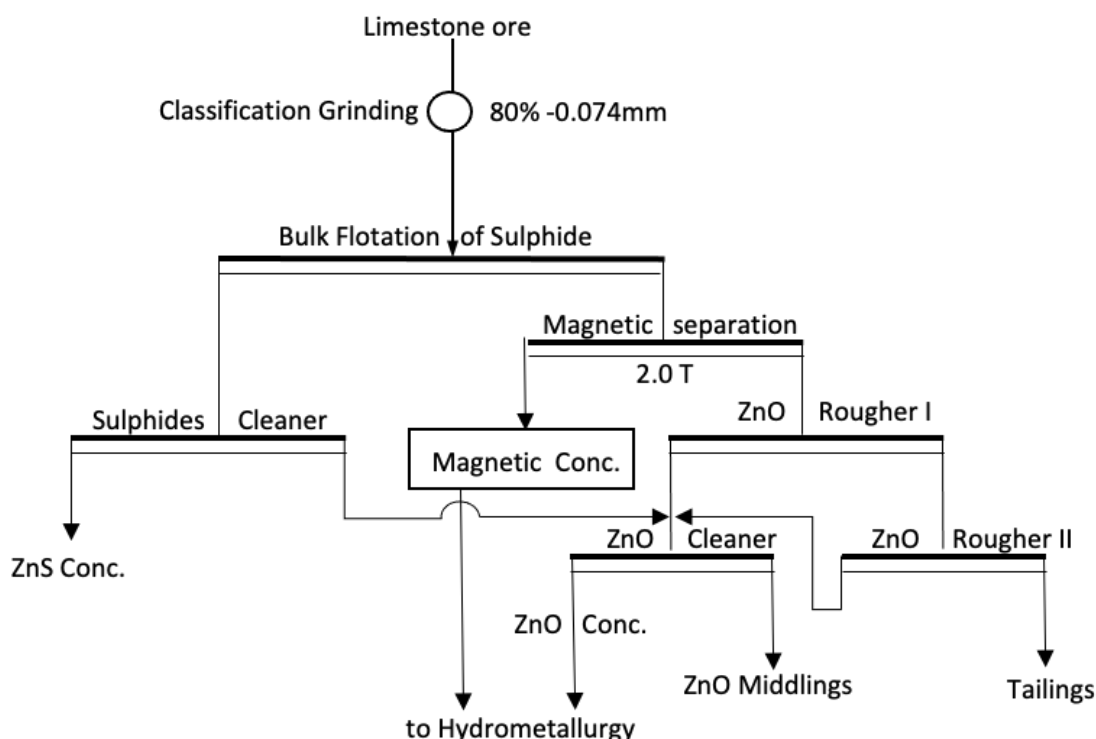


Figura 2.17 – Combinazione del processo mineralurgico e idrometallurgico (Shang and Tan, 2016).

Navidi Kashani e Rashchi (2008) riportano i risultati dei test condotti sui tailings di Pb, provenienti dal Dandy Mineral Processing Plant e contenente smithsonite (39.8%) e quarzo (36.3%). Essi studiarono differenti dosaggi di reagente per raggiungere un ottimale recupero di Zn. I migliori risultati di flottazione (un concentrato con tenore pari al 40% di Zn e recupero del 70%) furono ottenuti con 3400 g/t Na₂S, 356 g/t di ammina primaria e esametafosfato di sodio come agente disperdente. Inoltre, poiché la gran parte dello Zn era contenuto nelle particelle più fini, i test furono condotti senza fasi preliminari di slimatura.

La Tabella 2.11 riporta i tipi e i dosaggi dei reagenti utilizzati dagli Autori citati sopra, mentre la Tabella 2.12 riassume i risultati ottenuti.

Tabella 2.11 – Reagenti utilizzati in fase di sgrossatura per la flottazione dei minerali ossidati di Zn.

Autori	Disperdente		Na ₂ S (g/t)	Collettore		Sito
	Tipo	Dosaggio (g/t)		Tipo	Dosaggio (g/t)	
Navidi Kashani e Rashchi (2008)	Esametafosfato di sodio	1000	3400	Ammina	356	Dandy
Xiao et al. (2012)	-	-	6000	KZF	1 ml	Lanping
Dai et al. (2014)	Silicato di sodio	2000	3000	HAN	100	Inner Mongolia
Shang e Tan (2016)	Esametafosfato di sodio	1200	6000	BK-428	225	Yunnan Province

Tabella 2.12 – Sintesi dei risultati ottenuti dalla flottazione dei minerali ossidati di Zn. Leggenda: FG = tenore Zn alimentazione; YC = resa in peso del concentrato di Zn; ρ Zn = recupero di Zn; CG = tenore Zn nel concentrato; ML = metallo perso nel tailings; R = FG/TG.

Autori	FG (%)	YC (%)	ρ Zn (%)	CG (%)	ML (%)	TG (%)	R
Navidi Kashani e Rashchi (2008)	20.16	34.67	70.00	40.70	30.00	9.26	2.18
Xiao et al. (2012)	3.24	7.95	80.11	32.65	11.97	0.70	4.63
Dai et al. (2014)	1.79	3.58	84.69	42.24	13.97	0.28	6.39
Shang e Tan (2016)	6.40	17.37	58.90	21.70	41.10	3.18	2.01

2.5.6 La flottazione come metodo di bonifica dei tailings

I dati riportati in Tabella 2.9 indicano valori di recupero vanno dal 70% fino al 90% e tenori in Zn del concentrato che si attestano in un intervallo fra 35% e 57%. In tutti i casi, gli Autori presentano i risultati come soddisfacenti, anche nei casi in cui il recupero e il tenore del concentrato non sono particolarmente elevati, i quali non sono considerati come limiti insuperabili ma risultati industriali soddisfacenti.

Confrontando le Tabelle 2.4 e 2.8, è possibile evidenziare come sia adottato un identico approccio di processo (reagenti, dosaggi, pH) per la flottazione dei tailings e dei minerali low-grade, inoltre, le prestazioni in termini di recupero e tenore, sono simili per i due tipi di materiale, che tuttavia si differenziano per alcuni aspetti tecnici ed economici. I dosaggi di reagente ricadono all'interno delle tradizionali applicazioni industriali, qualunque cambiamento è sempre giustificato dalla complessità della mineralogia e non dal basso tenore dell'alimentazione.

I tailings possono presentare un elevato contenuto di particelle fini e possono, inoltre, manifestare gli effetti dei processi di ossidazione superficiale dovuti all'azione dell'acqua e dell'aria. Entrambi gli aspetti possono creare difficoltà nel processo di flottazione, nonostante gli effetti possano essere in parte attenuati attraverso le operazioni di slimatura e di comminazione per la rimozione della patina di ossidazione.

Da un punto di vista economico, il trattamento dei tailings non richiede né l'estrazione del minerale dalla roccia incassante (che rappresenta più del 50% del costo totale delle operazioni), né frantumazione del materiale (elevato consumo di energia), né trasporto, in quanto i bacini di decantazione degli sterili sono spesso vicino all'impianto.

Tutti i casi discussi hanno il chiaro obiettivo di ottenere un concentrato commerciale; tuttavia, è possibile interpretare i risultati da un punto di vista ambientale. In particolare, attraverso il confronto delle concentrazioni in Zn registrate nelle alimentazioni e nei rifiuti (Tabelle 2.9 e 2.12), è possibile valutare l'entità della riduzione della contaminazione. Il rapporto tra le due concentrazioni, sebbene altamente variabile da caso a caso, è in media pari a 8.5 e, in un caso (Luo et al., 2016), raggiunge il valore 20.

Ne consegue che il ritrattamento dei tailings porta ad una significativa riduzione del tenore di Zn nel rifiuto finale; la possibilità di poter calibrare il processo, modificando il dosaggio dei reagenti, o il numero di step di flottazione, sia in fase di rilavaggio, sia in fase di esaurimento (così come avviene nella produzione del concentrato), rende interessante la sua applicazione come metodo di bonifica del rifiuto iniziale.

La rappresentazione grafica in Figura 2.18 (rapporto tra la concentrazione di Zn nell'alimentazione e nel rifiuto finale e efficienza del processo, rappresentata dalla perdita di metallo nel rifiuto stesso) si riferisce ai dati riportati nelle Tabelle 2.9 e 2.12 e meglio illustra il collegamento tra le due quantità e il range di variazione registrato, il quale è molto più ampio per la flottazione della sfalerite (più selettiva) rispetto a quella dei minerali ossidati.

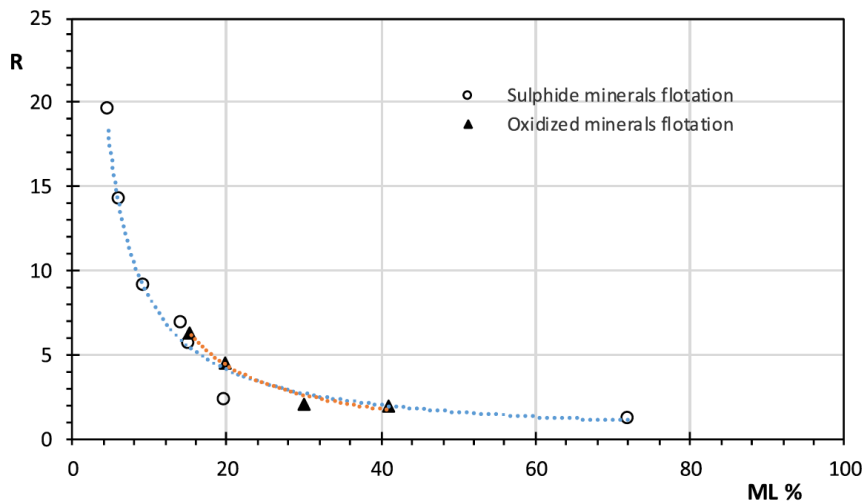


Figura 2.18 – R (rapporto tra concentrazioni di Zn nell'alimentazione e nel rifiuto) vs ML (metallo perso nel rifiuto).

I risultati riportati evidenziano come i tenori in Zn nei rifiuti siano ancora alti, ma non lontani dai limiti imposti dalle regolamentazioni ambientali e potrebbero essere ulteriormente ridotti se questo obiettivo entrasse nella progettazione del processo. Infatti, in alcune situazioni tra i casi citati, gli obiettivi sono raggiunti tramite ripetute operazioni di rilavaggio o di esaurimento. Le ripetizioni tendono a portare i rendimenti dei due tipi di flottazione più vicini ai limiti (100% per le prime, 0% per le seconde); efficienze di flottazione maggiori di zero nelle fasi di esaurimento, che generano il rifiuto finale, indicano che c'è ancora un margine per un ulteriore abbattimento della concentrazione.

Il beneficio economico dipende dalla complessità del trattamento e dal tenore delle specie utili da concentrare; pertanto, esiste un limite inferiore per la concentrazione dei rifiuti da trattare. Nel caso della bonifica, tale limite economico non esiste poiché l'obiettivo è esclusivamente ambientale.

I casi riportati indicano dunque che la ri-flottazione dei tailings di sfalerite, o dei minerali low-grade, è un'operazione tecnicamente conveniente per scopi industriali, anche in caso di mineralogia complessa. Questo non implica l'automatica possibilità di raggiungere la convenienza economica in qualsiasi circostanza, ma consente di dire che sarebbe un errore escludere a priori il ritrattamento dei rifiuti minerari.

3. MATERIALI E METODI

I materiali oggetto dello studio provengono dal bacino di decantazione degli sterili di flottazione, che raccoglie i fanghi di risulta derivanti dalle attività della *Laveria Principe Tommaso* di Montevecchio Levante. L'area è stata caratterizzata attraverso 26 sondaggi che hanno interessato l'intera area di 25 ha, con una spaziatura di circa 100 m.

Sui campioni prelevati sono state eseguite le analisi finalizzate alla determinazione dei contaminanti organici e inorganici definiti dal D.lgs. 152/2006 nella Tabella 1 dell'Allegato 5 alla Parte IV. Dal confronto dei risultati analitici con i valori delle CSC per i siti industriali (colonna B della suddetta Tabella), si osserva che nell'intero bacino i superamenti per i contaminanti inorganici sono stati riscontrati solo per As, Cd, Pb e Zn. In Figura 3.1 sono identificati i 26 punti di campionamento.

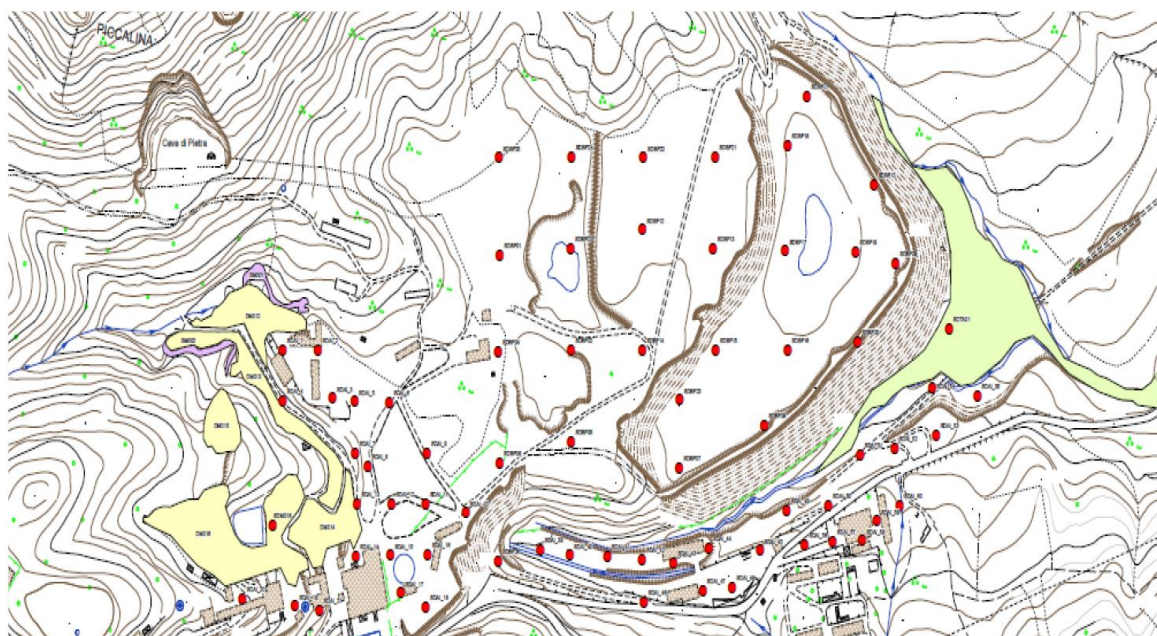


Figura 3.1 – Ubicazione dei punti di campionamento del bacino tailings di Montevecchio Levante.

Dei 26 punti di campionamento, la sperimentazione di laboratorio è stata svolta attraverso prove di flottazione in batch, eseguite su un campione di 25 kg, prelevato in corrispondenza del sondaggio SDBF_07, fino alla profondità di 1.70 m mediante escavatore gommato in dotazione alla società IGEA SpA (Figura 3.2). In Tabella 3.1 sono riportate le coordinate Gauss Boaga del punto di prelievo.

Tabella 3.1 – Coordinate Gauss Boaga del punto di prelievo SDBF_07.

Punto di campionamento	Coordinate N	Coordinate E
SDBF_07	4378786.52	1464529.58



Figura 3.2 – Escavatore utilizzato per il prelievo dei 25 kg di materiale.

3.1 Caratterizzazione fisica

Il materiale è stato caratterizzato attraverso vagliatura, eseguita con vaglio vibrante RoTap Stein et Roubaix, con velocità di rotazione compresa fra 700 e 3500 giri/minuto (Figura 3.3).



Figura 3.3 – Vaglio vibrante meccanico in funzione.

I risultati dell'analisi granulometrica sono riportati numericamente in Tabella 3.2 e graficamente, in scala logaritmica in Figura 3.4.

Tabella 3.2 – Analisi granulometrica del campione SDBF_07 Tal Quale.

Tracce granulometriche (mm)	Peso (g)	Resa (%)	Peso trattenuto cumulado (%)	Peso passante cumulado (%)
+0.700	0.00	0.00	0.00	100.00
-0.700 +0.500	368.77	9.95	9.95	90.05
-0.500 +0.420	255.00	6.88	16.83	83.17
-0.420 +0.355	359.27	9.69	26.52	73.48
-0.355 +0.300	369.27	9.96	36.48	63.52
-0.300 +0.250	478.90	12.92	49.40	50.60
-0.250 +0.150	915.41	24.70	74.10	25.90
-0.150 +0.075	611.92	16.51	90.61	9.39
-0.075	348.09	9.39	100.00	0.00

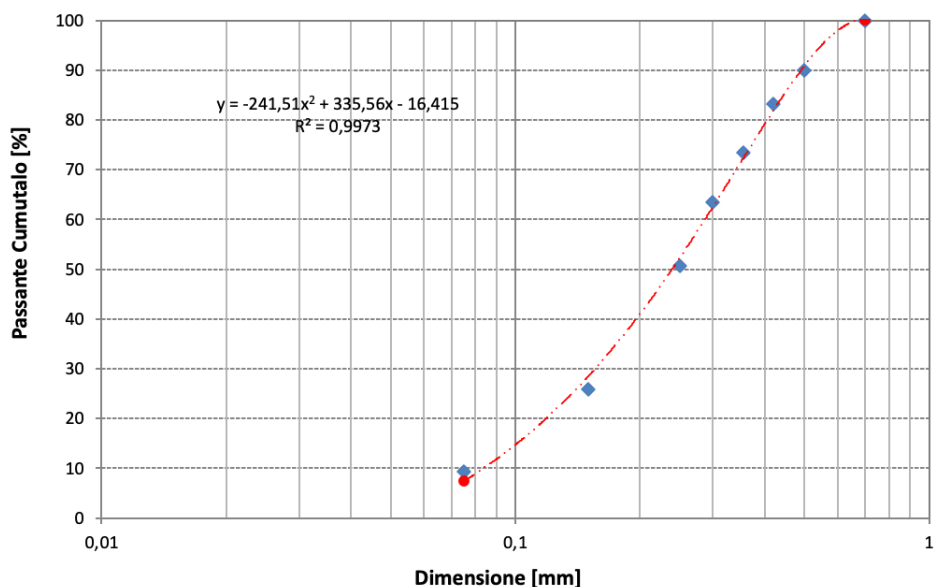


Figura 3.4 – Curva granulometrica campione SDBF_07 Tal Quale.

Il D_{80} del materiale risulta essere pari a 0.41 mm e all'analisi granulometrica si evince che il materiale ricade nella categoria delle sabbie limose.

3.2 Caratterizzazione chimica

3.2.1 Analisi degli elementi maggiori

Il campione di tailings è stato analizzato per la determinazione degli elementi maggiori. Una porzione di campione dal peso di 0.1 g è stato miscelato con 1 g di litio metaborato all'interno di un crogiolo di platino e riscaldato in muffola alla temperatura di 950 °C, fino a completa fusione. Il campione è stato poi raffreddato a temperatura ambiente e posizionato all'interno di un becker contenente 5 ml di acido nitrico (HNO₃) e 70 ml di acqua distillata (Boar and Ingram, 1970).

La miscela è stata messa in agitazione, con ancoretta magnetica, fino alla completa dissoluzione della perla di fusione. La soluzione è stata portata al volume finale di 200 ml attraverso matraccio tarato. Gli elementi maggiori sono stati poi determinati mediante spettrometro al plasma modello Optima 7000 DV ICP – OES della Perkin Elmer.

La perdita al fuoco LOI (*Loss of Ignition*) è stata valutata attraverso la riduzione di massa di 1 g di campione posto in muffola alla temperatura di 550 °C per 1 ora (European Committee for Standardization, 2021). I risultati sono rappresentati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 – Analisi degli elementi maggiori espressi come ossidi.

Composto	%
Al ₂ O ₃	5.47
Fe ₂ O ₃	10.72
MnO	0.50
MgO	0.56
CaO	0.72
K ₂ O	1.38
Na ₂ O	0.14
TiO ₂	0.24
P ₂ O ₅	0.07
SiO ₂	74.15
LOI	5.03
TOTALE	98.97

3.2.2 Analisi degli elementi in tracce

Per la determinazione delle concentrazioni degli elementi in tracce è stato adottato il metodo USEPA 3052, che prevede la mineralizzazione del campione al microonde (USEPA, 1996). Un campione dal peso di 0.25 g finalizzato a -0.075 mm, è stato introdotto all'interno di vessel in teflon insieme a una miscela di acidi costituita da 3 ml di acido cloridrico (HCl), 9 ml di HNO₃ e 2 ml di acido fluoridrico (HF). I vessel, chiusi ermeticamente, sono stati posizionati all'interno del microonde Milestone Start

D Digestion System, impostato a 1000 W (Figura 3.5), il quale raggiunge la temperatura di 180 °C in 5 minuti, la mantiene costante per 9.5 minuti, per poi raffreddarsi nei successivi 10 minuti.

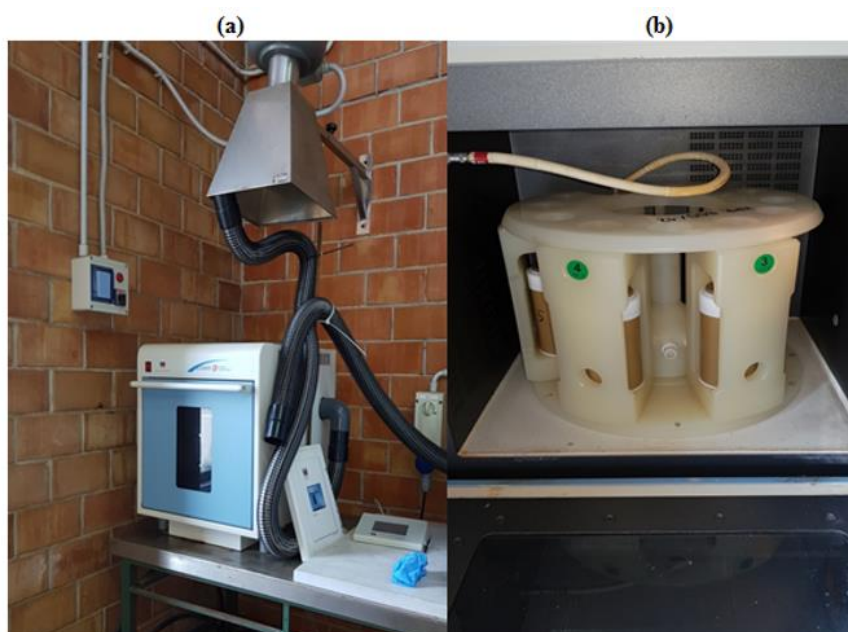


Figura 3.5 – Forno a microonde Milestone Star D Digestion System a) e sistemazione dei vessel all'interno del forno b).

Alla fine del processo, i campioni sono stati fatti raffreddare per 2 ore in acqua e successivamente riscaldati in piastra alla temperatura di 150 °C, fino a quasi secchezza. Il residuo è stato ripreso con acqua distillata e 1 ml di HNO₃ e portato a un volume finale di 100 ml tramite matraccio tarato, previa filtrazione.

Le determinazioni analitiche per la determinazione delle concentrazioni dei metalli pesanti considerati sono state condotte in fase liquida, mediante ICP – OES. La Tabella 3.3 riporta le concentrazioni degli analiti d'interesse, paragonate con le rispettive CSC sia per le aree ad uso verde pubblico, sia per le aree ad uso commerciale e industriale. Le analisi evidenziano superamenti dei limiti di legge per Pb, Zn, Cd e As.

Tabella 3.3 – Concentrazioni di metalli pesanti, espresse in mg/kg, nel campione SDBF_07.

Campione	Ni	Cu	Cr(T)	Pb	Zn	Cd	As
SDBF_07	24	135	44	1250	22920	145	93
CSC (A)	120	120	150	100	150	2	20
CSC (B)	500	600	800	1000	1500	15	50

Sono state inoltre eseguite analisi chimiche sulle trincee granulometriche precedentemente riportate in Tabella 3.2, così da valutare la distribuzione dei contaminanti all'interno delle classi. La Tabella

3.4 riassume i risultati, espressi in mg/kg, delle analisi. Si nota che le concentrazioni aumentano, al diminuire della dimensione delle particelle. I metalli considerati hanno fatto registrare superamenti delle CSC(A) in tutte le classi dimensionali, inoltre Zn, Cd e As fanno registrare superamenti delle CSC (B) in tutte le trince granulometriche, mentre il Pb presenta superamenti di soglia solo per le classi inferiori a 0.250 mm.

Tabella 3.4 – Concentrazioni dei metalli pesanti, espresse in mg/kg, differenziate per classi granulometriche.

Tracce granulometriche (mm)	Pb	Zn	Cd	As
+0.500	767	9674	78	51
-0.500 +0.420	450	7781	63	65
-0.420 +0.355	556	9652	78	57
-0.355 +0.300	701	12601	96	63
-0.300 +0.250	823	18549	155	57
-0.250 +0.150	1010	25821	140	72
-0.150 +0.075	1245	24747	155	148
-0.075	1981	24190	177	235
CSC (A)	100	150	2	20
CSC (B)	1000	1500	15	50

Facendo riferimento ai soli Pb e Zn, la Figura 3.6 riporta graficamente la distribuzione delle unità metalliche (UM).

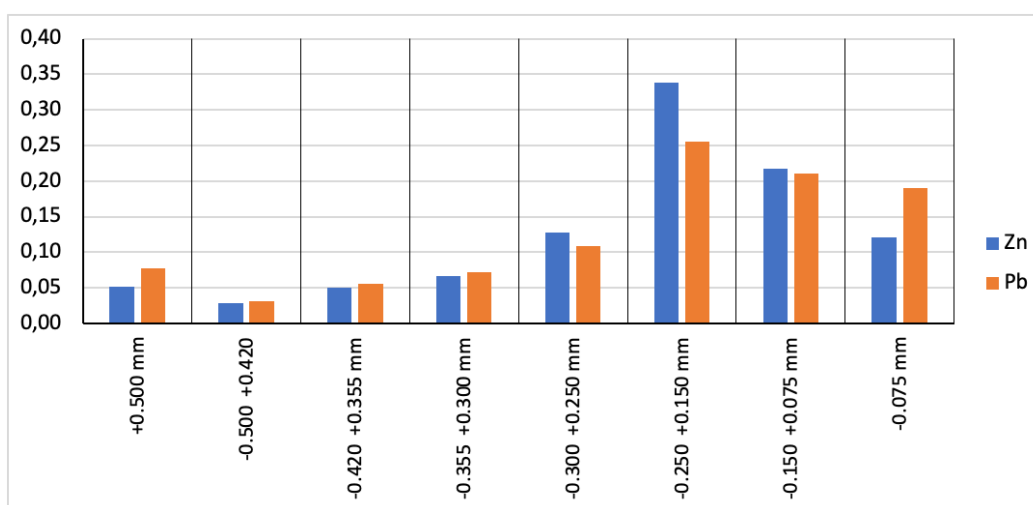


Figura 3.6 – Distribuzione delle UM di Pb e Zn nelle classi granulometriche.

La Tabella 3.5 evidenzia la correlazione statistica tra gli analiti che hanno fatto registrare superamenti delle rispettive CSC (B).

Tabella 3.5 – Matrice di correlazione tra i quattro analiti che superano le CSC(B).

	As	Cd	Pb	Zn
As		0,6988 (8)	0,9404 (8)	0,6277 (8)
		0,0538	0,0005	0,0956
Cd	0,6988 (8)		0,8313 (8)	0,9259 (8)
		0,0538	0,0105	0,0010
Pb	0,9404 (8)	0,8313 (8)		0,7690 (8)
	0,0005	0,0105		0,0257
Zn	0,6277 (8)	0,9259 (8)	0,7690 (8)	
	0,0956	0,0010	0,0257	

Il primo numero in ogni cella esprime la correlazione statistica e il secondo indica il peso dell'analita (pari a 8 in riferimento alle classi granulometriche). Il terzo numero, evidenziato in rosso, indica un valore P che verifica la significatività statistica delle correlazioni stimate. I valori di P inferiori a 0.05 indicano correlazioni non nulle statisticamente significative con livello di confidenza del 95%. Le seguenti coppie di variabili mostrano valori di $P < 0.05$:

- As – Pb;
- Cd – Pb;
- Cd – Zn;
- Pb – Zn.

Le seguenti variabili hanno $P > 0.05$:

- As – Cd e Zn.

Si può dunque affermare che esiste una forte correlazione tra Zn e Cd ($R = 0.9259$), quella tra Zn e Pb è a livello minore ($R = 0.7690$), mentre non vi è alcuna correlazione tra Zn e As. L'unico legame dell'As è quello con il Pb ($R = 0.9404$).

Se si considerano, per i quattro analiti As, Cd, Pb e Zn, le unità metalliche ($C_{ij} \cdot w_j$) normalizzate rispetto alle CSC(B) e alle masse di ciascuna classe w_j , si può esprimere l'inquinamento totale IT_{ij} , secondo la relazione 3.1, come la sommatoria di:

$$IT_{ij} = \sum_{j=1}^8 \sum_{i=1}^4 \frac{C_{ij} \cdot w_j}{W} \quad (3.1)$$

Rispetto al quale i singoli analiti contribuiscono così come rappresentato negli istogrammi di Figura 3.7, in riferimento alla massa totale del campione, e di Figura 3.8, in riferimento alle singole classi.

Le formule utilizzate sono le seguenti:

$$i_i = \frac{\sum_{j=1}^8 C_{ij} \cdot w_j}{IT_{ij}} \quad (3.2)$$

$$i_{ij} = \frac{C_{ij} \cdot w_j}{IT_{ij}} \quad (3.3)$$

essendo:

I_{ij} = incidenza dell’i-esimo analita della j-esima classe granulometrica;

C_{ij} = concentrazione dell’i-esimo analita (normalizzata rispetto alla CSC(B)_i) nella j-esima classe granulometrica;

w_j = massa della j-esima classe granulometrica;

$C_{ij} \cdot w_j$ = unità metalliche dell’iesimo analita nella j-esima classe granulometrica;

i = analita, in numero di 4 per As, Cd, Pb e Zn;

j = classe granulometrica, in numero di 8.

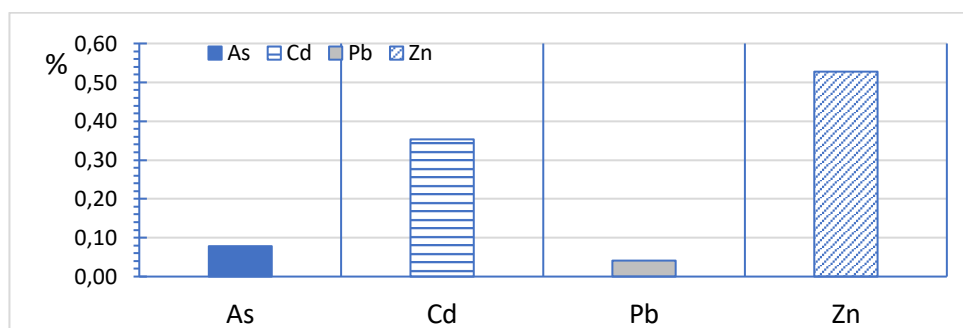


Figura 3.7 – Incidenze delle UM dei singoli analiti all’inquinamento totale.

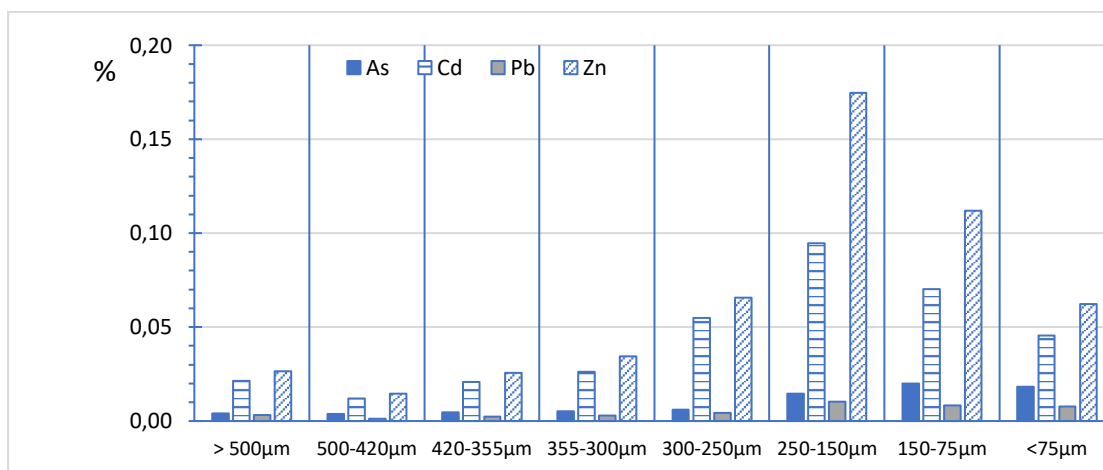


Figura 3.8 – Incidenza delle UM dei quattro analiti nelle classi granulometriche.

Osservando la Figura 3.7, è possibile notare come l’analita che contribuisce all’inquinamento in misura maggiore è lo Zn, seguito dal Cd; la somma delle loro incidenze supera infatti l’88%. Come evidenziato in Figura 3.8, la frazione granulometrica che comprende il valore più elevato di UM è

quella compresa fra 0.250 mm e 0.150 mm, tuttavia, se si considerano le masse contenute nelle stesse classi granulometriche, il maggior contributo è quello della classe -0.075 mm, come messo in evidenza nella Tabella 3.6 e in Figura 3.9, le quali riportano le incidenze di massa, di UM su quattro gruppi di classi granulometriche e i loro rapporti.

Tabella 3.6 – Incidenza della massa e sommatoria delle UM nelle classi granulometriche.

Classe	Incidenze		ΣUM/massa
	Massa	Σ unità metalliche As, Cd, Pb e Zn	
+250 μm	0,494	0,347	0,702
-250 μm + 150 μm	0,247	0,301	1,219
-150 μm + 75 μm	0,165	0,216	1,305
-75 μm	0,094	0,137	1,455
	1,000	1,000	

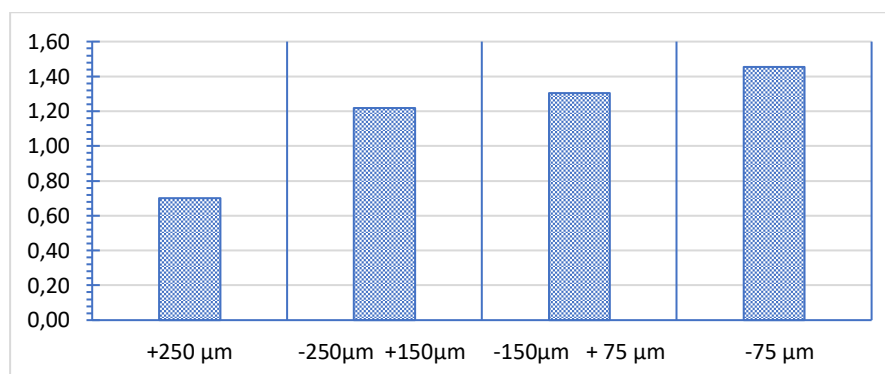


Figura 3.9 – Rapporto tra UM e masse.

3.3 Caratterizzazione mineralogica tramite diffrazione a raggi X (XRD)

Le analisi mineralogiche tramite XRD sono state eseguite su una porzione di campione secco Tale Quale ridotto alla dimensione di 0.075 mm tramite giara in agata, al fine di determinare le principali fasi mineralogiche presenti.

Allo scopo è stato utilizzato un diffrattometro Rigaku operante secondo le seguenti condizioni operative:

- Riga di lettura Cu – Kα;
- Filtro in Ni;
- Tensione di accelerazione 30 kV;
- Intensità di corrente 30 mA.

Il diffrattogramma corrispondente è riportato in Figura 3.10, in cui sono identificabili i picchi di diffrazione riferibili principalmente a Quarzo, Siderite, e subordinatamente a Muscovite e Sfalerite; quest'ultima identificata come principale minerale solfuro presente all'interno della matrice.

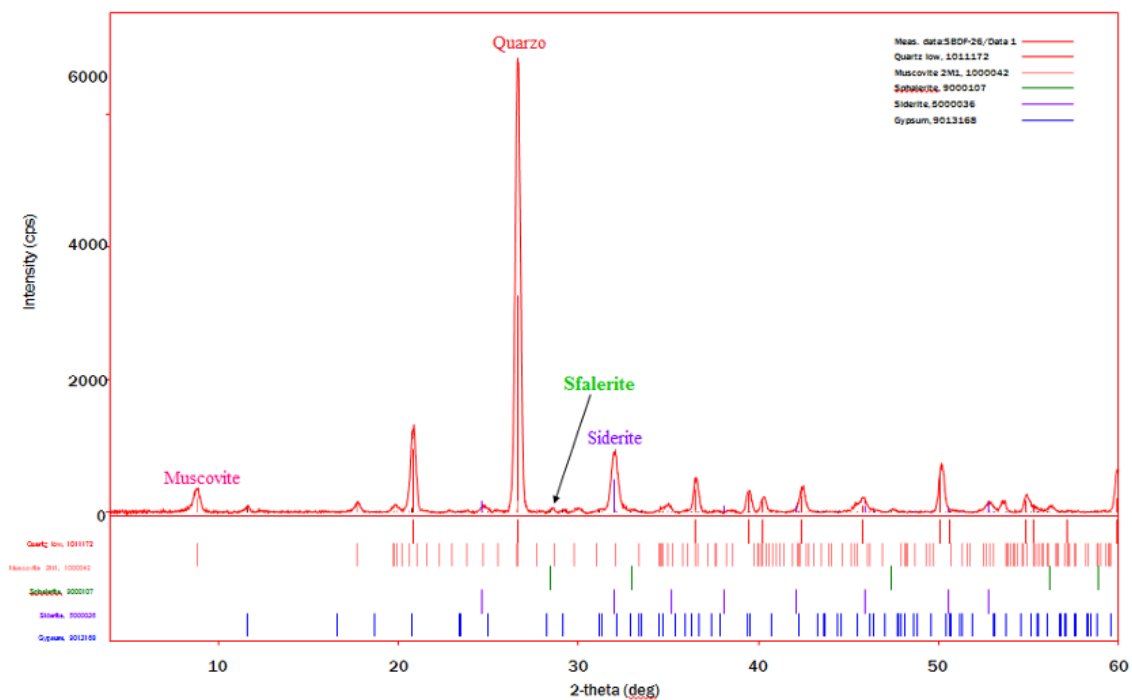
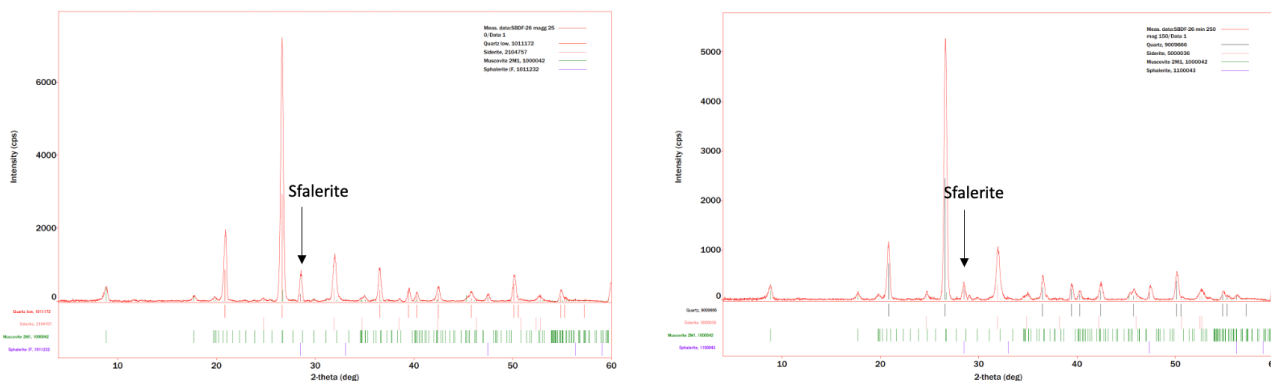


Figura 3.10– Spettro XRD eseguito sul campione SDBF_07.

Analisi mineralogiche eseguite sulle trancie granulometriche sono state eseguite al fine di identificare, qualitativamente, la ripartizione della sfalerite (Figura 3.11). Sono state identificate quattro classi:

- +0.250 mm;
- -0.250 +0.150 mm;
- -0.150 +0.075 mm;
- -0.075 mm.



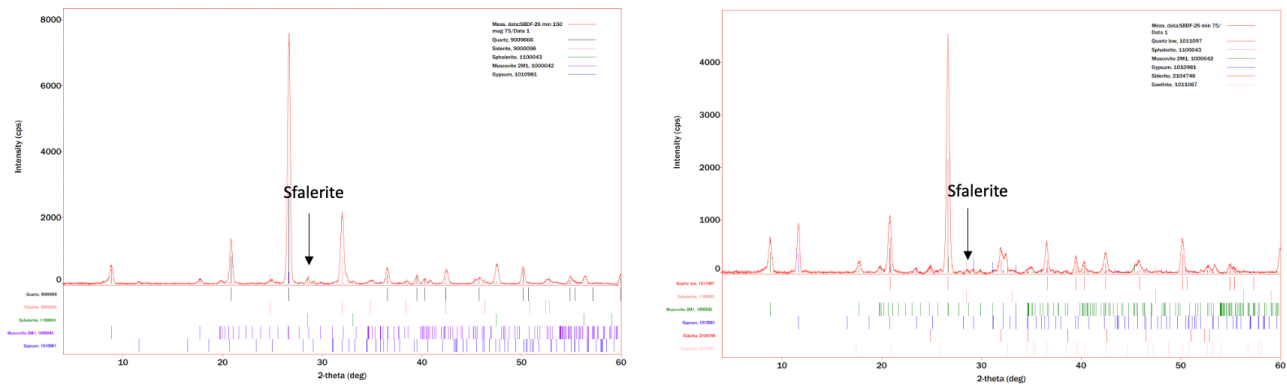


Figura 3.11 – Ripartizione della sfalerite nelle diverse classi granulometriche.

Si nota come la sfalerite si ripartisce diversamente nelle quattro classi granulometriche considerate. Essa è maggiormente presente nella classe superiore a 0.250 mm e decresce progressivamente fino alla classe inferiore a 0.075 mm.

Dal confronto dei dati mostrati in Tabella 4.4 con gli spettri di Figura 3.11, si può dire che lo zinco è presente come minerale solfuro nella trancia superiore a 0.250 mm, mentre è presente sotto forma di carbonati e minerali ossidati nelle classi più fini.

3.4 Preparazione dell'alimentazione per le prove di flottazione

Sulla base della caratterizzazione, preliminarmente alle prove di flottazione, il materiale è stato sottoposto a processi di comminuzione in circuito chiuso (Figura 3.12), secondo tre diverse dimensioni di uscita: 0.250 mm, 0.150 mm, 0.075 mm, al fine di aumentare il grado di liberazione del minerale e creare superfici fresche non intaccate dai processi di ossidazione.

Fissata una portata massica di 100 g/min, la comminuzione è stata eseguita a secco, mediante mulino a barre con alta carica circolante (che raggiungeva il 400% dell'alimentazione iniziale), così da ridurre la produzione di particelle fini che costituiscono un ostacolo al successivo processo di flottazione.

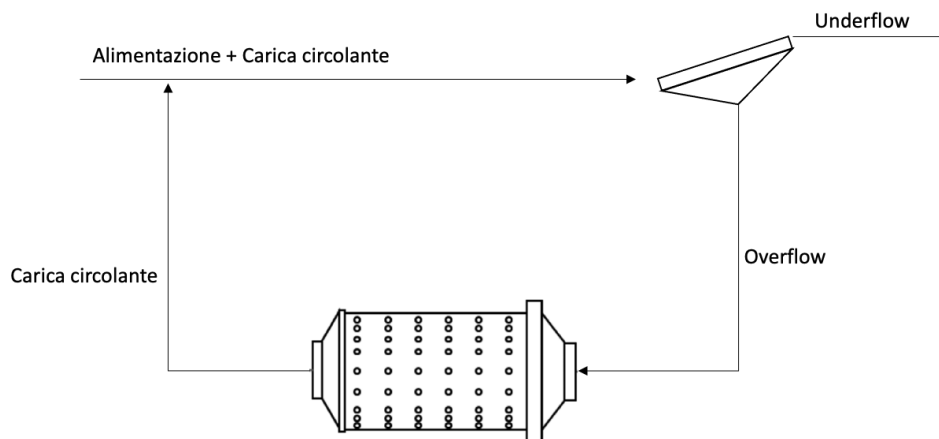


Figura 3.12 – Schema di comminuzione a circuito chiuso.

3.5 Cella di flottazione

Per le prove di flottazione è stata utilizzata una cella di flottazione Denver da 1.5 dm³, alimentata con 500 g di solido, per un rapporto solido liquido di 1:3. La Figura 3.13 mostra una rappresentazione schematica della cella di flottazione utilizzata per la sperimentazione. Essa è costituita da un recipiente nel quale viene inserita la torbida da trattare (1), la cui agitazione è garantita dalla presenza di un rotore (2). All'interno della cella è presente un insufflatore a bolle d'aria in pressione (3), necessario per la formazione delle schiume di flottazione. Queste ultime, generatesi durante il processo, vengono allontanate per mezzo di uno stramazzo presente nella parte superficiale della cella di flottazione (4).

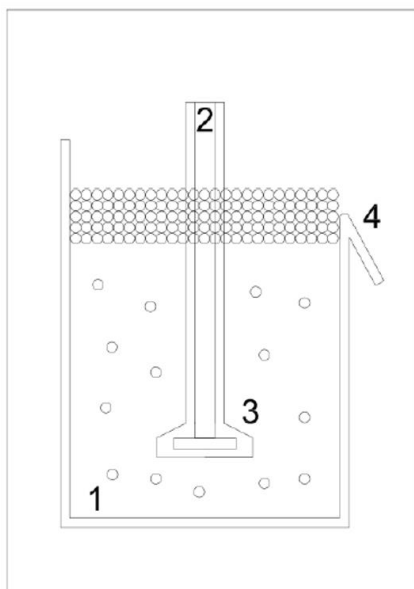


Figura 3.13 – Cella di flottazione Denver utilizzata per le prove di laboratorio.

4. PROVE DI FLOTTAZIONE

Il circuito di flottazione di cui si intende definire la composizione ha caratteristiche concettualmente diverse rispetto ai classici circuiti industriali, finalizzati alla produzione di concentrati commerciali. Infatti, nel ritrattamento di residui minerari si parte da alimentazioni che, rispetto a quelli, hanno tenori inferiori di un ordine di grandezza e si intendono conseguire due risultati, che interessano le stesse specie, considerate, in un caso, come inquinanti e, in un altro, come specie utili: un rifiuto finale con bassi tenori e un concentrato finale con concentrazioni elevate. Entrambi i limiti sono prefissati: i bassi tenori da norme ambientali, gli elevati tenori da ragioni commerciali.

Questa necessità spinge verso la massima differenziazione dei prodotti, ottenibile con la ripetizione dei processi di rilavaggio e di esaurimento. Tuttavia, in questo modo si genera la formazione anche di due prodotti misti, di entità non trascurabile e caratteristiche diverse; determinati, il primo, dai ripetuti rilavaggi del flottato necessari per ottenere il concentrato finale (molti perché si parte da un'alimentazione povera); il secondo dai ripetuti esaurimenti del rifiuto necessari per ridurre il livello d'inquinamento (molti perché le concentrazioni imposte dalle Norme sono più basse di quelle normalmente ottenute in coda al processo industriale). Le due composizioni sono molto differenti; avranno concentrazioni elevate quelli prodotti dagli scarti dei rilavaggi e avranno concentrazioni basse quelli prodotti dai flottati degli esaurimenti. Per evitare la produzione dei due misti, sarebbe utile il loro ricircolo che però potrebbe compromettere la selettività e la produttività del processo.

In sintesi, mentre nel processo industriale si ha un unico obiettivo, un prodotto commerciale, e si parte da tenori elevati della(e) specie utile(i); nel trattamento ai fini della bonifica l'obiettivo è duplice e si parte da livelli più bassi delle specie interessate. Quindi, i due processi pongono problemi diversi; nel caso dell'intervento di bonifica i punti critici oggetto di studio sono:

- gli effetti dei rilavaggi successivi ai fini dell'ottenimento del prodotto commerciale;
- gli effetti degli esaurimenti successivi ai fini dell'ottenimento dello sterile finale a norma;
- gli effetti dei riciccoli e scelta dei punti di re-immissione allo scopo di eliminare i misti, senza ridurre l'efficienza del processo.

4.1 Piano sperimentale

Sulla base delle informazioni derivanti dalla caratterizzazione del materiale, lo zinco è presente principalmente sotto forma di sfalerite e, in misura minore, sotto forma di minerali ossidati e carbonati. Il flowsheet si articola, dunque, nelle due sezioni di trattamento dei minerali solfuri e dei

minerali ossidati, ciascuna delle quali si compone delle fasi di sgrossatura, esaurimento e rilavaggio (Figura 4.1), ripetute in un numero variabile di volte in funzione degli obiettivi:

- Trasformare i tailings in materiali non inquinanti e riutilizzabili, con concentrazioni di metalli pesanti al di sotto delle CSC per i suoli ad uso industriale, declassificandoli dalla loro condizione di rifiuto;
- Ottenere un concentrato di Zn il cui valore economico possa compensare in parte, o totalmente, i costi di trattamento.

Nel flowsheet di riferimento, la comminuzione precede sempre la flottazione dei minerali solfuri, mentre la slimatura è sempre eseguita prima della flottazione dei minerali ossidati.

Il ritrattamento dei tailings di sfalerite per flottazione può presentare alcune criticità dovute alla complessa struttura dei minerali, all'alto contenuto di sali solubili, al basso tenore della specie utile, all'alto grado di ossidazione e all'elevato contenuto di particelle fini.

La sperimentazione è stata condotta attraverso l'esecuzione di 180 prove di flottazione, per un totale di 40 gruppi di prove che hanno permesso la ricostruzione di 26 flowsheet d'impianto. Il riferimento base è stato il flowsheet di trattamento della sfalerite, su cui sono state effettuate opportune modifiche al fine di valutare:

- L'effetto della dimensione delle particelle (D_{80});
- L'effetto della slimatura prima del circuito di trattamento dei minerali ossidati;
- La convenienza di operare secondo circuiti separati per frazioni granulometriche distinte;
- La possibilità di ottenere un concentrato con un tenore pari almeno al 50% in Zn;
- Possibilità di ottenere un rifiuto finale declassificato.

A causa dell'elevato numero di prove che sarebbero state necessarie, in laboratorio non è stato possibile valutare l'effetto della variazione di una grandezza a parità di altre condizioni. Si è quindi scelto di valutare ogni modifica, sulla base dei risultati che essa genera nella stessa flottazione o in quella immediatamente successiva, in termini di resa in peso dei prodotti e recupero in metallo.

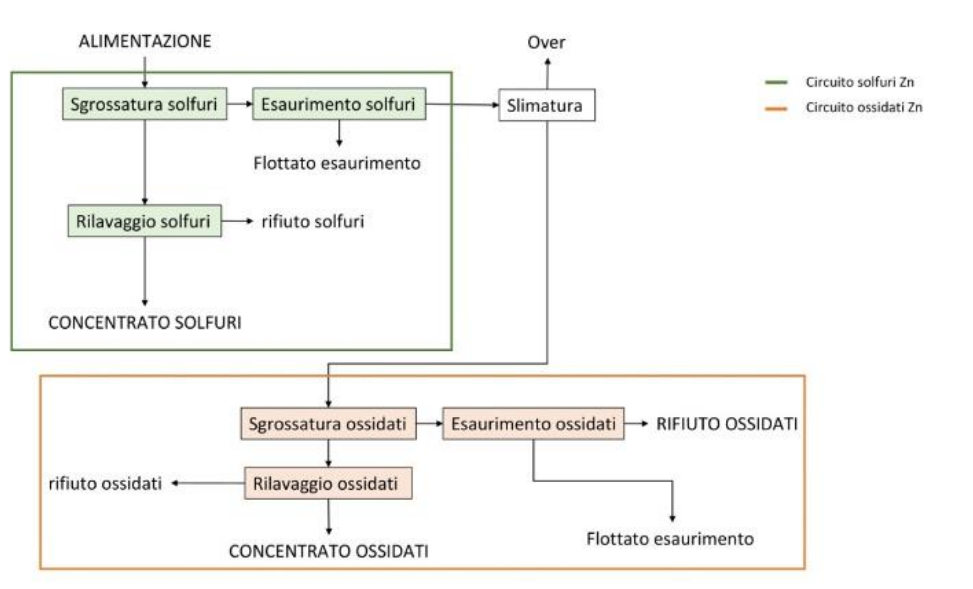


Figura 4.1 – Flowsheet di riferimento per il trattamento dei tailings di sfalerite.

4.1.1 Effetto della dimensione delle particelle

Sono stati eseguiti 3 gruppi di prove di flottazione finalizzati alla determinazione del d_{80} ottimale. Sulla base della distribuzione delle unità metalliche di Zn, riportate in Tabella 3.6, sono state identificate tre dimensioni di comminuzione del campione Tal Quale:

1. 0.250 mm;
2. 0.150 mm;
3. 0.075 mm.

La sfalerite è stata flottata con una fase di sgrossatura ed una fase di esaurimento a pH 7 (pH naturale della torbida), secondo lo schema di reagenti mostrato in Tabella 4.1.

Tabella 4.1 – Reagenti utilizzati in fase di sgrossatura e esaurimento per la flottazione della sfalerite.

Reagente	Dosaggio (g/t)		Ruolo
	Sgrossatura	Esaurimento	
Solfato di rame (CuSO_4)	400	-	Attivante sfalerite
Isopropil xantato di sodio	100	50	Collettore sfalerite
Dowfroth 1012	100	50	Schiumatore

I risultati, riassunti in Tabella 4.2, sono espressi sulla base della resa in peso del prodotto flottato e dell'inefficienza di rimozione dello Zn (η_{Zn}), calcolata secondo la relazione 4.1:

$$\eta_{\text{Zn}} = 1 - \frac{T_{\text{ZnF}} * W_F}{T_{\text{ZnA}} * W_A} = 1 - \frac{UM_{\text{ZnF}}}{UM_{\text{ZnA}}} = \frac{UM_{\text{ZnR}}}{UM_{\text{ZnA}}} \quad (4.1)$$

Dove:

- $T_{Zn F}$ è il tenore in Zn del prodotto flottato;
- W_F la massa del prodotto flottato;
- $T_{Zn A}$ è il tenore in Zn dell'alimentazione;
- W_A è la massa dell'alimentazione;
- $UM_{Zn F}$ rappresentano le unità metalliche di Zn nel flottato;
- $UM_{Zn A}$ sono le unità metalliche di Zn nell'alimentazione;
- $UM_{Zn R}$ le unità metalliche di Zn nel rifiuto.

Il valore di η_{Zn} rappresenta la proporzione di unità metalliche che non vengono recuperate e che si concentrano nel rifiuto. Il suo valore è compreso tra 0 e 1 e il processo sarà tanto più inefficiente, quanto più esso tende all'unità; quindi il rifiuto avrà un tenore maggiore in metallo, contrariamente alle attese.

La Figura 4.2 esprime i risultati in termini di tenore in Zn nel rifiuto derivante dalle due operazioni di sgrossatura ed esaurimento.

Tabella 4.2 – Sintesi dei risultati per lo studio del d_{80} ottimale.

ID TEST	Tenore Zn alimentazione (%)	Dimensione di comminuzione (mm)	η_{Zn}	Tenore Zn rifiuto (%)	Resa in peso prodotto flottato (%)
1	2,15	0.250	0,406	0,92	6,14
2	2,14	0.250	0,373	0,90	5,06
B2	2,01	0.250	0,349	0,75	6,40
A	2,08	0.150	0,341	0,77	7,95
B	1,70	0.150	0,347	0,64	8,27
C	1,78	0.150	0,327	0,63	7,68
D	2,07	0.150	0,295	0,66	8,13
E1	2,04	0.150	0,330	0,73	7,56
E2	2,07	0.150	0,337	0,76	7,59
5a – 6a	2,17	0.075	0,315	0,94	12,08
5b – 6b	2,28	0.075	0,295	0,92	11,34

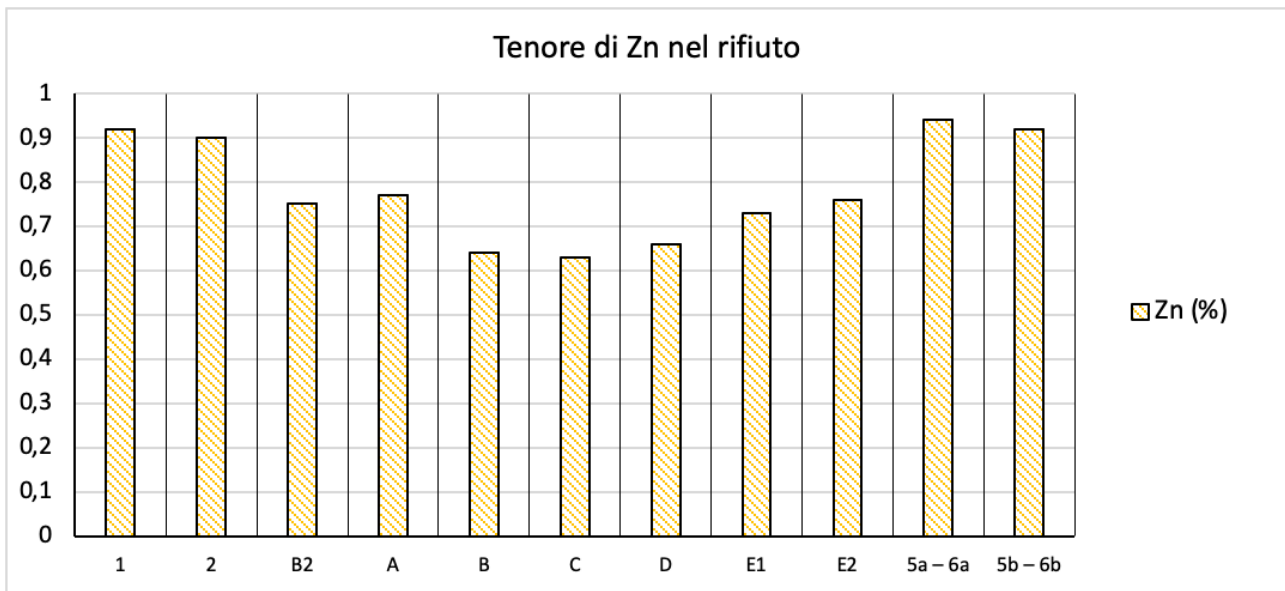


Figura 4.2 – Tenore in Zn nel rifiuto dopo le fasi di grossatura e esaurimento.

I risultati mostrati in Tabella 4.2 e in Figura 4.2, evidenziano come l'inefficienza di rimozione dello Zn, il tenore nel rifiuto e il peso del prodotto flottato siano influenzati dalla dimensione delle particelle presenti all'interno della torbida.

Si osserva che valori di η_{Zn} più elevati sono stati misurati nei casi di comminuzione a 0.250 mm, facendo registrare nel test 1 il valore più alto, pari a 0.406. Allo stesso modo è elevato il tenore di Zn nel rifiuto in uscita dal trattamento, il quale passa dal 2.15% dell'alimentazione allo 0.92%. Ciò può essere dovuto sia a una difficoltà delle bolle di trasportare in superficie le particelle più grossolane, sia a un grado di liberazione del minerale ancora insufficiente.

L'analisi dell'effetto del d_{80} evidenzia come le inefficienze di rimozione diminuiscono passando da una dimensione di comminuzione di 0.250 mm a una di 0.150 mm e diminuiscono ulteriormente nel caso di comminuzione a 0.075 mm, per la quale è stato misurato il valore minimo di 0.294 nel test 5b – 6b. In questo caso, tuttavia, ad una decrescita di η_{Zn} corrisponde un aumento della resa in peso del prodotto flottato, che passa infatti da circa il 6% del primo gruppo di prove, a oltre il 10% nell'ultimo gruppo.

L'abbassamento dell'inefficienza potrebbe quindi essere dovuto non ad un processo diventato più selettivo, ma ad un incremento del fenomeno di flottazione della ganga idrofilica per trascinamento, causato dalla maggiore presenza di particelle fini che tendono a flottare per inerzia, piuttosto che per adesione alle bolle. L'ipotesi è confermata dagli elevati tenori di Zn misurati nel rifiuto dopo le due flottazioni, i quali, come si nota dall'istogramma di Figura 4.2, diminuiscono effettuando la comminuzione a 0.150 mm per poi aumentare nuovamente nel caso di comminuzione a 0.075 mm.

Alla luce dei risultati esposti, il compromesso ideale tra inefficienza di rimozione, tenore nel rifiuto e massa di prodotto flottato è stato identificato nella comminuzione del materiale a 0.150 mm.

4.1.2 Effetto della slimatura prima della flottazione dei minerali ossidati

Come detto in precedenza nella sezione 2.4, per aumentare la selettività della flottazione dei minerali ossidati di Zn con collettori cationici previa solfurazione con Na₂S, si rende necessario combinare l'effetto di una buona dispersione delle particelle presenti all'interno della torbida, con l'effetto della slimatura, cioè la rimozione delle particelle finissime mediante idrociclonatura.

Nell'ambito della sperimentazione sono state messe a confronto due dimensioni di slimatura: 20 µm e 3 µm. La necessità di ricorrere alla rimozione delle particelle più fini non nasce solo dall'esigenza di migliorare la selettività del processo, ma è giustificata anche dal fatto che esse rappresentano una frazione altamente contaminata, difficilmente flottabile e che dunque contribuirebbe ad incrementare le inefficienze di rimozione.

Il confronto tra le due dimensioni di slimatura è stato effettuato valutando la massa di unità metalliche di Zn (UM_{Zn}) rimosse, la proporzione di materiale che viene sottratta all'alimentazione ($W_{\text{slimatura}}/W_A$) e l'inefficienza di rimozione η_{Zn} , calcolata secondo l'Equazione 4.1, misurata nella fase di sgrossatura dei minerali ossidati, eseguita immediatamente a valle secondo la regolazione di reagenti riportata in Tabella 4.3.

Tabella 4.3 – Schema di reagenti adottato in fase di sgrossatura dei minerali ossidati di Zn.

Reagente	Dosaggio (g/t)	Ruolo
Silicato di sodio (Na ₂ SiO ₃)	2000	Agente disperdente
Solfuro di sodio Na ₂ S	4000	Attivante ossidati di Zn
Ammina	200	Collettore ossidati di Zn

La Tabella 4.4 riassume i risultati ottenuti in fase di sgrossatura per le due dimensioni di uscita del ciclone, sulla base delle tre dimensioni di comminuzione precedentemente valutate. I risultati sono espressi per via grafica nell'istogramma di Figura 4.3, in cui sull'asse a sinistra si leggono i valori di η_{Zn} e UM_{Zn}, sull'asse destro i valori di $W_{\text{slimatura}}/W_A$.

Tabella 4.4 – Effetti prodotti dalla slimatura eseguita a monte della sgrossatura dei minerali ossidati.

ID TEST	Dimensione Comminuzione (mm)	Dimensione slimatura (μm)	$W_{\text{slimatura}}/W_A$ (%)	η_{Zn}	UM_{Zn} (g)
2	0.250	20.0	8.0	0.49	0.22
3 – 4	0.150	20.0	13.0	0.40	0.29
5a – 6a	0.075	20.0	20.0	0.42	0.30
B2	0.250	3.0	5.0	0.80	0.17
Ω	0.150	3.0	9.0	0.35	0.21
5b – 6b	0.075	3.0	11.0	0.69	0.23

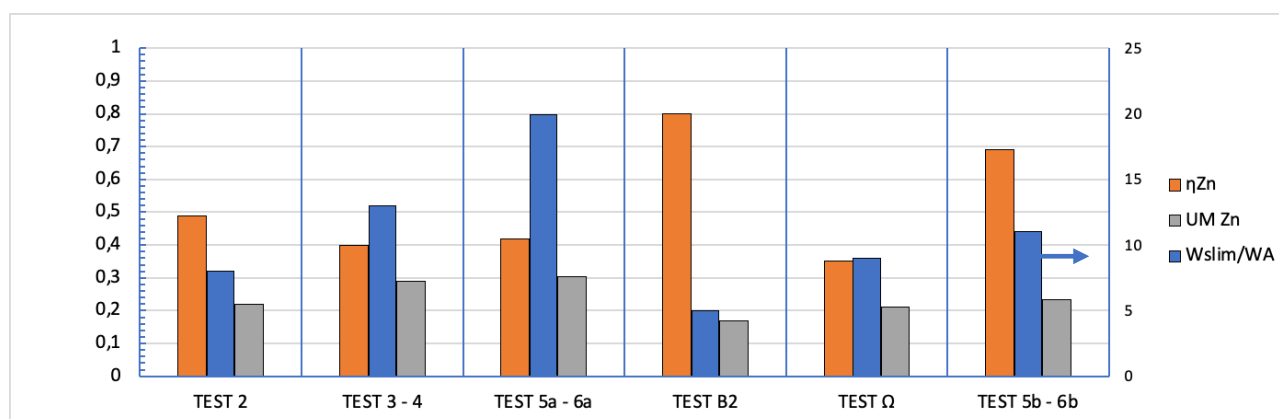


Figura 4.3 – Resa in peso della porzione di particelle fini rimosse, UM_{Zn} sottratte all'alimentazione e inefficienza di rimozione nella fase di sgrossatura dei minerali ossidati.

Si osserva che, a parità di dimensione di slimatura, i risultati migliori in termini di inefficienza di rimozione sono stati ottenuti nei Test che hanno previsto la comminuzione a 0.150 mm, inoltre si nota come la proporzione di materiale rimosso tramite idrociclone aumenta al diminuire della dimensione di comminuzione.

Il Test che ha fatto registrare l'inefficienza di rimozione minore, pari a 0.35, è stato il Test Ω . Nel caso di dimensione di slimatura regolata a 3 μm , effettuando la comminuzione a 0.075 mm, si osserva un incremento dei valori di η_{Zn} che passano da 0.35 del Test Ω a 0.69 del Test 5b – 6b. Lo stesso incremento non si registra nel caso di slimatura a 20 μm , per la quale si passa da un'inefficienza di 0.40 nel Test 3 – 4, a 0.42 del Test 5a – 6a, a riprova del fatto che la flottazione dei minerali ossidati di Zn è maggiormente penalizzata dalla presenza delle particelle più fini.

Per quanto riguarda il caso di comminuzione a 0.250 mm, il confronto tra il Test 2 e il Test B2 deve tenere conto del fatto che, in quest'ultimo caso, è stato utilizzato come collettore un'ammina avente una maggiore lunghezza della catena carbonica, che si è rivelato essere meno selettivo.

La scelta della configurazione ideale per il trattamento dei minerali ossidati deve essere basata sulla ricerca di un compromesso tra inefficienza di rimozione dello Zn e resa in peso del materiale rimosso. La Tabella 4.4 e la Figura 4.3, mostrano come all'aumentare della dimensione di slimatura, non solo aumenta la porzione di unità metalliche di Zn rimosse nella successiva flottazione dei minerali ossidati, ma aumenta anche la resa in peso della frazione fine rimossa. Tuttavia, l'altra faccia della medaglia è rappresentata dal fatto che una elevata resa in peso di materiale rimosso genera sia un incremento della porzione di materiale misto (che andrebbe inertizzata con leganti idraulici per un suo smaltimento in discarica), sia una decrescita della resa in peso del rifiuto finale in uscita dal trattamento.

In riferimento ai Test 3 – 4 e Ω , a parità di inefficienze di rimozione, si è dunque scelto di non considerare come elemento penalizzante la minore porzione di UM_{Zn} rimosse in caso di slimatura a 3 μm , ma si è deciso di dare maggior rilevanza ai più bassi valori di $W_{slimatura}/W_A$, considerando la comminuzione a 0.150 mm e slimatura a 3 μm come condizione ottimale per il trattamento del rifiuto all'interno del circuito dei minerali ossidati.

In Tabella 4.5 sono riportate le concentrazioni, espresse in mg/kg, misurate nel rifiuto uscente dalla fase di slimatura per i quattro analiti che avevano fatto registrare superamenti delle CSC per i siti industriali. La Tabella evidenzia come il trattamento del materiale mediante la flottazione della sfalerite è efficace nel ridurre le concentrazioni degli altri metalli pesanti presenti, che si spostano nei prodotti di flottazione seguendo lo Zn, essendo ad esso associati.

Le concentrazioni di Pb e As sono sistematicamente inferiori ai limiti imposti dalla normativa, rispettivamente pari a 1000 mg/kg e 50 mg/kg. Per contro le concentrazioni di Zn e Cd sono ancora superiori alle rispettive CSC pari a 1500 mg/kg e 15 mg/kg, per cui la possibilità di ottenere un rifiuto decontaminato non può prescindere dall'allestimento della sezione di trattamento dei minerali ossidati. Inoltre, dall'osservazione dei dati, sembra che l'abbattimento delle concentrazioni non sia dipendente dalla dimensione di slimatura. Nel seguito, nella valutazione dei risultati saranno riportati, per semplicità, solo i dati relativi allo Zn.

Tabella 4.5 – Concentrazioni, espresse in mg/kg, dei quattro analiti d'interesse dopo la fase di slimatura.

ID Test	Zn	Cd	Pb	As
2	7116	34	771	46
B ₂	6562	28	576	42
3 – 4	6243	34	586	42
Ω	7235	30	682	28
5a – 6a	8506	46	843	48
5b – 6b	8740	50	1201	69
CSC (B)	1500	15	1000	50

4.1.3 Possibilità di ottenere un rifiuto decontaminato

La possibilità di ottenere un rifiuto decontaminato, con concentrazioni dei metalli al di sotto delle rispettive CSC, è stata valutata attraverso l'esecuzione di un gruppo di Test costituito dalle prove A, B, C, E₁, E₂, H₁ e H₂. Tutti i Test sono stati condotti seguendo il flowsheet che era stato mostrato in Figura 4.1, ad eccezione del gruppo E, per il quale è stato eseguito una ripetizione dell'esaurimento nel circuito dei minerali ossidati.

Le alimentazioni delle prove sono costituite tutte da campioni Tal Quali, con comminazione a 0.150 mm e dimensione di slimatura pari a 3 µm. In particolare, le alimentazioni delle prove appartenenti al gruppo H sono costituite dalla frazione di materiale Tal Quale, pari al 90% della massa totale, avente una granulometria maggiore di 0.075 mm. Nella sezione di trattamento dei minerali solfuri è stata usata la stessa tipologia e regolazione di reagenti in tutte le prove, sia in fase di sgrossatura, sia in fase esaurimento; le differenze sono state introdotte nel circuito di flottazione dei minerali ossidati, in particolare nella fase di esaurimento, in cui sono stati fatti variare sia la tipologia che il dosaggio di collettore (Tabella 4.5). I tenori in Zn del rifiuto uscente da ogni fase di flottazione, le masse dei prodotti ottenuti e le inefficienze delle fasi di flottazione sono riportati in Tabella 4.6.

Tabella 4.5 – Tabella di riepilogo dello schema di reagenti utilizzato.

Reattivo	Dosaggi (g/t)	Sezione d'impianto	Ruolo	Test
CuSO ₄	400	Circuito sfalerite	Attivante sfalerite	Tutti
Isopropil xantato di sodio	100		Collettore sfalerite	Tutti
Dowfroth 1012	100		Schiumatore	Tutti
Na ₂ SiO ₃	2000	Circuito minerali ossidati Zn	Deprimente ganga	Tutti
Na ₂ S	3000 - 4000		Attivante minerali ossidati Zn e regolatore del pH	Tutti
Ammina MFA-15	100 – 200		Collettore minerali ossidati Zn	Tutti tranne A e D
Flotigam SA	100 – 300		Collettore minerali ossidati Zn	A e D
Flotisor	70 - 200		Collettore minerali ossidati	C, E ₂ , H ₁ e H ₂

Tabella 4.6 – Test di flottazione secondo il flowsheet di riferimento.

TEST A			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	2.08	495.50	-
Sgrossatura solfuri	21.61	30.00	0.37
Esaurimento solfuri	3.10	9.40	0.92
Idrociclone	1.96	33.40	0.81
Sgrossatura ossidati	2.47	37.80	0.67
Esaurimento ossidati	1.44	11.60	0.91
Rifiuto	0.47	373.30	-

TEST B			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	1.70	493.30	-
Sgrossatura solfuri	17.21	30.00	0.38
Esaurimento solfuri	2.90	10.80	0.90
Idrociclone	1.36	33.60	0.84
Sgrossatura ossidati	2.13	84.00	0.27
Esaurimento ossidati	0.79	28.70	0.65
Rifiuto	0.14	306.20	-

TEST C			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	1.78	514.10	-
Sgrossatura solfuri	19.68	29.60	0.36
Esaurimento solfuri	3.31	9.90	0.90
Idrociclone	1.62	33.40	0.82
Sgrossatura ossidati	3.35	40.20	0.45
I Esaurimento ossidati	0.58	138.20	0.28
Rifiuto	0.12	262.80	-

TEST E ₁			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	2.04	492.50	-
Sgrossatura solfuri	18.09	37.25	0.33
Esaurimento solfuri	-	-	-
Idrociclone	1.72	34.10	0.83
Sgrossatura ossidati	1.83	46.95	0.68
I Esaurimento ossidati	2.03	47.80	0.48
II Esaurimento ossidati	1.17	27.80	0.64
Rifiuto	0.19	286.60	-

TEST E ₂			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	2.07	490.70	-
Sgrossatura solfuri	18.09	37.25	0.34
Esaurimento solfuri	-	-	-
Idrociclone	1.72	34.10	0.83
Sgrossatura ossidati	1.83	46.98	0.70
I Esaurimento ossidati	2.03	47.80	0.51
Rifiuto	0.31	324.60	-

TEST H ₁			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	η Zn
Alimentazione	1.87	494.09	-
Sgrossatura solfuri	29.79	19.53	0.37
Esaurimento solfuri	3.36	7.75	0.92
Idrociclone	1.72	41.85	0.77
Sgrossatura ossidati	2.97	48.65	0.41

I Esaurimento ossidati	0.84	13.95	0.88
Rifiuto	0.25	362.50	-

TEST H ₂			
Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (g)	ηZn
Alimentazione	1.87	494.09	-
Sgrossatura solfuri	29.79	19.53	0.37
Esaurimento solfuri	3.36	7.75	0.92
Idrociclone	1.72	41.40	0.77
Sgrossatura ossidati	2.63	65.41	0.29
Esaurimento ossidati	0.63	31.02	0.72
Rifiuto	0.15	328.85	-

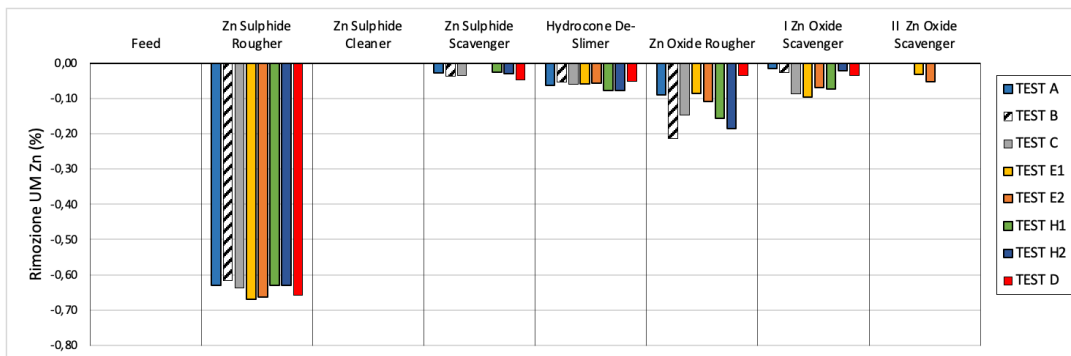
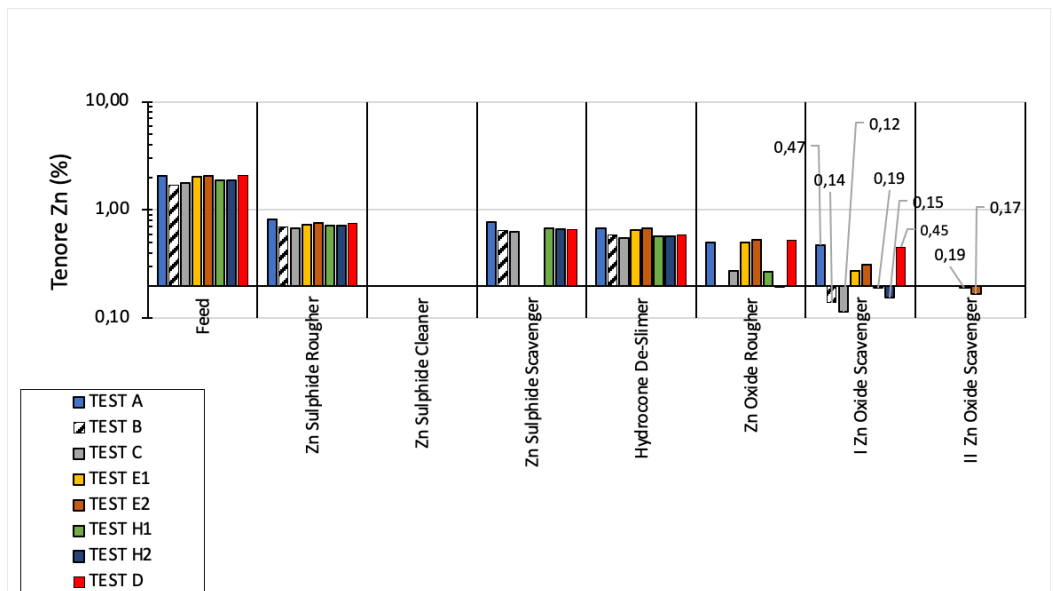


Figura 4.4 – Tenori di Zn nel rifiuto e rimozione di unità metalliche.

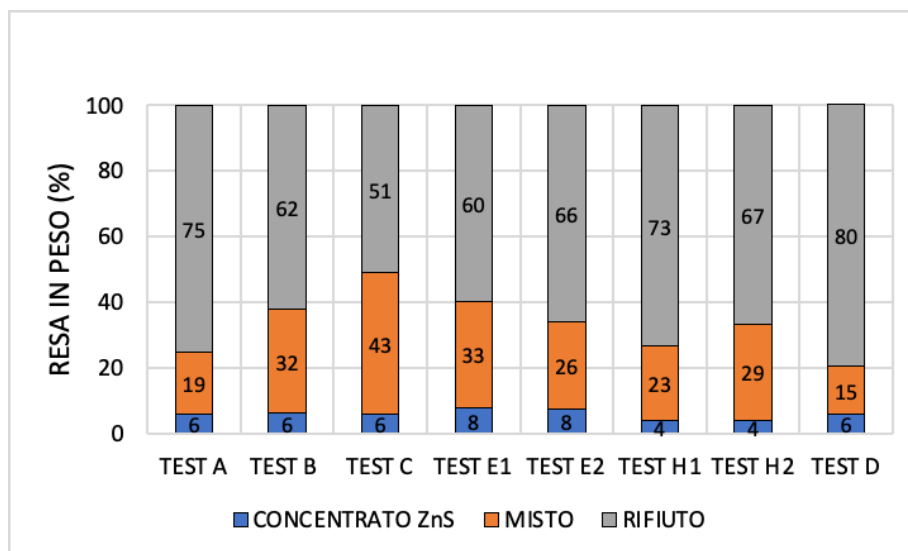


Figura 4.5 – Ripartizione delle masse dei prodotti in uscita.

Durante la sperimentazione si è valutato l'utilizzo di diversi collettori, quali Ammina MFA-15, Flotigam SA e Flotisor SM15; quest'ultimo, essendo un collettore non selettivo nei confronti dei minerali ossidati di Zn, ma che è utilizzato per la flottazione dei minerali ossidati di Fe e per il recupero di Terre Rare, è utilizzato solo in fase di esaurimento.

Gli istogrammi di Figura 4.4 evidenziano come a parità di modalità di trattamento, (stesso flowsheet e stesse dimensioni delle particelle) il conseguimento del risultato atteso sotto la CSC, raggiunto nei Test H₁, C e B, è fortemente dipendente dal dosaggio e dal tipo di collettore impiegato nelle diverse fasi.

Trascurando per ora la sezione dei minerali solfuri, l'Ammina MFA-15, utilizzata in tutte le prove ad eccezione dei Test A e D, si è rivelato il più efficace collettore dei minerali ossidati in fase di sgrossatura, in cui è stata misurata la più alta percentuale di unità metalliche rimosse nel Test B (circa il 22%) con un dosaggio di 200 g/t, per il quale corrisponde la minore inefficienza di rimozione (0.27). Ulteriori 100 g/t di Ammina MFA-15 nella flottazione di esaurimento sono stati sufficienti per ottenere un rifiuto con tenore in Zn dello 0.14% e resa in peso del 62%.

Con i Test A e D è stato valutato l'effetto del collettore cationico Flotigam SA, con dosaggi, in fase di sgrossatura, rispettivamente di 300 g/t e 100 g/t. Le due prove hanno fatto registrare sia le più alte inefficienze di rimozione, pari a 0.67 nel Test A e 0.86 nel Test D, sia i più alti tenori di Zn nel rifiuto (0.47% e 0.45%), rendendo inutili le successive flottazioni di esaurimento.

La percentuale di unità metalliche rimosse in sgrossatura diminuisce, anche del 10%, abbassando il dosaggio di Ammina MFA-15 da 200 g/t a 100 g/t; è il caso delle prove C, E₁, E₂, H₁ e H₂.

Nonostante i buoni risultati ottenuti nel Test B, per il Test E₂ è stato ridotto il dosaggio di ammina in fase di sgrossatura, effettuando una fase di esaurimento aggiuntiva così da provare ad aumentare la resa in peso del rifiuto. Il dosaggio di 100 g/t sia in sgrossatura, sia nella prima flottazione di esaurimento e ulteriori 50 g/t nella successiva, ha prodotto un rifiuto con resa in peso del 60% e tenore in Zn dello 0.19%, peggiorando ciò che si era ottenuto in precedenza nel Test B.

La riduzione di concentrazione più alta è stata ottenuta nel Test C, caratterizzato dal dosaggio di 100 g/t di Ammina MFA-15 in fase di sgrossatura e di 200 g/t di Flotisor SM15 in fase esaurimento. Lo schema di reagenti adoperato ha permesso di ottenere un rifiuto con tenore in Zn dello 0.12% ben al di sotto del valore limite imposto dalla normativa, ma la resa in peso del prodotto è stata la più bassa (51%) tra tutti i test. Ciò è dovuto all'eccessivo dosaggio di Flotisor SM15 e alla sua scarsa selettività.

Sulla base delle informazioni ottenute con i Test E₂ e C, sono stati condotti i tre Test E₁, H₁ e H₂ per i quali sono stati ottenuti rifiuti con tenori in Zn rispettivamente dello 0.17%, 0.19% e 0.15%. Le prove appartenenti al gruppo H sono state condotte nelle medesime condizioni, con la sola differenza costituita dal dosaggio di Flotisor SM15 (70 g/t in H₁ e 125 g/t in H₂). Nonostante il Flotisor SM15, si sia rivelato un buon collettore per l'abbattimento delle concentrazioni di Zn in fase di esaurimento, il suo utilizzo necessita la regolazione della torbida di flottazione a pH acidi (tra 2 e 3), con acido solforico o acido fluoridrico, traducendosi in costi operativi troppo alti a livello industriale.

La ripartizione delle masse dei prodotti in uscita, evidenziata in Figura 4.5, mostra come l'alimentazione in ingresso al flowsheet, sulla base delle modalità di trattamento, si suddivida per circa il 6% nel concentrato ZnS, per valori intorno al 60% nel rifiuto non ancora decontaminato e per circa il 30% in un prodotto misto costituito dal prodotto di sgrossatura dei minerali ossidati e dai materiali delle operazioni di esaurimento prodotti da entrambe le sezioni di cui il flowsheet si compone.

4.1.4 Trattamento mediante circuiti separati per frazioni granulometriche distinte

L'idea di trattare il materiale secondo due circuiti separati (la cui base è costituita sempre dal flowsheet di riferimento, vedi Figura 4.6), nasce dalle difficoltà riscontrate nell'ottenere concentrazioni di Zn nel rifiuto inferiori al limite di legge, a causa della bassa selettività che caratterizza la flottazione dei minerali ossidati, rispetto ai minerali solfuri.

Dall'osservazione sia della distribuzione delle unità metalliche di Zn in Figura 3.6, sia dei diffrattogrammi di Figura 3.11, in cui era riportata la ripartizione della sfalerite nelle diverse trincee granulometriche, si nota come ZnS sia maggiormente presente nella classe più grossolana (+0.250

mm) e tende a decrescere progressivamente nelle classi più fini. La ripartizione della sfalerite è in apparente contrasto con i dati riportati in Figura 3.6, in quanto evidenzia un aumento delle unità metalliche di Zn al diminuire della dimensione delle particelle. Si può quindi dedurre che ad una diminuzione della sfalerite, corrisponde un aumento di Zn presente come minerale ossidato, ipotesi giustificata proprio dall'aumento delle unità metalliche.

Sulla base di queste considerazioni, per sfruttare al meglio la differenziazione di unità metalliche tra la frazione grossolana e quella fine, il materiale Tal Quale è stato separato granulometricamente secondo due dimensioni, pari a 0.250 mm e 0.150 mm, per la realizzazione di 6 prove. Le caratteristiche delle 6 alimentazioni sono riportate in Tabella 4.7.

Tabella 4.7 – Caratteristiche delle 6 alimentazioni per il trattamento mediante circuiti separati.

Prova	Taglio dimensionale (mm)	Dimensione comminuzione (mm)	Tenore Zn alimentazione (%)
3	+0.250	0.150	1.39
4	-0.250	0.150	2.80
5a	+0.150	0.075	1.83
6a	-0.150	0.075	2.53
5b	+0.150	0.075	1.89
6b	-0.150	0.075	2.70

Le frazioni granulometriche derivanti dall'operazione di vagliatura hanno costituito le alimentazioni dei due rami del flowsheet, strutturato come mostra la Figura 4.6. In rosso sono evidenziate le fasi di rilavaggio del circuito solfuri (che non sono state eseguite in nessuno dei test riportati in Tabella 4.7) e di esaurimento del circuito ossidati, eseguita solo per le prove 5b e 6b. La Tabella 4.8 mostra i risultati delle due prove, per le quali sono riportati i tenori in Zn misurati sui prodotti flottati dopo ogni singola fase di flottazione, le inefficienze di rimozione (η_{Zn}) e la percentuale di unità metalliche di Zn rimosse.

Dalla Figura 4.5 si vede come i prodotti in uscita dall'impianto siano 4: un rifiuto finale, un concentrato ZnS, un over di slimatura e un concentrato ZnOx. A causa delle basse concentrazioni, quest'ultimo, insieme all'over e ai prodotti di esaurimento, andrà a costituire il prodotto misto. I tenori di Zn e le masse dei prodotti in uscita sono anch'esse riportate in Tabella 4.8.

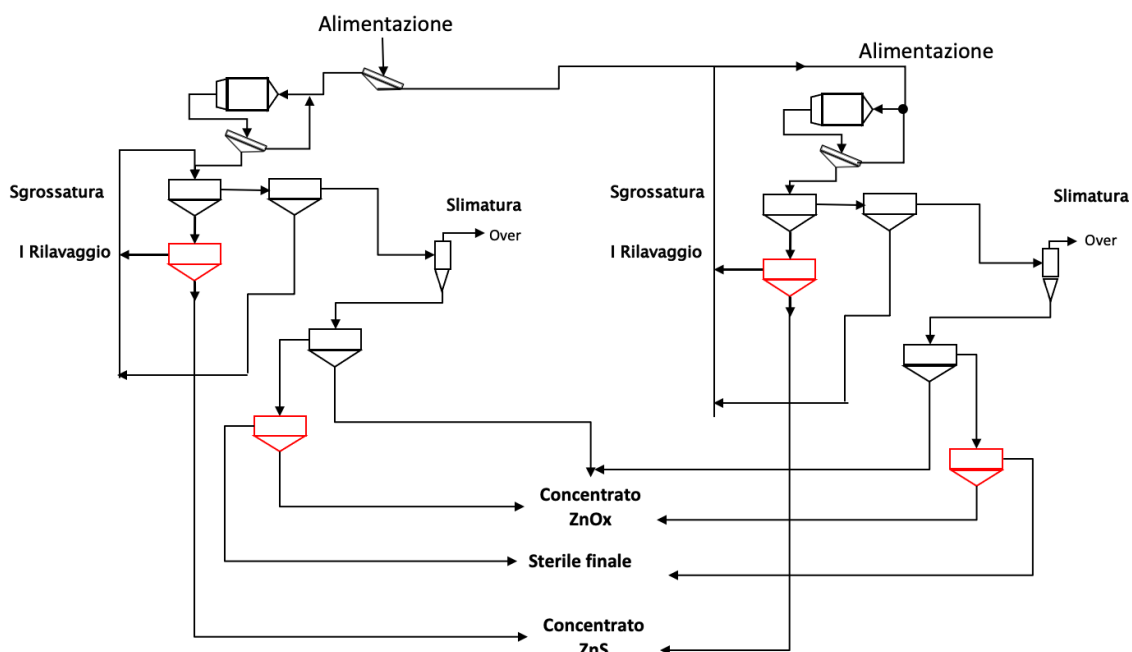


Figura 4.6 – Flowsheet dell'ipotesi di trattamento attraverso circuiti separati.

Tabella 4.8 – Risultati del trattamento del campione mediante circuiti differenziati per classe granulometrica.

TEST 3_ +0.250 mm e comminuzione a -0.150 mm			
Fase di trattamento	Tenore Zn (%)	Massa (%)	η_{Zn}
Alimentazione	1.39	100	-
Sgrossatura solfuri	21.14	4.15	0.36
Esaurimento solfuri	2.01	1.29	0.95
Idrociclone	1.06	10.65	0.77
Sgrossatura ossidati	1.47	18.44	0.28
Rifiuto	0.16	65.45	-

TEST 4_ -0.250 mm e comminuzione a -0.150 mm			
Fase di trattamento	Tenore Zn (%)	Massa (%)	η_{Zn}
Alimentazione	2.80	100	-
Sgrossatura solfuri	26.51	6.28	0.40
Esaurimento solfuri	3.41	1.53	0.95
Idrociclone	2.72	14.03	0.65
Sgrossatura ossidati	2.95	11.66	0.51
Rifiuto	0.54	66.49	-

TEST 5a_ +0.150 mm e comminuzione a -0.075 mm

Fase di trattamento	Tenore Zn (%)	Massa (%)	η Zn
Alimentazione	1.83	100	-
Sgrossatura solfuri	13.04	10.11	0.28
Esaurimento solfuri	2.42	3.44	0.84
Idrociclone	0.72	21.77	0.63
Sgrossatura ossidati	1.58	11.01	0.36
Rifiuto	0.18	53.68	-

TEST 6a_ -0.150 mm e comminuzione a -0.075 mm

Fase di trattamento	Tenore Zn (%)	Massa (%)	η Zn
Alimentazione	2.65	100	-
Sgrossatura solfuri	14.29	8.57	0.52
Esaurimento solfuri	3.13	2.05	0.95
Idrociclone	2.03	16.65	0.73
Sgrossatura ossidati	3.58	9.88	0.60
Rifiuto	0.87	62.85	-

TEST 5b_ +0.150 mm e comminuzione a -0.075 mm

Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (%)	η Zn
Alimentazione	1.89	100	-
Sgrossatura solfuri	15.49	9.03	0.26
Esaurimento solfuri	2.27	3.21	0.85
Idrociclone	0.66	10.43	0.84
Sgrossatura ossidati	1.40	16.42	0.35
Esaurimento ossidati	1.16	4.18	0.61
Rifiuto	0.13	56.73	-

TEST 6b_ -0.150 mm e comminuzione a -0.075 mm

Fase di trattamento	Tenore Zn Rifiuto (%)	Massa (%)	η Zn
Alimentazione	2.70	100	-
Sgrossatura solfuri	18.97	7.36	0.48
Esaurimento solfuri	3.09	3.09	0.93
Idrociclone	2.24	7.59	0.86
Sgrossatura ossidati	3.81	10.46	0.62
Esaurimento ossidati	3.41	11.66	0.38
Rifiuto	0.40	59.84	-

Dall'istogramma in Figura 4.7 si nota come campioni diversi per classe granulometrica diano risultati differenti, pur operando con identiche condizioni di comminuzione e di flottazione. Le prove fatte sulle alimentazioni derivanti dalla frazione più grossolana del campione Tal Quale (prove 3, 5a e 5b), hanno fatto registrare valori di inefficienza di rimozione più bassi, sia nella sgrossatura dei minerali solfuri (che arriva a un minimo di 0.26 della prova 5b), sia in quella dei minerali ossidati (0.28 nella prova 3).

Il processo attraverso circuiti separati si è rivelato efficace in termini di recupero del metallo, ottenendo prodotti di sgrossatura aventi tenori di Zn variabili fra il 13% e il 26%. Come è evidenziato in Figura 4.8 a), i tenori più bassi del concentrato sono stati misurati nelle prove che hanno previsto una comminuzione a 0.075 mm che, come si è detto, genera una maggiore produzione di particelle fini che rendono meno selettivo il processo. Questo è confermato anche dai valori di η_{Zn} in Figura 4.7.

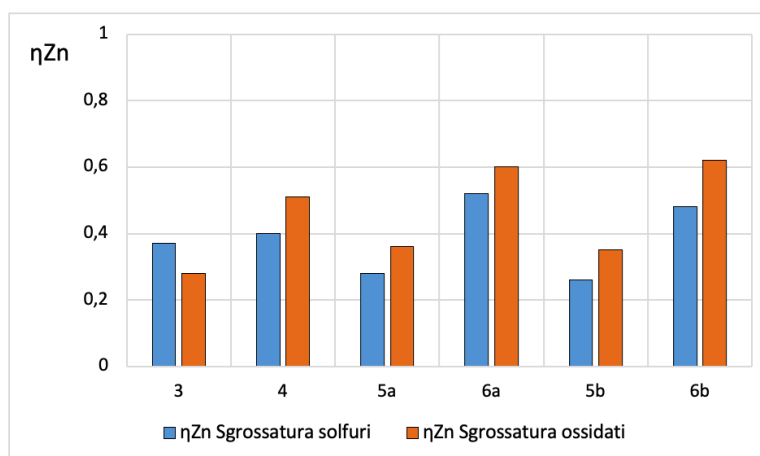


Figura 4.7 – Inefficienze di rimozione dello Zn nelle fasi di sgrossatura, per le sezioni solfuri e ossidati.

Dall'osservazione dei risultati in Figura 4.8 a), si può constatare che, per le prove 3 e 5a, il trattamento per circuiti separati, consente di abbattere il tenore di Zn dell'alimentazione fino a valori prossimi a quello della CSC già dopo la fase di sgrossatura dei minerali ossidati. I tenori del rifiuto arrivano infatti a 0.16% nel Test 3 e a 0.18% nel Test 5a. L'obiettivo è raggiunto solo nel caso della prova 5b, dove si è ottenuto un rifiuto con lo 0.13% Zn dopo una flottazione di esaurimento dei minerali ossidati. Inoltre, la selettività del processo è confermata dalla distribuzione delle unità metalliche (Figura 4.8 b), che si sono concentrate per valori superiori al 60% nel prodotto della sgrossatura di ZnS. L'incremento di unità metalliche nel prodotto misto per le prove 5b – 6b è dovuto alla flottazione esaurimento dei minerali ossidati, non eseguita nelle altre 2 coppie di test.

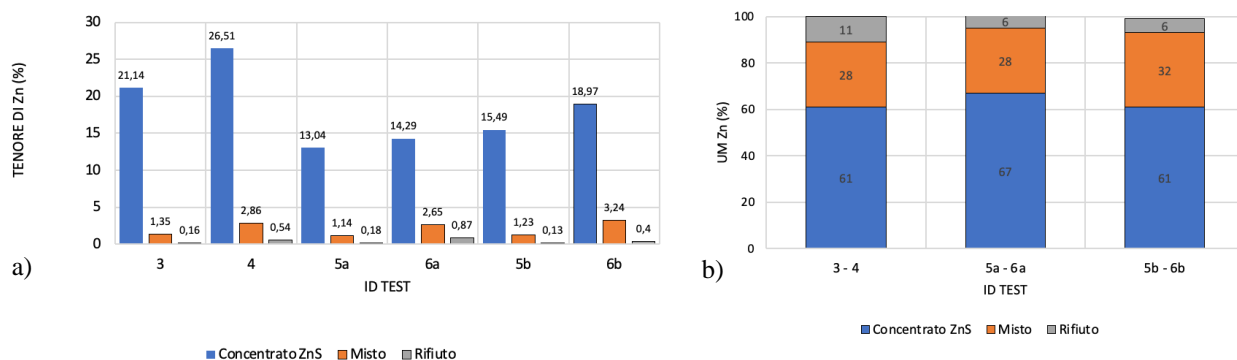


Figura 4.8 – Tenore di Zn a) e distribuzione delle unità metalliche b) nei prodotti in uscita.

Le Figure 4.9 e 4.10 mostrano l'andamento del tenore di Zn e della proporzione delle unità metalliche rimosse nelle diverse fasi del processo. Per una corretta valutazione della convenienza a trattare il materiale attraverso circuiti differenziati, le sei prove sono state considerate accoppiate sulla base del taglio granulometrico originale e della dimensione di comminuzione e, sui risultati ottenuti separatamente, sono state applicate le medie pesate, così da poter permettere una facilità di confronto con i risultati ottenuti su alimentazioni Tal Quali. Nello specifico, nelle figure sopra citate sono confrontati i risultati ottenuti nelle tre coppie di prove con i risultati delle prove B e E₂, le quali non hanno previsto taglio granulometrico.

Dalla Figura 4.9 si nota che la riduzione di concentrazione più importante si verifica in fase di sgrossatura della sfalerite. Gli istogrammi evidenziano come non ci sono stati miglioramenti nel trattare il materiale attraverso circuiti separati, ma la fase di sgrossatura sembra essere addirittura lievemente penalizzata. Confrontando le concentrazioni del prodotto in uscita dalla fase di sgrossatura dei minerali ossidati delle prove B, E₂ e 3 – 4, si nota come nelle prime due, caratterizzate da flowsheet di trattamento più semplici, sono stati ottenuti rifiuti con tenori in Zn più bassi. I risultati sono giustificati dalle più alte inefficienze che si sono verificate nel ramo di flowsheet che ha trattato la frazione più fine del Tal Quale.

In linea generale, la rimozione di UM_{Zn} maggiore (di circa il 60%) si verifica nella fase di sgrossatura dei minerali solfuri e, in misura minore nelle fasi di slimatura e di sgrossatura dei minerali ossidati (Figura 4.10). Il contributo dell'esaurimento della sezione solfuri non arriva mai a superare il 10%. La più bassa proporzione di unità metalliche rimosse nella prova E₂, in fase di sgrossatura dei minerali ossidati è dovuta a un più basso dosaggio di ammina (100 g/t contro 200 g/t delle altre).

Il passaggio ad una configurazione di flowsheet in circuiti separati, non ha permesso di migliorare la flottazione dei minerali ossidati di Zn, impedendo il raggiungimento dell'obiettivo ambientale, che può invece essere più facilmente raggiunto lavorando sul dosaggio di reagenti e sul numero di ripetizioni delle flottazioni.

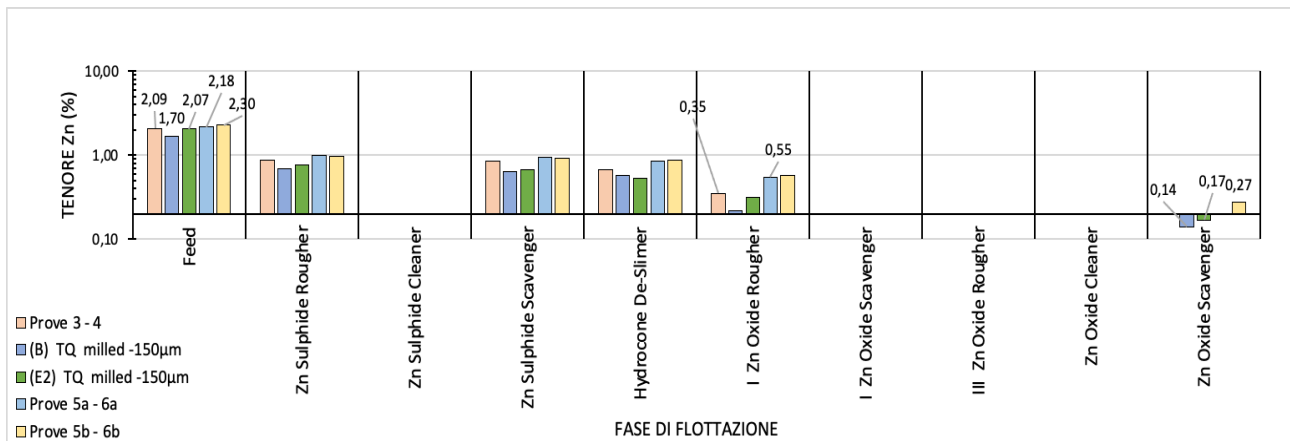


Figura 4.9 – Tenore di Zn nel rifiuto dopo ogni step di flottazione.

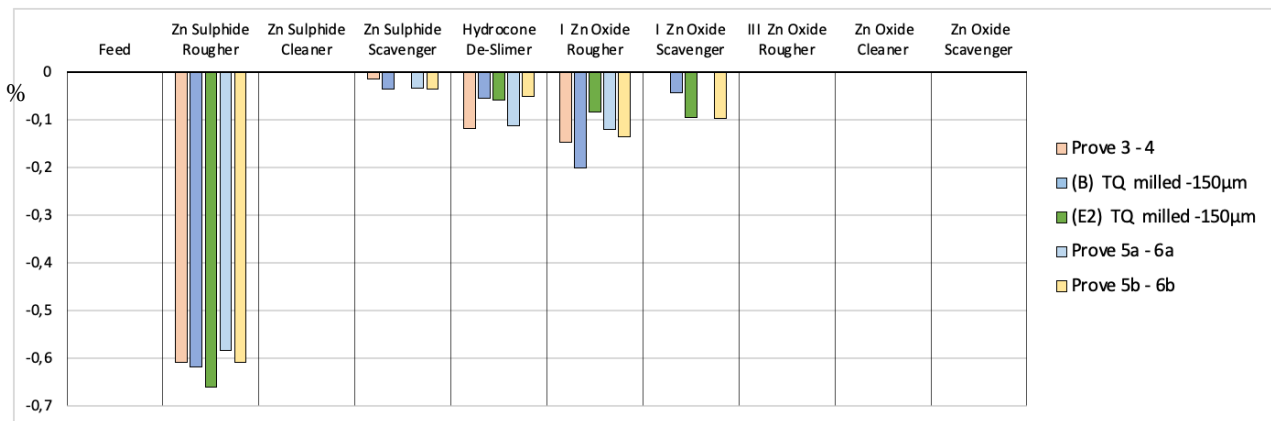


Figura 4.10 – Proporzione di unità metalliche rimosse dopo ogni fase di flottazione.

4.1.5 Effetto del dosaggio di reattivi

Sono stati eseguiti tre gruppi di prove finalizzate alla valutazione dell'effetto del dosaggio di collettore sul recupero di Zn e sul tenore del rifiuto, nella sezione di sgrossatura del trattamento dei minerali ossidati. Le alimentazioni sono costituite dal rifiuto derivante dalla precedente fase di esaurimento della sfalerite e slimate alla dimensione di 3 µm.

Il dosaggio di ammina è stato fatto variare secondo tre diverse regolazioni: 50 g/t, 100 g/t e 200 g/t. Tutti i test sono stati condotti con una dimensione di comminuzione di 0.150 mm, a pH 11 regolato con Na₂S. La Tabella 4.9 riporta il dosaggio dei reagenti utilizzati in fase di sgrossatura. L'esaurimento è stato eseguito con dosaggi dimezzati per Na₂S e ammina e senza ulteriori aggiunte di NaSiO₃.

I risultati sono riassunti nella Tabella 4.10, che esprime i tenori in Zn dell'alimentazione in ingresso nella fase di sgrossatura (di cui è riportata l'inefficienza di rimozione), tenore in Zn e resa in peso, rispetto all'alimentazione in ingresso, del rifiuto (W_R/W_A) uscente dalla fase di esaurimento. Le Figure 4.11 e 4.12 mostrano, rispettivamente, gli abbattimenti delle concentrazioni di Zn in

funzione dello step di flottazione e l'andamento del recupero di Zn in funzione del dosaggio di collettore.

Nella Figura 4.12, l'intersezione dell'asse orizzontale con l'asse verticale è posta in corrispondenza del valore 0.15%, corrispondente alla CSC dello Zn per i suoli ad uso industriale, così da rendere chiaro visivamente, l'ottenimento o meno dell'obiettivo atteso.

Tabella 4.9 – Dosaggio reagenti in fase di sgrossatura dei minerali ossidati.

ID TEST	Dosaggio Na ₂ SiO ₃ (g/t)	Dosaggio Na ₂ S (g/t)	Dosaggio ammina (g/t)
γ	2000	4000	50
δ	2000	4000	50
E ₁	2000	4000	100
E ₂	2000	4000	100
Ω	2000	4000	200
Ω ₁	2000	4000	200

Tabella 4.10 – Sintesi dei risultati in termini di tenore in Zn, inefficienze di rimozione e resa in peso del rifiuto a fine trattamento.

ID TEST	Tenore Zn alimentazione (%)	Tenore Zn rifiuto (%)	ηZn	W _R /W _A (%)
γ	0.71	0.40	0.84	92.53
δ	0.70	0.58	0.97	96.41
E ₁	0.65	0.28	0.68	77.50
E ₂	0.68	0.31	0.70	77.40
Ω	0.72	0.25	0.35	74.78
Ω ₁	0.69	0.21	0.49	73.80

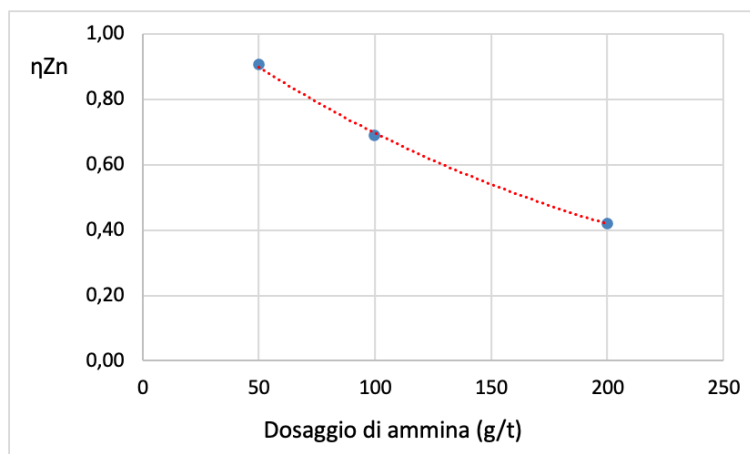


Figura 4.11 – Andamento dell'inefficienza di rimozione in funzione del dosaggio di collettore.

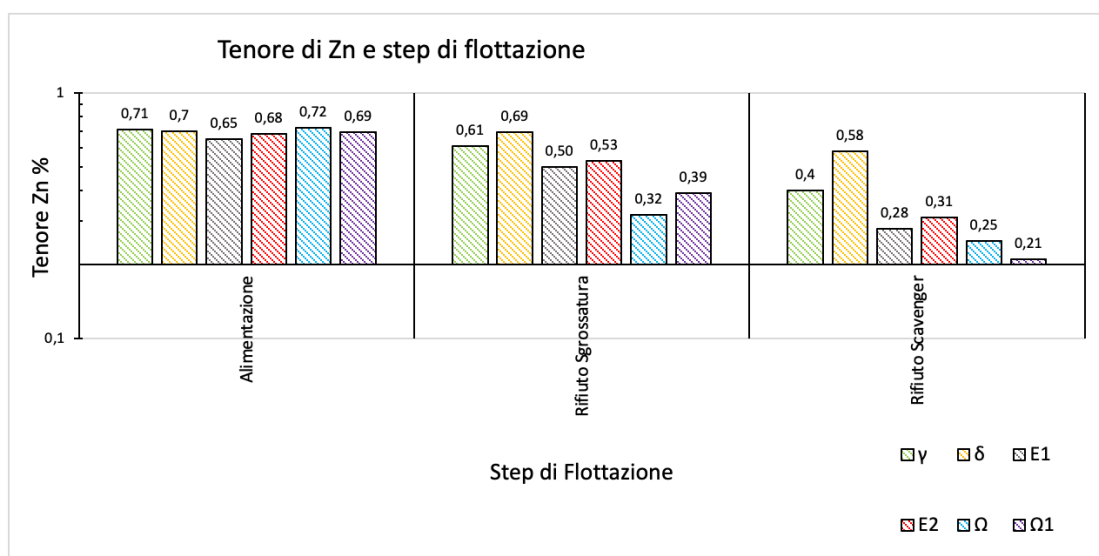


Figura 4.12 – Abbattimenti dei tenori di Zn nei diversi step di flottazione dei minerali ossidati.

Dalla Figura 4.11 si vede come l'inefficienza di rimozione diminuisce all'aumentare del dosaggio di collettore. Aumentando il dosaggio di ammina da 50 g/t a 200 g/t, il valore di η_{Zn} decresce da 0.90 a 0.42. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che 50 g/t di collettore non sono sufficienti a rivestire completamente le particelle di minerale di Zn presenti nella torbida, non garantendo un adeguato grado di idrofobicità tale per cui esse possano essere trasportate in superficie dalle bolle.

Dall'osservazione della Figura 4.12 si nota come per la configurazione adottata (una sgrossatura e un esaurimento) in tutto il range del dosaggio di collettore studiato, nessun test ha garantito l'abbattimento della concentrazione di Zn al di sotto della CSC(B). Inoltre, gli abbattimenti dei tenori di Zn sono modesti per bassi dosaggi di collettore; ne è un esempio il Test δ , per il quale nonostante siano stati eseguiti due step di flottazione, il tenore di Zn diminuisce dallo 0.70% in ingresso allo 0.58% in uscita. Abbattimenti superiori si registrano invece nella prova Ω , in cui il tenore di Zn passa dallo 0.72% dell'alimentazione allo 0.32% già dopo la fase di sgrossatura, per poi scendere ulteriormente allo 0.25% dopo la fase di esaurimento, ma che tuttavia rimane ancora al di sopra del valore obiettivo di 0.15%.

Aumentando il dosaggio di collettore da 50 g/t a 200 g/t, diminuisce la resa in peso del rifiuto in uscita dal circuito, passando da valori superiori al 90% a valori di poco superiori al 70%. L'aumento del dosaggio da 100 g/t a 200 g/t non sembra invece avere ulteriori effetti sulla massa di rifiuto. Nella valutazione degli effetti del dosaggio di collettore si è scelto di non considerare questo aspetto come un fattore penalizzante, ma si è scelto di privilegiare la maggiore capacità di abbattimento del tenore di Zn data da una più elevata concentrazione di collettore nella torbida. I Test E_1 , E_2 , Ω e Ω_1 , hanno

fatto registrare risultati simili in termini di tenore di Zn e di resa in peso del rifiuto in uscita, con gli ultimi due Test che hanno garantito minori inefficienze di rimozione.

4.1.6 Risultati del flowsheet di riferimento

I risultati delle flottazioni di base, eseguite nelle migliori regolazioni di reattivi, di dimensione di comminazione e di slimatura, su un'alimentazione di circa 2 kg, sono riassunti in Tabella 4.11.

Tabella 4.11 – Riassunto dei risultati ottenuti adottando il flowsheet di riferimento.

		Sezione minerali solfuri			Slimatura	Sezione minerali ossidati Zn		
		Sgrossatura	Rilavaggio	Esaurimento		Sgrossatura	Rilavaggio	Esaurimento
Flottato	W (g)	114.53	50.50	41.90		359.77	194.28	99.83
	Zn%	20.63	38.84	3.40		1.63	2.38	1.61
	W _{Zn} (g)	23.63	19.61	1.42		5.85	4.62	1.61
Rifiuto	W (g)	1880.77	64.03	1838.87		1313.59	165.50	1213.76
	Zn%	0.74	6.27	0.68		0.28	0.74	0.18
	W _{Zn} (g)	13.9	4.02	12.46		3.74	1.22	2.13
Over	W (g)				165.50			
	Zn%				1.73			
	W _{Zn} (g)				2.86			
Under	W (g)				1673.37			
	Zn%				0.57			
	W _{Zn} (g)				9.595.85			
Alimentazione	W (g)	1995.30						
	Zn%	1.88						
	W _{Zn} (g)	37.51						

L'esecuzione della prova di flottazione su un'alimentazione avente tenore in Zn dell'1.88% ha permesso di ottenere:

- Un concentrato ZnS con il 38.84% di Zn;
- Un materiale misto, costituito dall' esaurimento ZnS, dal flottato e dall' esaurimento ZnOx, con tenore in Zn pari a 2.18%;
- Un over di slimatura con il 2.35% Zn;
- Un rifiuto con tenore in Zn dello 0.18%.

Gli effetti dell'applicazione del processo attraverso il flowsheet base sono stati evidenziati mediante la definizione e la successiva analisi delle rese in massa e in metallo (Figura 4.13). La prima dà un'indicazione su quella che è la distribuzione in massa dell'alimentazione nei prodotti in uscita dal circuito, la seconda fornisce un'indicazione su quella che è la ripartizione dello Zn negli stessi prodotti.

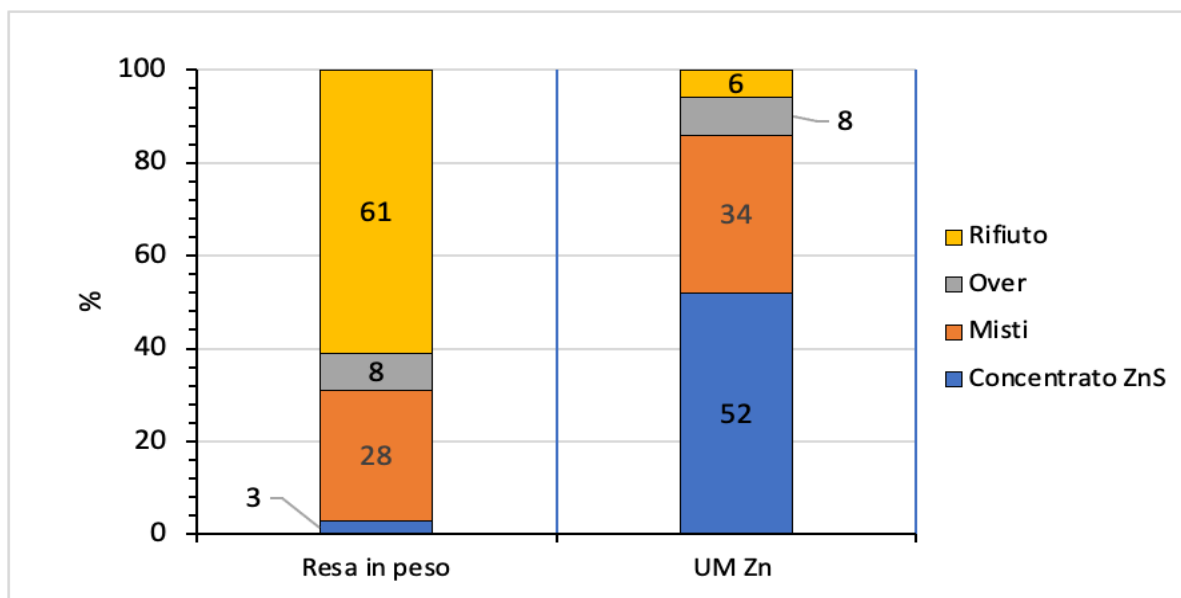


Figura 4.13 – Ripartizione delle masse e delle unità metalliche nei prodotti di flottazione in uscita.

Dall'osservazione della figura è possibile dire come il flowsheet proposto sia stato efficacemente selettivo. Le unità metalliche di Zn si sono concentrate per il 52% nel concentrato ZnS e per il solo 5.90% nel rifiuto, che costituisce circa il 61% della massa in ingresso al circuito. Lo Zn si è dunque concentrato nel flottato solfuri e si è impoverito nel rifiuto in uscita.

I tenori di Zn del rifiuto e del concentrato, tuttavia, non hanno raggiunto ancora i valori target, essendo il primo pari allo 0.18% (al di sopra del limite di 0.15% fissato come CSC) e il secondo pari al 38.84%, al di sotto dell'abituale valore commerciale del 50%.

Inoltre, circa il 28% dell'alimentazione è costituita da un prodotto misto con un tenore medio in Zn che non lo rende né inerte, né valido dal punto di vista economico.

4.1.7 Modifiche al flowsheet di riferimento

Dai risultati esposti in precedenza, sono emersi i limiti del flowsheet di riferimento: una sola flottazione di rilavaggio nel circuito dei minerali solfuri ed un solo step di esaurimento nel circuito dei minerali ossidati, si sono rilevate insufficienti per raggiungere i tenori voluti nel concentrato e nel rifiuto.

Si è dunque reso necessario un approfondimento sperimentale finalizzato alla determinazione delle modifiche impiantistiche necessarie a raggiungere gli obiettivi. Il flowsheet di riferimento è stato modificato come evidenziato in Figura 4.14, che prevede l'incremento da uno a tre step di rilavaggio della sfalerite e da uno a cinque step di esaurimento dei minerali ossidati.

Quattro gruppi di test sono stati eseguiti per valutare la possibilità di ottenere un concentrato commerciale con un tenore in Zn non inferiore al 50% (tipico tenore delle sfaleriti trattate negli impianti metallurgici Waelz) e un rifiuto con concentrazione inferiore alla CSC(B).

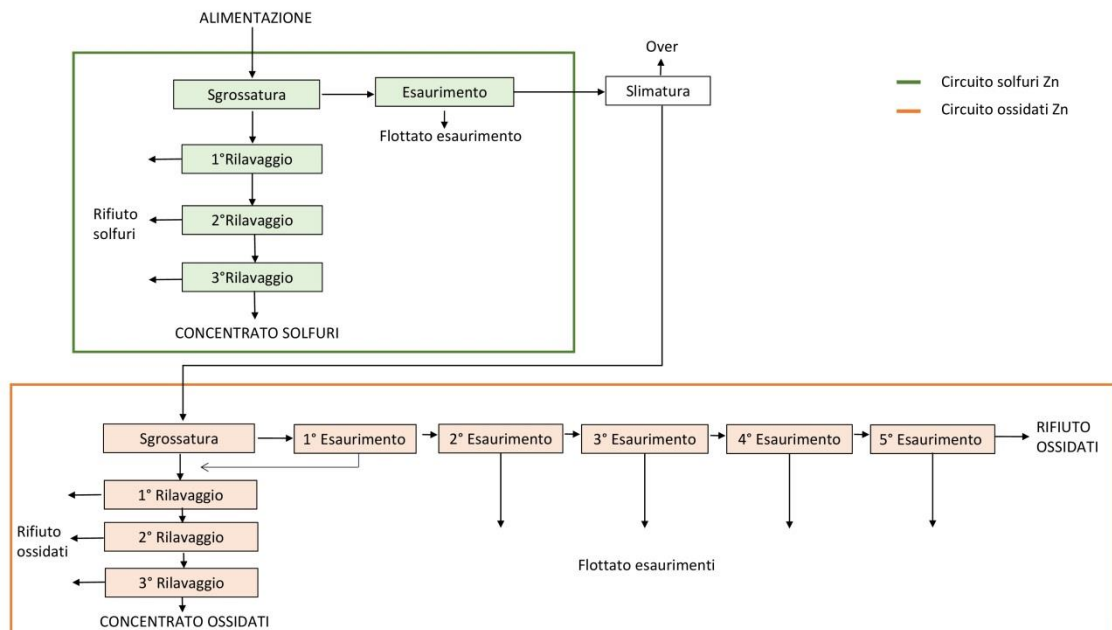


Figura 4.14 – Flowsheet con incremento degli step di flottazione.

4.1.7.1 Concentrazioni nel flottato ZnS

Dopo diversi step di rilavaggio del prodotto flottato derivante dalla fase di sgrossatura si ottiene il concentrato finale di ZnS. Tale sezione del flowsheet è ricostruita dai seguenti gruppi di prove:

- A_B_C_D;
- H₁_H₂_H₃_H₄;
- E₁_E₂;
- α₁_α₂_α₃_α₄.
-

Le fasi di sgrossatura, esaurimento e rilavaggio di tutti i gruppi di Test sono state eseguite secondo lo schema di reagenti riportato in Tabella 4.12, su alimentazioni Tal Quali preliminarmente sottoposte a comminuzione fino a 0.150 mm.

Tabella 4.12 – Tipologia e dosaggio reagenti utilizzati in sgrossatura, esaurimento e rilavaggio della sfalerite. N.R. = no reagente

ID Prova	Rougher			Esaurimento			1 Rilavaggio			2 Rilavaggio			3 Rilavaggio		
	Solfato di rame	Isopropil Xantato di sodio	Dowfroth 1012	Solfato di rame	Isopropil Xantato di sodio	Dowfroth 1012	Solfato di rame	Isopropil Xantato di sodio	Dowfroth 1012	Solfato di rame	Isopropil Xantato di sodio	Dowfroth 1012	Solfato di rame	Isopropil Xantato di sodio	Dowfroth 1012
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
A_B_C_D	400	100	100	N.R.	50	50	400	100	100	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	100	N.R.
E	400	100	100	-	-	-	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	100	N.R.	-	-	-
H	400	100	100	N.R.	50	50	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	-	-	-
α	400	100	100	N.R.	50	50	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	100	N.R.	-	-	-

In particolare, le alimentazioni delle prove appartenenti al gruppo H sono costituite dalla frazione di materiale Tal Quale, avente una granulometria maggiore di 0.075 mm, pari al 90% della massa totale, in modo da poter ridurre eventuali penalizzazioni delle rese in metallo dovute alla maggior concentrazione di minerali ossidati all'interno di quella determinata classe.

Per ogni gruppo di test, i prodotti flottati di sgrossatura (4 per A_B_C_D, H₁_H₂_H₃_H₄ e α_1 _ α_2 _ α_3 _ α_4 , 2 per E₁_E₂) sono stati miscelati tra loro, così da poter raggiungere il quantitativo di massa necessario per effettuare le operazioni di rilavaggio. I risultati sono mostrati in Tabella 4.13, in cui sono messi in evidenza i recuperi di Zn, ρ Zn (calcolato come rapporto tra le unità metalliche contenute nel flottato e nell'alimentazione), i tenori delle alimentazioni, del concentrato e il numero di rilavaggi eseguiti per conferire al prodotto le caratteristiche di qualità richieste.

Tabella 4.13 – Risultati delle operazioni di rilavaggio nel circuito dei minerali solfuri.

Test	Step di rilavaggio	Tenore Zn	Tenore Zn del	Resa in peso	ρ_{Zn}	
		dell'alimentazione	concentrato	concentrato		
		(%)	(%)	(%)		
A_B_C_D	3	1.88	50.61	1.92	0.52	
H ₁ _H ₂ _H ₃ _H ₄	2	1.87	51.36	2.20	0.61	
α_1 _ α_2 _ α_3 _ α_4	2	1.88	49.90	1.93	0.51	
E ₁ _E ₂	2	2.04	43.41	2.64	0.56	

Gli istogrammi nelle Figure 4.15 e 4.16 riportano graficamente gli incrementi di tenore e di recupero di Zn dovuti alle ripetizioni delle flottazioni per i quattro gruppi di Test.

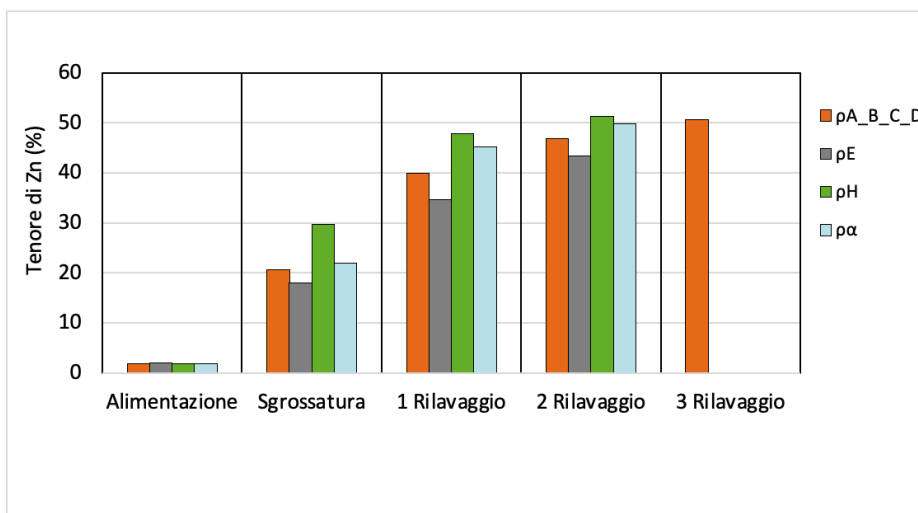


Figura 4.15 – Incremento del tenore del concentrato dopo ogni step di rilavaggio.

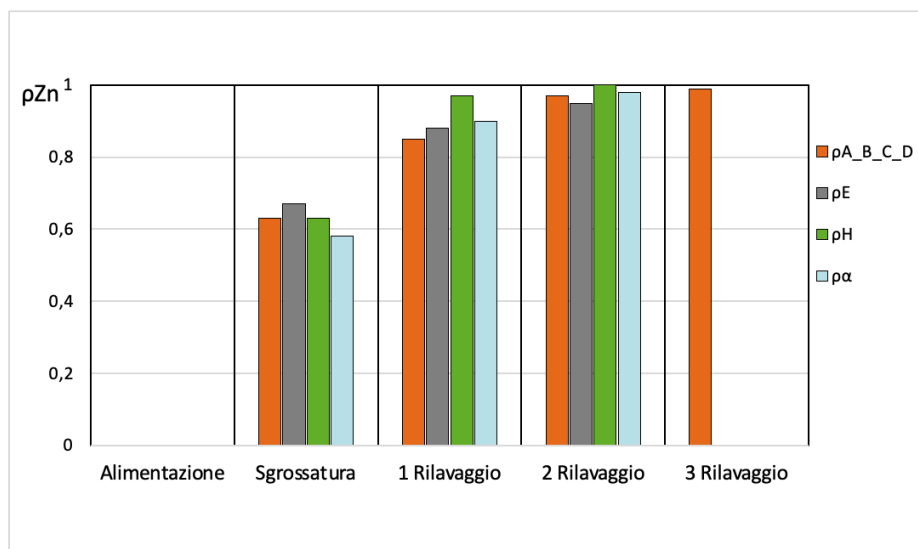


Figura 4.16 – Incremento del recupero di Zn in funzione del numero di rilavaggi.

I Test effettuati mostrano come l'ottenimento del concentrato di sfalerite, con resa in peso di circa il 2% e con tenore in Zn del 50% sia sempre facilmente ottenibile, grazie all'ottima selettività che caratterizza la flottazione dei minerali solfuri, la quale non è penalizzata dai bassi tenori del campione Tal Quale (variabili tra 1.88% e 2.04%).

La Figura 4.15 evidenzia come siano necessari 3 step di rilavaggio per ottenere un prodotto avente il 50.61% di Zn (prove A_B_C_D).

Il passaggio al trattamento di un'alimentazione che ha previsto l'eliminazione dal circuito della frazione minore di 0.075 mm (gruppo H) ha permesso di conseguire il risultato migliore, ottenendo un concentrato con tenore e recupero di Zn pari rispettivamente a 51.36% e 0.61 con solo due operazioni di rilavaggio.

Dalla Figura 4.16 è possibile osservare un progressivo incremento di pZn , il quale tende al valore 1, al ripetersi delle flottazioni. I valori di recupero più elevati sono stati riscontrati per il gruppo di prove H e A_B_C_D, rispettivamente dopo due e tre rilavaggi. Per queste due condizioni, l'efficienza del processo ha raggiunto il massimo valore possibile, per cui ulteriori ripetizioni delle flottazioni non contribuirebbero a migliorare i risultati già ottenuti. Nel solo gruppo che comprende le prove E non è stato raggiunto il tenore di Zn voluto nel concentrato, ma il recupero in metallo più basso (0.94), lascia ipotizzare che esso sia ottenibile con l'esecuzione di una terza flottazione.

4.1.7.2 Concentrazioni nel flottato ZnOx

Con la stessa logica che è stata seguita nella sezione dei minerali solfuri, si è provato ad ottenere un prodotto concentrato nella sezione dei minerali ossidati, in cui il prodotto di sgrossatura è stato rilavato con tre step di flottazione. I gruppi di prove che hanno interessato tale parte del circuito sono:

- H₁_H₂
- H₃_H₄;
- E₁_E₂;
- β_1 _ β_2 _ β_3 _ β_4 .

La Tabella 4.14 riporta lo schema di reagenti utilizzato nelle fasi di sgrossatura e rilavaggio, in cui si nota che non sempre le prove siano state condotte a parità di condizioni.

Tabella 4.14 – Tipologia e dosaggio reagenti nella sezione di rilavaggio del circuito dei minerali ossidati. N.R. = No Reagente

ID Prova	Sgrossatura			I Rilavaggio			II Rilavaggio			III Rilavaggio		
	Silicato di sodio	Solfuro di sodio	Ammina MFA – 15	Silicato di sodio	Solfuro di sodio	Ammina MFA – 15	Silicato di sodio	Solfuro di sodio	Ammina MFA – 15	Silicato di sodio	Solfuro di sodio	Ammina MFA – 15
	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t	g/t
E	2000	3000	100	400	1000	100	N.R.	500	N.R.	-	-	-
H ₁ –H ₂	2000	4000	100	2000	4000	100	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.
H ₃ –H ₄	2000	4000	100	1200	2000	100	1200	2000	100	1200	2000	100
β	2000	4000	100	N.R.	4000	100	N.R.	N.R.	100	N.R.	N.R.	N.R.

Anche in questo caso, per ogni gruppo di test, i prodotti flottati di sgrassatura (2 per H₁_H₂, H₃_H₄, E₁_E₂ e 4 per il gruppo β) sono stati miscelati tra loro, così da poter raggiungere il quantitativo di massa necessario per effettuare le operazioni di rilavaggio. I risultati sono mostrati in Tabella 4.15, in cui sono messi in evidenza i valori di ρZn (calcolati rispetto all'alimentazione entrante in testa al circuito), i tenori delle alimentazioni costituite dall'under di slimatura, del concentrato e il numero di rilavaggi eseguiti per conferire al prodotto le caratteristiche di qualità richieste. Le Figure 4.17 e 4.18 riportano, come per il concentrato ZnS, gli incrementi di tenore e recupero dovuti alle ripetizioni delle flottazioni.

Tabella 4.15 – Risultati delle operazioni di rilavaggio nella sezione dei minerali ossidati.

Test	Step di rilavaggio	Tenore Zn	Tenore Zn del	Resa in peso	ρZn
		dell'alimentazione	concentrato	concentrato	
		(%)	(%)	(%)	
E ₁ _E ₂	2	0.68	3.70	3.89	0.06
H ₁ _H ₂	3	0.58	4.66	6.00	0.13
H ₃ _H ₄	3	0.57	4.68	7.30	0.16
B ₁ _β ₂ _β ₃ _β ₄	3	0.66	4.54	6.94	0.16

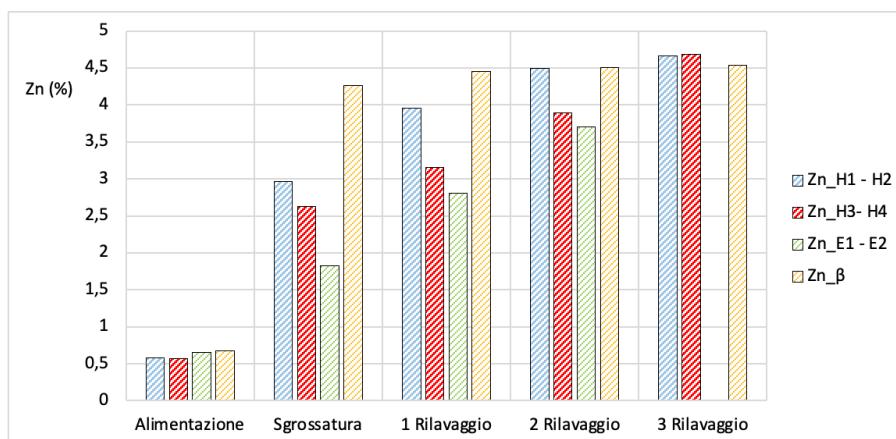


Figura 4.17 – Incremento del tenore di Zn nel concentrato ZnOx dopo ogni step di rilavaggio.

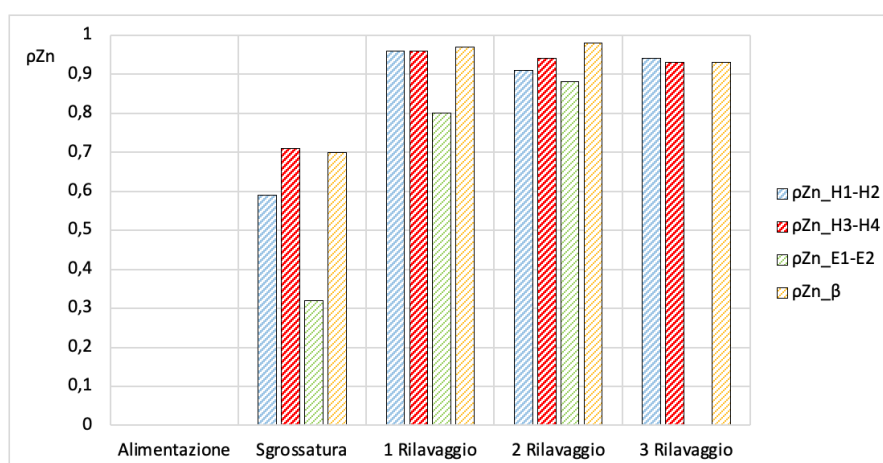


Figura 4.18 – Incremento del recupero di Zn nel concentrato ZnOx in funzione del numero di flottazioni.

Contrariamente a quanto avviene nella sezione dei minerali solfuri, l'ottenimento di un concentrato di Zn nella sezione dei minerali ossidati si è rivelato difficilmente ottenibile, a conferma della pessima selettività che caratterizza la loro flottazione.

Dalla Figura 4.17 si nota un progressivo incremento di tenore, che passa da circa 0.60% a circa il 4.60% e vede come massimo risultato ottenuto il 4.68% nel Test H₃ – H₄, valore questo che non lo rende economicamente valido e che non consente una sua eventuale miscelazione, come suggerito da Dai et al. (2014), con il concentrato ZnS. Il tenore più basso (3.70%) ottenuto nel Test E₁ – E₂ è dovuto all'esecuzione di soli due step di rilavaggio contro i tre degli altri gruppi di prove. Gli andamenti dei recuperi mostrati in Figura 4.18 confermano che i tenori non sono ulteriormente migliorabili in quanto sono già stati raggiunti i massimi valori di efficienza.

I risultati hanno evidenziato l'impossibilità di ottenere un concentrato di Zn in questa sezione del flowsheet; l'incremento del numero di rilavaggi corrisponde ad un inutile complicazione

dell'impianto che porta alla produzione di un materiale privo di caratteristiche commerciali e che andrebbe inertizzato.

4.1.7.3 Effetto del numero di esaurimenti nel circuito dei minerali ossidati

La ripetizione delle fasi di esaurimento è una pratica che differenzia il ritrattamento dei tailings dagli abituali processi industriali di arricchimento per flottazione. Tuttavia, la necessità di aumentare il numero di esaurimenti trova la sua giustificazione nell'esigenza di ottenere un rifiuto finale che rispetti gli stringenti vincoli ambientali, così da poter consentire un suo possibile riutilizzo. Obiettivo, questo, che è stato dimostrato essere difficilmente raggiungibile con una sola fase di sgrossatura e di esaurimento.

Tutte le prove che sono state realizzate per ricostruire la sezione d'impianto dedicata ai minerali ossidati di Zn, sono state condotte su alimentazioni aventi la stessa dimensione di cominuzione (0.150 mm) e la stessa dimensione di slimatura ($3\mu\text{m}$). La flottazione nella sezione dei minerali solfuri è avvenuta senza apportare modifiche dello schema di reagenti tra una prova e l'altra.

I risultati sono riportati in Tabella 4.16, in cui sono evidenziati i tenori di Zn nel rifiuto in uscita alla fine del trattamento, in funzione del numero di ripetizioni delle flottazioni. Le differenze tra i Test consistono in una diversa ripartizione del solfuro di sodio e del collettore nelle fasi di sgrossatura e di esaurimento nella sezione dei minerali ossidati, di seguito riportate.

PROVA E:

- Sgrossatura = 2000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2S , 100 g/t Ammina;
- I Esaurimento = 1000 g/t Na_2S , 100 g/t Ammina;
- II Esaurimento = 3000 g/t Na_2S , 50 g/t Ammina.

PROVA Ω :

- Sgrossatura = 2000 g/t Na_2SiO_3 , 4000 g/t Na_2S , 200 g/t Ammina;
- I Esaurimento = 4000 g/t Na_2S , 100 g/t Ammina;
- II Esaurimento = 1000 g/t Na_2S , 50 g/t Ammina.

PROVA Ω_1 :

- Sgrossatura = 2000 g/t Na_2SiO_3 , 4000 g/t Na_2S , 200 g/t Ammina;
- I Esaurimento = 2000 g/t Na_2S , 100 g/t Ammina;
- II Esaurimento = 2000 g/t Na_2S , 100 g/t Ammina;

- III Esaurimento = 2000 g/t Na₂S, 100 g/t Ammina;
- IV Esaurimento = 2000 g/t Na₂S, 100 g/t Ammina;

PROVA δ :

- Sgrossatura = 2000 g/t Na₂SiO₃, 2000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- I Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- II Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- III Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- IV Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- V Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- VI Esaurimento = 1000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina.

PROVA γ :

- Sgrossatura = 2000 g/t Na₂SiO₃, 5000 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- I Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- II Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- III Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- IV Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- V Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina;
- VI Esaurimento = 500 g/t Na₂S, 50 g/t Ammina.

Anche in questo caso, i fattori discriminanti per la valutazione degli effetti derivanti dall'aumento del numero di flottazioni sono stati il tenore in Zn nel rifiuto finale e l'inefficienza di rimozione delle unità metalliche.

Tabella 4.16 – Tenori di Zn nel rifiuto dopo incremento degli step di esaurimento.

TEST	Numero Esaurimenti	Tenore Zn rifiuto (%)
E ₁	3	0.18
Ω	2	0.22
Ω_1	4	0.11
δ	6	0.17
γ	6	0.17

Nelle Figure 4.19, 4.20 e 4.21, sono riportati gli andamenti del tenore in Zn e dell'inefficienza di rimozione che caratterizza il rifiuto in seguito ad ogni step di flottazione. In ascissa sono riportate le

fasi di flottazione; la sgrossatura è indicata dal numero 1, gli esaurimenti sono indicati con i numeri da 2 a 3 per la prova Ω , dal 2 al 4 per la prova E, dal 2 al 5 per la prova Ω_1 e dal 2 al 7 per le prove δ e γ . I valori riportati in ascissa 0 corrispondono al tenore in Zn dell'alimentazione che entra nel circuito dopo la slimatura.

Caratteristica comune a tutte le prove eseguite è che la riduzione maggiore in termini di tenore di Zn si verifica nella fase di sgrossatura, in funzione del dosaggio di collettore.

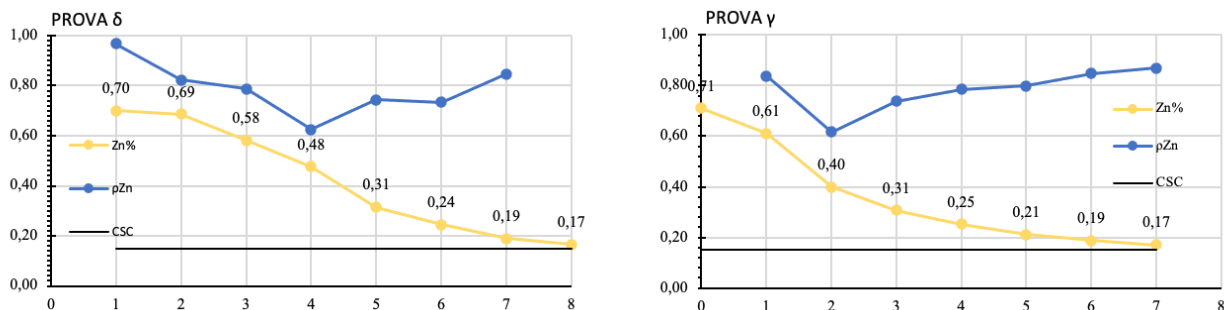


Figura 4.19 – Tenore di Zn del rifiuto e inefficienza di rimozione, dopo ogni step di flottazione per le prove γ e δ .

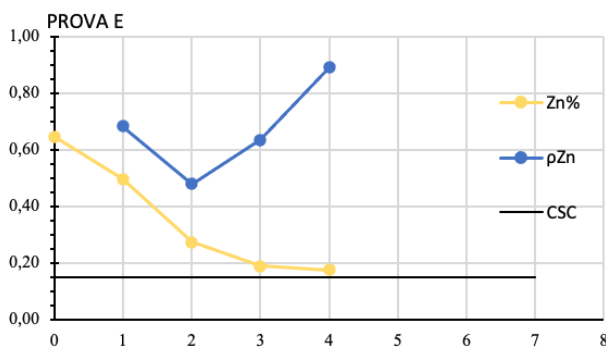


Figura 4.20 – Tenore di Zn nel rifiuto e inefficienza di rimozione, dopo ogni step di flottazione per la prova E

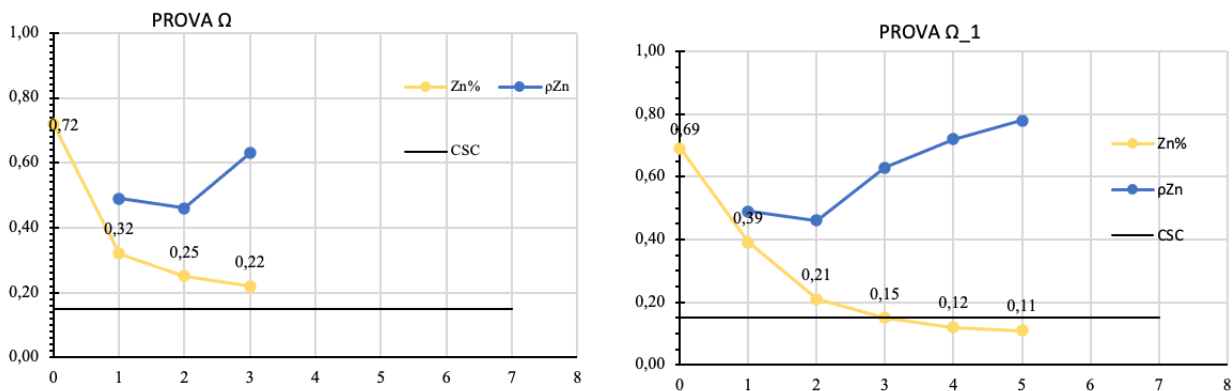


Figura 4.21 – Tenore di Zn nel rifiuto e inefficienza di rimozione, dopo ogni step di flottazione per le prove Ω e Ω_1 .

In tutte le prove, la cinetica dei tenori di Zn, espressa in termini di numero di esaurimenti effettuati, si sviluppa verso il valore della CSC in funzione del dosaggio dei reagenti.

Le prove δ , γ , Ω sono caratterizzate dall'aver lo stesso dosaggio totale di Na_2S e di ammina, rispettivamente pari a 8000 g/t e 350 g/t. Tuttavia, la loro diversa ripartizione lungo lo sviluppo del circuito, si traduce in un miglioramento o peggioramento della cinetica di flottazione.

Con bassi dosaggi di reagente, (prove δ e γ), il tenore di Zn tende più lentamente al valore della CSC, e nonostante siano stati eseguiti 6 ripetizioni dell'esaurimento, è stato prodotto un rifiuto con tenore pari a 0.17% Zn. Inoltre, le prove δ e γ differiscono tra loro per la diversa ripartizione di Na_2S in fase di sgrossatura e nelle successive flottazioni. Confrontando gli andamenti del tenore delle due prove, si nota come un dosaggio maggiore di attivante in fase di sgrossatura (prova γ), a parità di dosaggio di collettore, permette di ottenere un abbattimento di tenore da 0.71% a 0.61% (tuttavia debole), mentre con dosaggi ridotti (prova δ) l'abbattimento in sgrossatura è quasi trascurabile.

Le due prove mostrano inoltre un diverso andamento dei valori di inefficienza di rimozione. L'andamento altalenante mostrato in Figura 4.19 per la prova δ è giustificato con il ridotto dosaggio di Na_2S , non sufficiente a compiere la sua azione attivante su tutte le particelle di minerale ossidato di Zn, rallentando di conseguenza il consumo di ammina. L'inefficienza assume un andamento decrescente fino al terzo step di esaurimento, a riprova del fatto che solo con ulteriori aggiunte di Na_2S nelle fasi successive (1000 g/t per ogni ripetizione) il minerale è attivato e l'ammina può quindi adsorbirsi sulla superficie delle particelle.

A parità di Na_2S , la cinetica di flottazione è maggiormente influenzata dal dosaggio di collettore, come dimostrano gli andamenti del tenore delle prove E, Ω e Ω_1 riportati nelle Figure 4.20 e 4.21, le quali evidenziano andamenti che tendono più velocemente al valore di 0.15%.

La ripartizione di reagenti è quindi un aspetto preponderante rispetto al numero di ripetizioni degli step di flottazione; per elevati dosaggi, giustificati dal fatto che l'obiettivo principale è quello della bonifica del rifiuto e non il recupero di un concentrato commerciale, il limite della CSC può essere raggiunto anche con una sgrossatura e due fasi esaurimento.

4.1.7.4 Risultati del flowsheet modificato

L'aumento del numero di flottazioni di rilavaggio e di esaurimento genera un miglioramento, in termini di tenore, della qualità del concentrato e dello sterile, ma modifica la ripartizione delle masse e delle unità metalliche dei prodotti in uscita (Figura 4.22). Aumentando da uno a tre il numero di flottazioni di rilavaggio, il tenore in Zn del concentrato aumenta da valori intorno al 38% fino a oltre il 50%, mentre aumentando il numero di flottazioni di esaurimento da uno a cinque il tenore del rifiuto scende fino allo 0.11%.

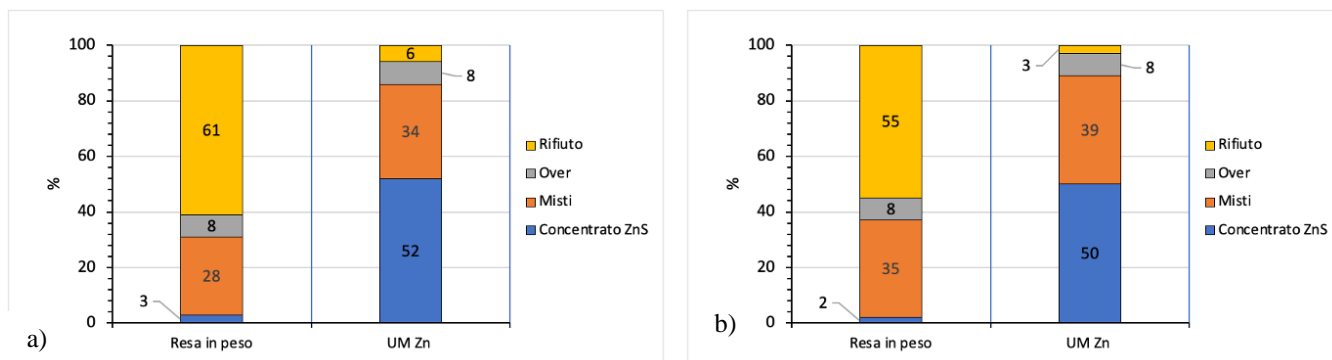


Figura 4.22 – Ripartizione delle masse e delle unità metalliche con flowsheet base a) e flowsheet modificato b).

Le Figure 4.22 a) e b) mettono a confronto le ripartizioni delle masse e delle unità metalliche frutto del trattamento attraverso il flowsheet base e il flowsheet modificato. Si nota come la resa in peso del rifiuto sia scesa dal 61% all'alimentazione in ingresso, mentre il materiale misto, che contiene il 34% delle unità metalliche, è passato dal 28% a circa il 35%; se a questo si aggiunge l'over di slimatura, la percentuale aumenta fino a oltre il 40%.

All'aumentare del numero di flottazioni aumenta, dunque l'incidenza del materiale misto, che consiste in un materiale privo di valore commerciale e più inquinante del rifiuto minerario originario, ha caratteristiche che ne rendono difficile il riutilizzo e la sua inertizzazione comporterebbe dei costi aggiuntivi che penalizzerebbero la sostenibilità economica del processo di trattamento proposto.

Si è valutata una nuova configurazione di flowsheet che comprendesse oltre alle ripetizioni delle flottazioni di rilavaggio ed esaurimento, il ricircolo del prodotto misto all'interno dell'impianto, che deve essere configurato in modo coerente tenendo conto della sezione considerata (solfuri e ossidati), dei collettori utilizzati (xantati e ammina), della massa e del tenore. Il reinserimento avrebbe come effetto certo l'eliminazione di un prodotto indesiderato, ma anche una conseguente redistribuzione dei prodotti in uscita.

5 FLOWSHEET CON RICIRCOLO

Per ridurre la non trascurabile massa di prodotto misto è interessante valutare gli effetti del loro ricircolo. Il materiale che ricircola costituisce una porzione aggiuntiva rispetto al flusso originario della torbida e altera gli equilibri esistenti nella distribuzione dei prodotti a valle che, a loro volta, possono essere interessati da altri ricicli. Più le caratteristiche del materiale ricircolato (in termini di tenore e tipologia di specie utile), si avvicinano a quelle del materiale già presente all'interno dell'impianto, minore sarà la perturbazione indotta al sistema. Tale analisi è sviluppabile sperimentalmente solo in parte ma può essere svolta facilmente attraverso un modello numerico, basato su dati sperimentali che permettano di comprendere la logica di variazione delle rese in massa

e delle rese in metallo. Un esempio di flowsheet con ricircolo del prodotto misto è riportato in Figura 5.1.

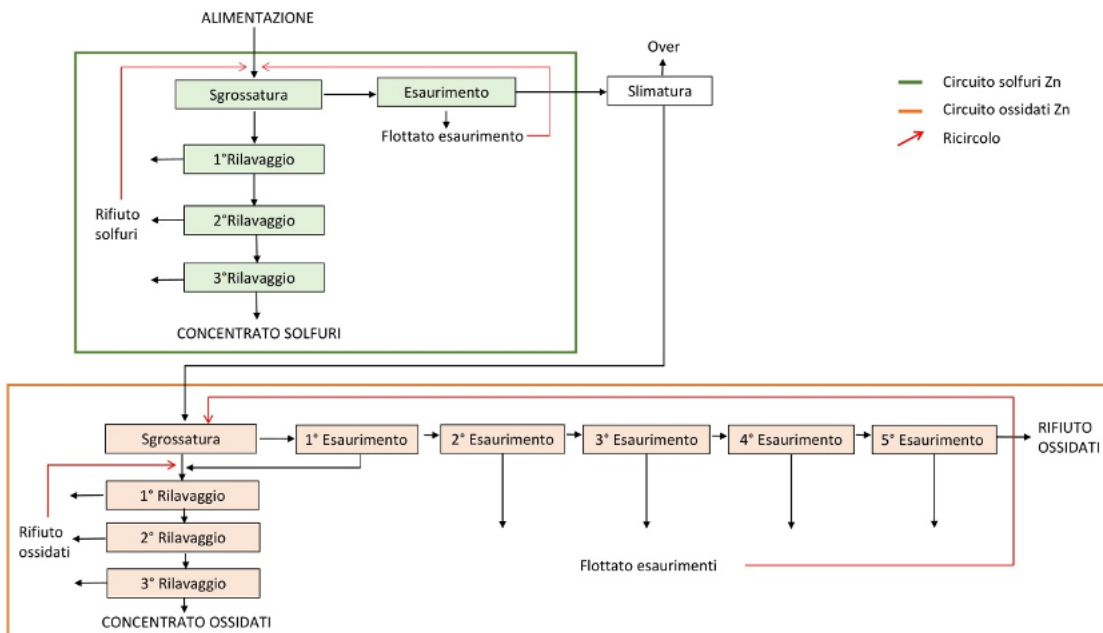


Figura 5.1 – Flowsheet con ripetizione delle flottazioni e ricircolo del prodotto misto.

5.1 Ipotesi di calcolo del modello numerico

Il modello poggia le sue basi su tre ipotesi principali:

- La nuova alimentazione in ingresso al circuito rimane costante in termini di massa e tenore;
- La massa che ricircola è aggiuntiva rispetto alla massa di alimentazione originaria;
- Le rese in massa e in metallo rimangono costanti per ogni flottazione ad ogni ciclo di calcolo.

Le equazioni per la valutazione delle masse, delle unità metalliche e dei tenori dei prodotti, flottati e rifiuti, che derivano dalle flottazioni sono riportate di seguito.

$$W_{FROTH} = W_{FEED} * \rho \tag{5.1}$$

$$W_{Zn FROTH} = (W_{Zn FEED} * \rho_{Zn}) \tag{5.2}$$

$$Zn\% = \frac{W_{Zn FROTH}}{W_{FROTH}} * 100 \tag{5.3}$$

$$W_{TAIL} = W_{FEED} - W_{FROTH} \tag{5.4}$$

$$W_{Zn TAIL} = W_{Zn FEED} - W_{Zn FROTH} \tag{5.5}$$

$$\text{Zn \%} = \frac{W_{\text{Zn TAIL}}}{W_{\text{Zn FEED}}} * 100 \quad (5.6)$$

Dove:

- W_{FROTH} , W_{FEED} . e W_{TAIL} sono rispettivamente le masse del flottato, dell'alimentazione e del rifiuto;
- ρ è la resa in peso;
- $W_{\text{Zn FROTH}}$, $W_{\text{Zn FEED}}$. e $W_{\text{Zn TAIL}}$ SONO rispettivamente le unità metalliche di Zn nel flottato, nell'alimentazione e nel rifiuto;
- ρ_{Zn} è la resa in unità metalliche;
- Zn\% è il tenore di Zn.

Il ricorso a un modello permetterebbe di riunire in un unico flowsheet complesso le molte prove eseguite in batch su sue singole parti e simulare diverse alternative di sviluppo della struttura del processo, con la condizione necessaria che i ricircoli devono avvenire senza che siano penalizzate le rese delle flottazioni che seguono. La simulazione non può essere basata su valori assoluti di resa e di tenore ottenuti da una singola prova eseguita nelle migliori condizioni; tali valori devono essere ipotizzati tenendo conto dei loro andamenti (crescenti o decrescenti) lungo l'intero sviluppo del flowsheet, sulla base dei quali potranno essere calcolati i tenori dei prodotti (flottato e rifiuto) derivanti dalle flottazioni successive.

Tramite i gruppi di prove A_B_C_D, e H, che si differenziano per il numero di rilavaggi, sono state valutate le rese in massa e metallo (entrambe riferite al prodotto flottato) del circuito solfuri nelle fasi di sgrossatura e rilavaggio. Le parti di flowsheet considerate sono mostrate nelle Figure 5.2 e 5.4. Le Tabelle 5.1 e 5.2 riportano i tenori di Zn e i valori delle rese, calcolati a valle di ogni flottazione in riferimento allo step precedente.

Le Figure 5.3 e 5.5 riportano gli andamenti delle rese in massa e in metallo. In entrambe le Figure, con il numero 0 è indicata la fase di sgrossatura e con i numeri successivi le fasi rilavaggio. Dalla loro osservazione si evince come, per ogni flottazione ripetuta di rilavaggio, i valori delle grandezze sopra citate aumentano e tendono all'unità secondo una legge di tipo esponenziale. Raggiunto il valore massimo, per quelle determinate condizioni, ulteriori flottazioni si rivelerebbero inutili e non contribuirebbero ad apportare altri miglioramenti.

L'osservazione degli andamenti è importante perché permetterebbe di determinare a priori il risultato di una nuova prova, senza ricorrere alle analisi in laboratorio.

Per quanto detto, risulta evidente come l'ipotesi della costanza delle rese su cui il modello poggia, risulta fondamentale. I materiali che ricircolano sono prodotti di scarto (nel caso di rilavaggio) dovuti dalla naturale inefficienza del processo, o prodotti che flottano con difficoltà (nel caso degli

esaurimenti), il cui reinserimento all'interno del circuito potrebbe provocare una penalizzazione, anche minima, delle rese delle flottazioni del ciclo successivo, compromettendo la selettività del processo e la possibilità di raggiungere i valori di concentrazione proposti.

È dunque necessario ridurre al minimo le possibili perturbazioni al sistema, effettuando il reinserimento in punti opportuni del flowsheet o trattare preliminarmente il materiale che ricircola con operazioni di ricomminuzione per ottenere un aumento del grado di liberazione della specie utile e/o la creazione di nuove superfici, non interessate da fenomeni di ossidazione.

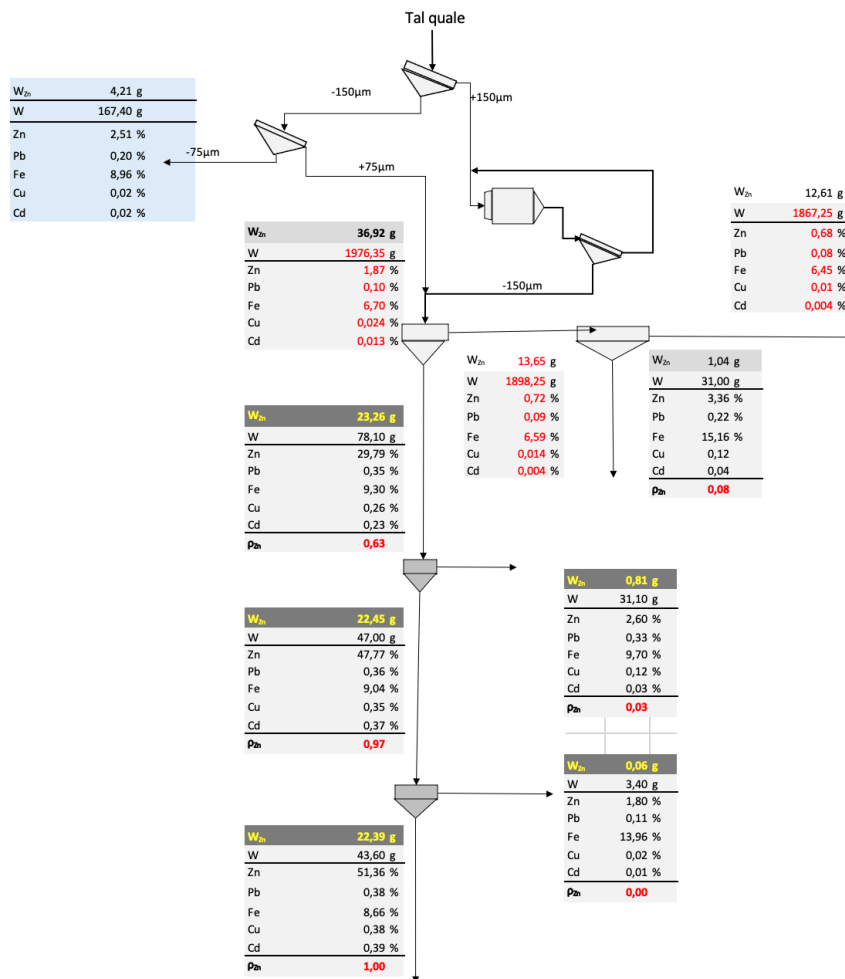


Figura 5.2 – Sezione solfuri del flowsheet di trattamento delle prove H.

Tabella 5.1 – Tenore Zn, rese in massa e metallo per la sezione solfuri del gruppo di prove H.

STEP	Zn (%)	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ _{Zn}
Alimentazione	1.87	-	-
Sgrossatura	29.79	0.04	0.63
I Rilavaggio	47.77	0.60	0.97
II Rilavaggio	51.36	0.92	1.00

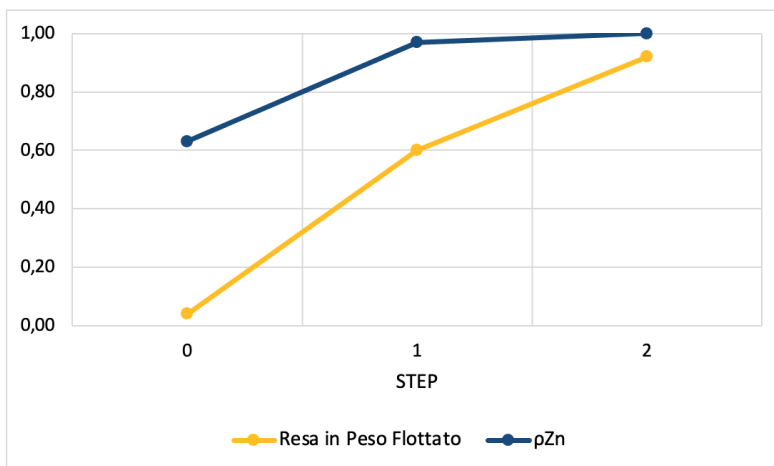


Figura 5.3 – Andamenti delle rese in massa e metallo per la sezione solfuri del gruppo di prove H.

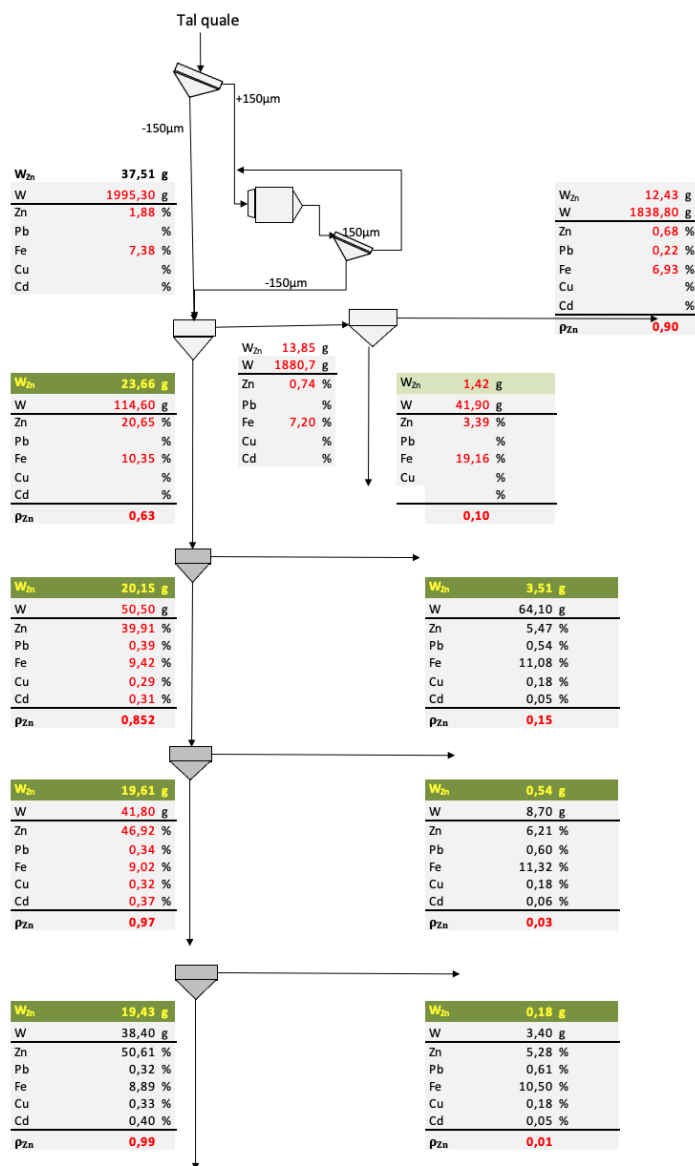


Figura 5.4 – Sezione solfuri del flowsheet di trattamento delle prove A_B_C_D.

Tabella 5.2 – Tenore Zn, rese in massa e metallo per la sezione solfuri del gruppo di prove A_B_C_D.

STEP	Zn (%)	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn} (%)
Alimentazione	1.88	-	-
Sgrossatura	20.65	0.06	0.63
I Rilavaggio	39.91	0.44	0.85
II Rilavaggio	46.92	0.83	0.97
III Rilavaggio	50.61	0.92	0.99

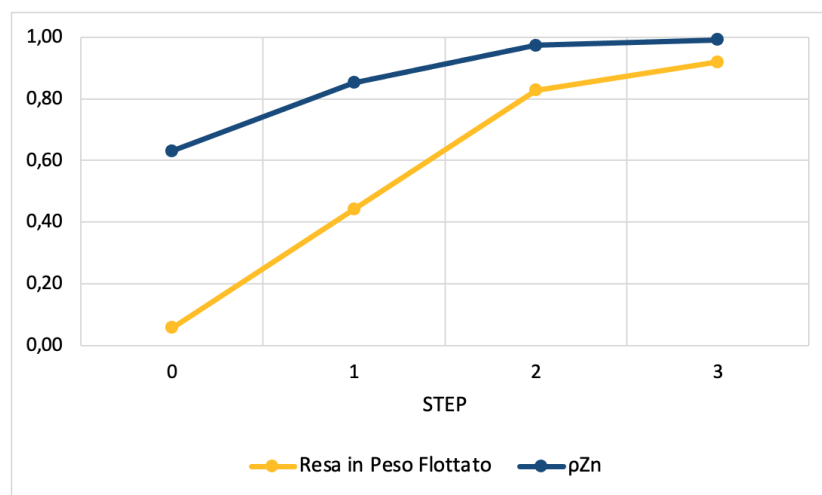


Figura 5.5 – Andamenti delle rese in massa e metallo per la sezione solfuri del gruppo di prove A_B_C_D.

In Figura 5.6 è mostrata la sezione ossidati del flowsheet di trattamento delle prove A_1 e Ω con le quali si è valutato l'andamento della resa in peso e di ρ_{Zn} per gli esaurimenti. Differentemente dal caso dei rilavaggi, nel caso di flottazioni di esaurimento (circuito dei minerali ossidati), le stesse grandezze citate prima decrescono, tendendo a zero, secondo una legge sempre di tipo esponenziale (Figura 5.5 e Figura 5.6).

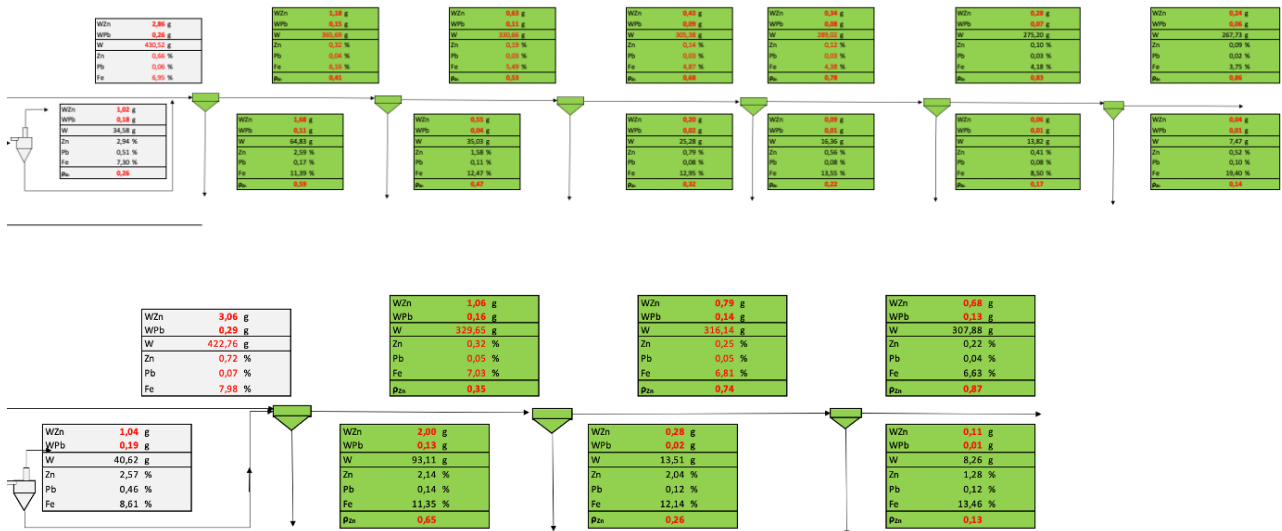


Figura 5.4 –Flowsheet di trattamento sezione ossidati delle prove A₁ sopra) e Ω sotto).

Tabella 5.3 – Tenore Zn, rese in massa e metallo per la sezione ossidati della prova A₁ e Ω.

ID TEST	STEP	Zn (%)	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρZn
A1	Alimentazione	0.67	-	-
	Sgrossatura	2.66	0.13	0.59
	I Esaurimento	2.09	0.08	0.45
	II Esaurimento	1.09	0.07	0.36
	III Esaurimento	0.67	0.05	0.22
	IV Esaurimento	0.51	0.04	0.17
Ω	Alimentazione	0.72	-	-
	Sgrossatura	2.14	0.22	0.65
	I Esaurimento	2.04	0.05	0.26
	II Esaurimento	1.28	0.03	0.13

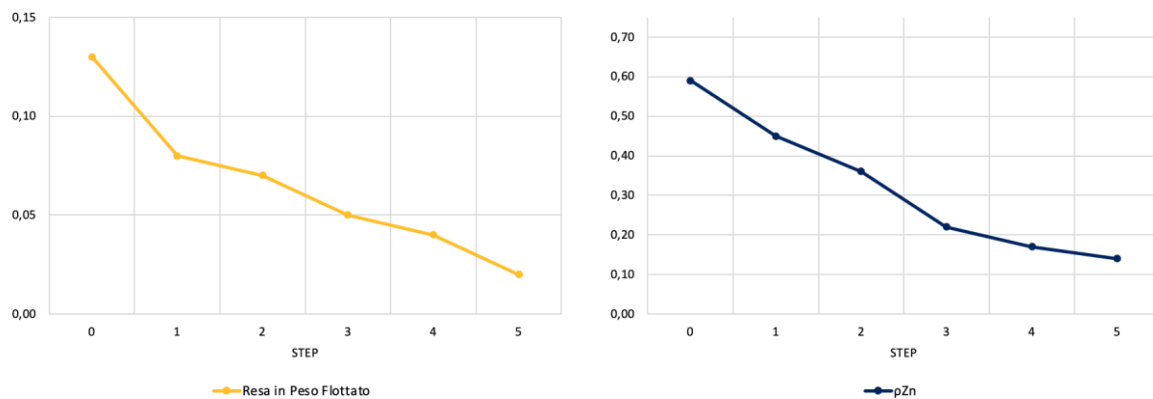


Figura 5.5 – Andamenti delle rese in massa e metallo per la sezione ossidati della prova A₁.

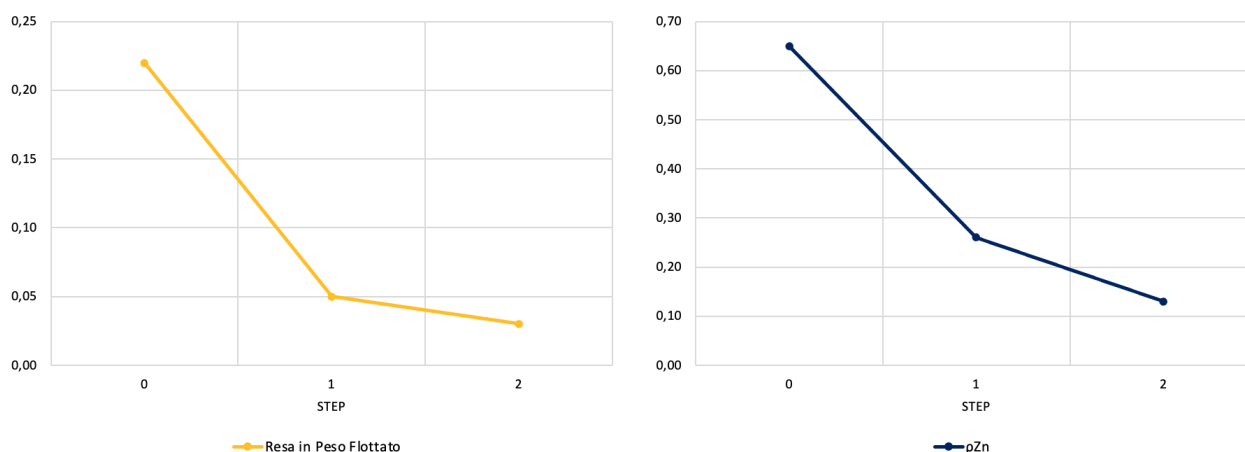


Figura 5.6 – Andamenti delle rese in massa e metallo per la sezione ossidati della prova Ω.

I parametri di input del modello sono presi dunque sulla base di risultati medi di singole prove, effettuate nelle stesse condizioni su singole parti del flowsheet e sono riportati in Tabella 5.4, per la sezione solfuri e in Tabella 5.5 per la sezione ossidati.

Tabella 5.4 – Dati di input del modello per la simulazione della sezione solfuri.

Sezione di trattamento dei minerali solfuri							
Sgrossatura		Rilavaggio		Esaurimento		Slimatura	
ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$
0.630	0.057	-	-	0.10	0.022	0.174	0.072
1	-	0.880	0.520	-	-	-	-
2	-	0.970	0.868	-	-	-	-
3	-	0.990	0.919	-	-	-	-

Tabella 5.4 – Dati di input del modello per la simulazione della sezione ossidati.

Sezione di trattamento dei minerali ossidati						
Sgrossatura		Rilavaggio		Esaurimento		
ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	ρ_{Zn}	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$	$\frac{W_{FROTH.}}{W_{FEED.}}$
0.620	0.185	-	-	-	-	-
1	-	0.800	0.525	0.420	0.070	0.070
2	-	0.880	0.666	0.400	0.058	0.058
3	-	0.900	0.774	0.330	0.042	0.042
4	-	-	-	0.280	0.021	0.021

Utilizzando i dati di input riportati nelle tabelle di cui sopra, attraverso il modello numerico, si è valutato l'effetto dei riciccoli sull'alimentazione in ingresso, sul concentrato ZnS, sul rifiuto in uscita

e sulla ripartizione delle masse. L'effetto è stato valutato anche in riferimento al concentrato ZnOx, nonostante la sua produzione si sia rivelata difficilmente ottenibile.

Si è ipotizzato che il ricircolo del materiale misto avvenisse secondo le seguenti modalità riportate in Figura 5.7 dove:

- Circuito minerali solfuri: i rifiuti delle flottazioni di rilavaggio e il flottato della fase di esaurimento sono stati riuniti in un'unica miscela che costituisce la massa aggiuntiva all'alimentazione in ingresso;
- Circuito minerali ossidati: sono state realizzate due miscele di materiale, una che raccoglie i rifiuti dei rilavaggi e che riciclerà in testa alla stessa sezione di rilavaggio, l'altra mette insieme i prodotti che vanno dal secondo al quarto esaurimento, i quali ricicoleranno insieme all'underflow in uscita dall'idrociclone.

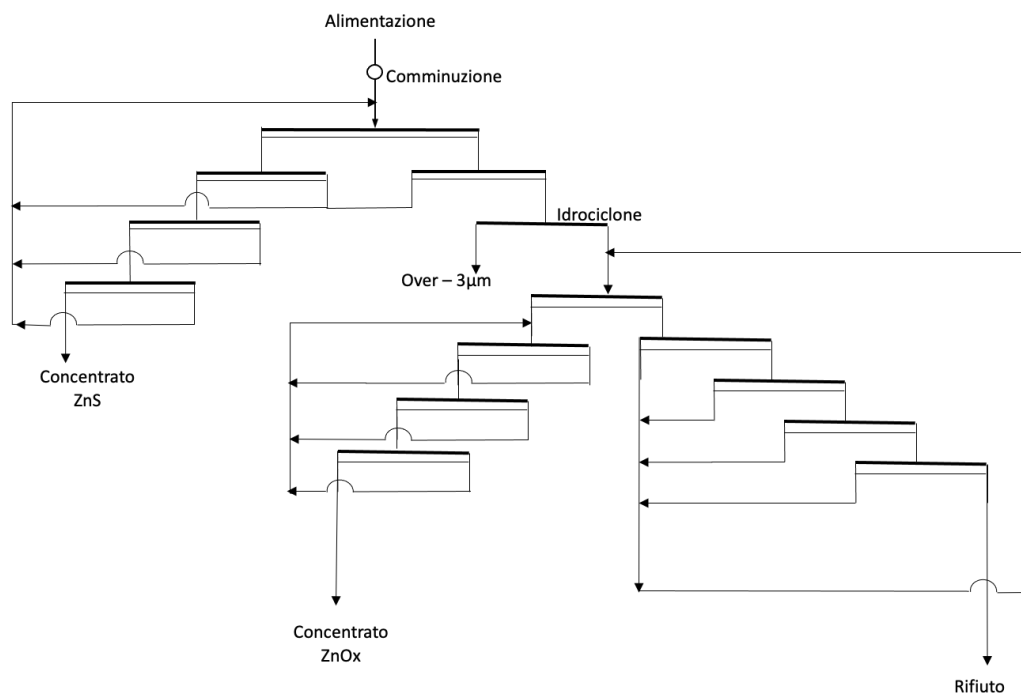


Figura 5.7 – Struttura del flowsheet di trattamento con i riciccoli del prodotto misto.

I risultati della simulazione per il circuito dei minerali solfuri sono evidenziati nella Figura 5.8, espressi in termini di variazione di tenore e unità metalliche di Zn nell'alimentazione e nel concentrato ZnS.

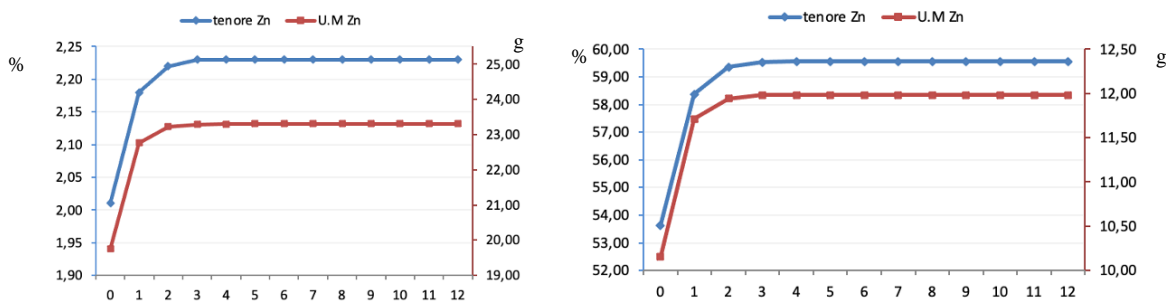


Figura 5.8 – Variazione del tenore e del contenuto di UM_{Zn} nell'alimentazione (a sinistra) e nel concentrato (a destra).

Dall'osservazione della Figura 5.7, si nota come il ricircolo abbia provocato un incremento sia del tenore in Zn che delle UM_{Zn} dell'alimentazione del circuito solfuri: il tenore dell'alimentazione aumenta progressivamente dal 2.01 % della prima iterazione, al 2.23 % della terza iterazione, per la quale il modello converge e non si registrano ulteriori variazioni al proseguire delle iterazioni. Stesso effetto si verifica sulle unità metalliche, le quali sono aumentate da 19.75 g del ciclo zero a 23.31 g della quinta iterazione.

Un incremento del tenore e delle UM_{Zn} nell'alimentazione si è ripercosso sul tenore del concentrato. A parità di rendimento tra un ciclo e l'altro, il tenore del concentrato di sfalerite è aumentato reiterando il processo, fino a tendere a un valore massimo del 59.35 % che è rimasto costante al proseguire delle iterazioni.

Considerando il circuito di trattamento dei minerali ossidati di Zn, sono stati valutati anche in questo caso gli effetti dei ricircoli sull'alimentazione e sul rifiuto (Figura 5.9)

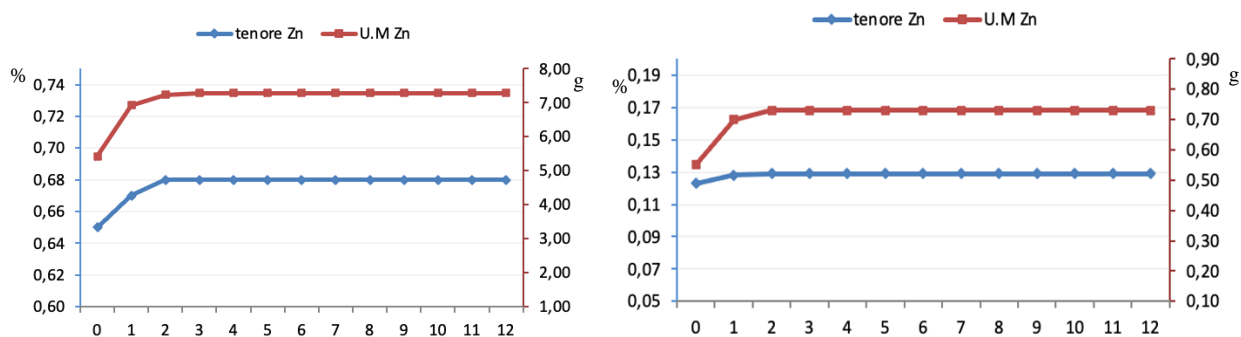


Figura 5.9 - Variazione del tenore e del contenuto di UM_{Zn} nell'alimentazione (a sinistra) e nel rifiuto finale (a destra).

Secondo i risultati della simulazione, l'alimentazione del circuito ossidati presenta un tenore di Zn che aumenta da un valore iniziale di 0.65 % a quello di 0.68 % nella seconda iterazione per poi mantenersi costante. Le UM_{Zn} sono variate da 5.43 g iniziali, stabilizzandosi una volta raggiunto il valore 7.28 g nella terza iterazione. Non si notano penalizzazioni dal punto di vista della

concentrazione di Zn nel rifiuto finale, che si mantiene al di sotto del valore di 0.15%, corrispondente alla CSC dei siti ad uso industriale, per tutte le iterazioni del modello.

In Figura 5.10 è possibile osservare le variazioni dei tenori e delle unità metalliche di Zn dei prodotti misti derivanti dalle operazioni di rilavaggio del circuito solfuri, e dagli step di esaurimento e rilavaggio del circuito ossidati.

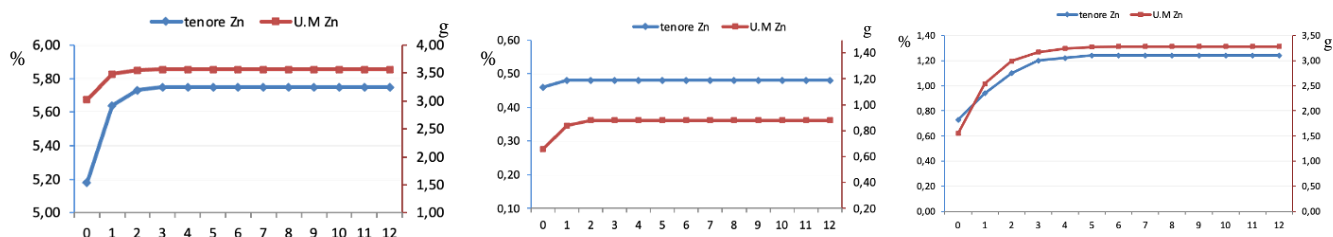


Figura 5.10 – Variazioni di tenore e UM_{Zn} dei prodotti misti derivanti dal circuito solfuri (a sinistra), dagli esaurimenti (al centro) e dai rilavaggi del circuito ossidati (a destra).

Nel caso del circuito solfuri il tenore in Zn dei misti aumenta dal 5.18 % della prima iterazione, al 5.62% della successiva, fino a stabilizzarsi intorno a un valore del 5.75% dopo 3 cicli.

Il tenore di Zn nei misti risultanti dalle flottazioni di secondo e terzo esaurimento della sezione ossidati, ha assunto valori costanti dalla prima alla dodicesima ripetizione; le unità metalliche si sono stabilizzate invece alla terza iterazione con valore pari a 0.88 g. I misti prodotti dai tre rilavaggi hanno evidenziato un incremento di tenore di Zn che ha assunto un andamento esponenziale crescente passando dallo 0.73 % all'1.24 % nella decima iterazione. Le unità metalliche sono aumentate esponenzialmente sino al sesto step (3.28 g).

La convergenza del modello, cioè la condizione per la quale il sistema va a regime, non subendo ulteriormente la perturbazione data dalla presenza della massa che ricircola, è stata ottenuta dopo 12 iterazioni. La Figura 5.10 mostra l'andamento dell'errore di chiusura del modello, evidenziando come alla dodicesima iterazione, la differenza tra la massa entrante e quella uscente dal circuito diventa trascurabile. La Figura 5.11 mostra la ripartizione delle masse con la reiterazione dei cicli.

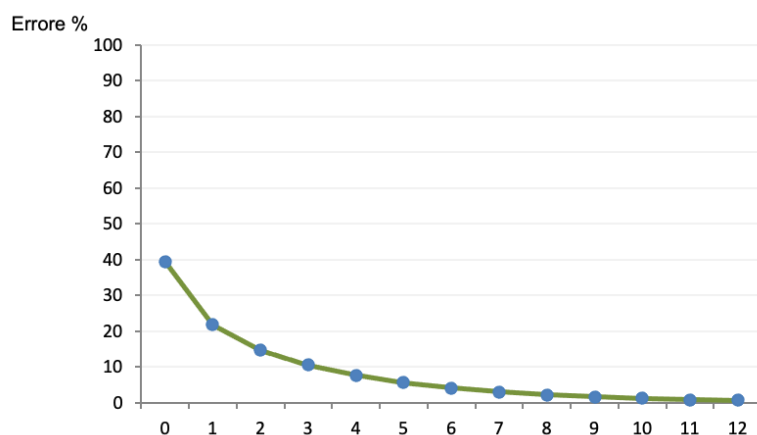


Figura 5.10 – Errore di chiusura del modello.

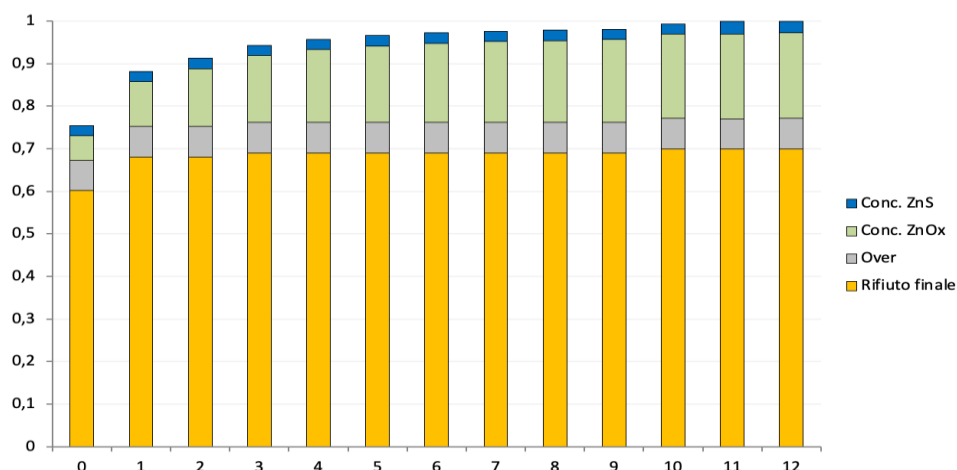


Figura 5.11 – Ripartizione delle masse con la reiterazione dei cicli.

5.2 Applicazione sperimentale di ricircolo del materiale misto

Le ipotesi alla base del modello necessitano di una verifica, condotta sperimentalmente attraverso l'esecuzione di sei Test di flottazione, che hanno permesso di ricostruire tre cicli di trattamento di cui si compone un transitorio, nel quale si è passati da una condizione di flowsheet senza ricicli e con sole ripetizioni delle flottazioni di rilavaggio e esaurimento, ad una condizione nella quale è stata effettuata la reimmissione del prodotto misto attraverso ricicli di transizione come previsto dallo stesso modello numerico.

Lo schema di reagenti utilizzati, è riportato in Tabella 5.5 per la sezione solfuri e nelle Tabelle 5.6 e 5.7 per la sezione ossidati. Nella sezione dei minerali solfuri, il flowsheet ha visto l'esecuzione di tre fasi di rilavaggio e una di esaurimento, mentre nella sezione dei minerali ossidati sono state eseguite tre fasi di rilavaggio e quattro di esaurimento.

La Figura 5.11 riporta lo schema di ricircolo adottato.

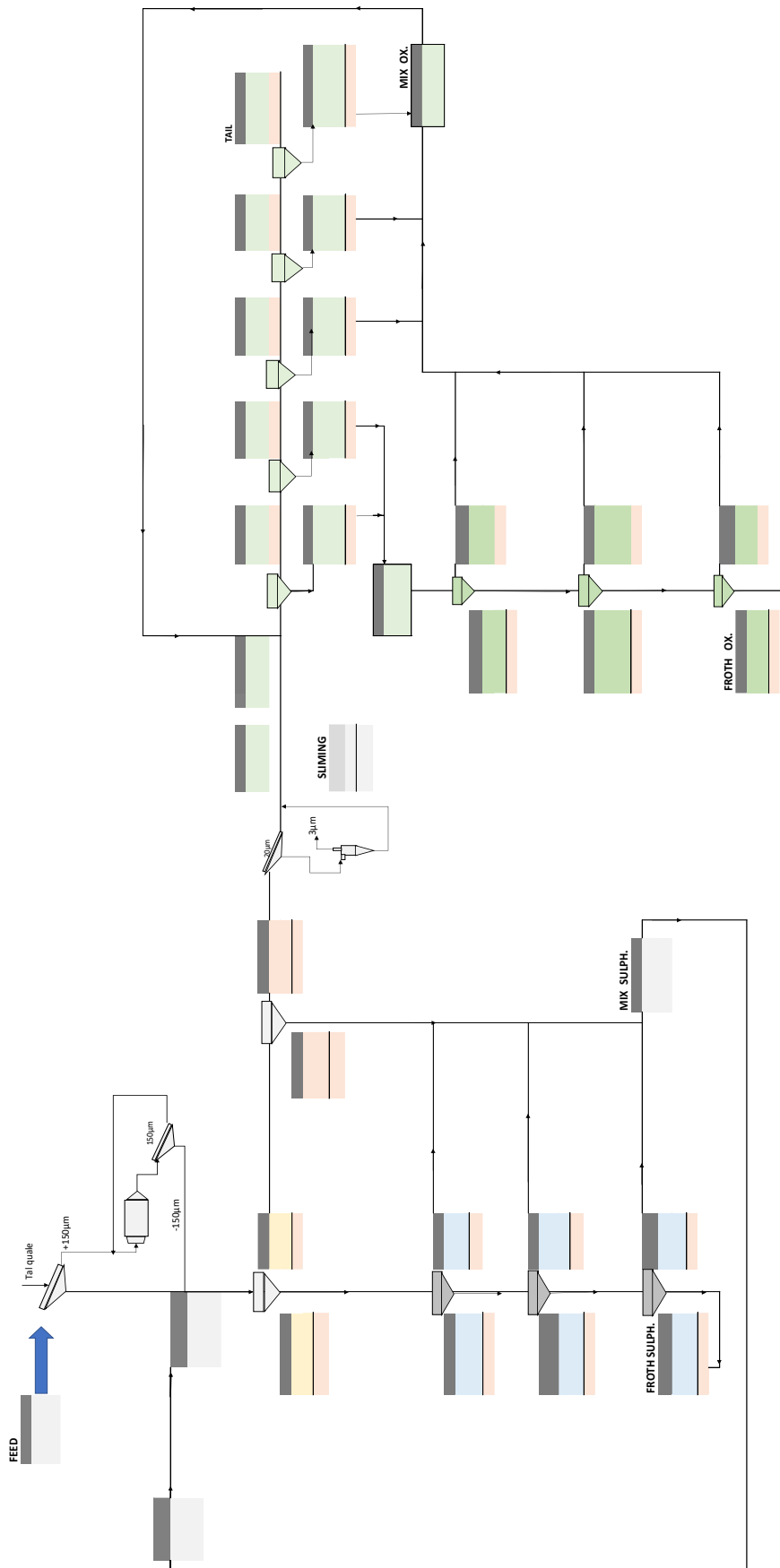


Figura 5.11 – Flowsheet di trattamento con riciccolo del prodotto misto eseguito sperimentalmente.

Tabella 5.5 – Reagenti utilizzati nelle fasi di sgrossatura, esaurimento e rilavaggio del circuito dei minerali solfuri. N.R. = No Reagente.

Reagente	Concentrazione (g/t)					Ruolo
	Sgrossatura	Esaurimento	I Rilavaggio	II Rilavaggio	III Rilavaggio	
CuSO ₄	400	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	Attivante ZnS
Isopropil Xantato di Sodio	100	50	N.R.	60	20	Collettore ZnS
Dowfroth 1012	100	50	N.R.	N.R.	N.R.	Schiumatore

Tabella 5.5 – Reagenti utilizzati nelle fasi di sgrossatura e esaurimento del circuito dei minerali ossidati. N.R. = No Reagente.

Reagente	Concentrazione (g/t)		Ruolo
	Sgrossatura	Esaurimento I-II-III-IV	
Na ₂ SiO ₃	2000	N.R.	Disperdente
Na ₂ S	4000	2000	Attivante Ossidati Zn
Ammina MFA-15	200	100	Collettore Ossidati Zn

Tabella 5.7 – Reagenti utilizzati negli step di rilavaggio del circuito dei minerali ossidati. N.R. = No Reagente.

Reagente	Concentrazione (g/t)			Ruolo
	I Rilavaggio	II Rilavaggio	III Rilavaggio	
Na ₂ SiO ₃	800	20	N.R.	Disperdente
Na ₂ S	800	10	N.R.	Attivante Ossidati Zn
Ammina MFA-15	100	N.R.	N.R.	Collettore Ossidati Zn

Il gruppo di prove finalizzato alla valutazione degli effetti sulle variazioni delle rese in massa e in metallo, dovute alla presenza dei ricircoli, è costituito dai Test A₁, A₂, B₁, B₂, C₁ e C₂. I cicli che compongono il transitorio sono definiti come:

- Ciclo zero, senza ricircolo dei misti, costituito dai Test A₁ e A₂;
- Ciclo uno, con ricircolo, costituito dai Test B₁ e B₂;
- Ciclo due, con ricircolo, costituito dai Test C₁ e C₂.

I risultati per ciascun ciclo sono dunque riportati come medie pesate dei risultati ottenuti da ogni coppia di prove. Ogni prova di flottazione è stata eseguita a parità di dosaggio di reattivi, di dimensione di comminazione (0.150 mm) e di slimatura (3µm).

5.3 Confronto tra i cicli: effetto dei ricircoli

Mettendo a confronto i risultati delle flottazioni eseguite nei cicli zero, uno e due, a parità di condizioni è risultato evidente che l'inserimento dei ricircoli dei misti abbia prodotto una variazione della ripartizione delle masse dei prodotti in uscita.

Nella sezione di trattamento dei minerali solfuri, il ricircolo ha provocato sia un aumento del tenore di zinco dell'alimentazione che è variata da 2.01 % del ciclo zero al 2.17 % del ciclo due, sia un aumento delle unità metalliche di Zn, che sono passate da 19.75 g del ciclo zero a 21.98 g del ciclo due. Nei misti invece, si è verificata una lieve riduzione del tenore nel ciclo uno, mentre le unità metalliche hanno subito un incremento da 1.32 g a 2.11 g (Tabella 5.8).

Tabella 5.8 – Variazione del tenore di Zn e delle unità metalliche nell'alimentazione e nei misti nel circuito solfuri lungo il transitorio.

Ciclo	Tenore Zn in alimentazione (%)	UM _{Zn} in alimentazione (g)	Tenore Zn nei misti (%)	UM _{Zn} nei misti (g)
Zero	2.01	19.75	4.20	1.32
Uno	2.14	21.46	3.89	1.79
Due	2.17	21.98	4.54	2.11

Il tenore dello stesso concentrato è aumentato dal 45.60% del ciclo zero al 51.41% del ciclo uno, riducendosi anch'esso nella successiva iterazione ma rimanendo comunque superiore al valore del ciclo zero (Tabella 5.9).

Tabella 5.9 – Tenore di Zn nel concentrato ZnS al variare dei cicli.

Ciclo	Tenore Zn nel concentrato (%)	UM _{Zn} nel concentrato (g)
Zero	45.60	10.67
Uno	51.41	11.32
Due	47.91	11.35

Per quanto riguarda gli effetti dei ricircoli nel circuito dei minerali ossidati di zinco, la Tabella 5.10 riporta i valori del tenore di Zn in alimentazione e nei misti. Il tenore dell'alimentazione è aumentato da 0.67% del ciclo zero a 0.72% del ciclo uno per poi ridursi nuovamente con la successiva iterazione. Per quanto riguarda i misti, c'è stato un incremento sia dei tenori che delle unità metalliche.

Tabella 5.10 – Tenore di ZnOx nell'alimentazione e nei misti al variare dei cicli nella sezione dei minerali ossidati.

Ciclo	Tenore Zn in alimentazione (%)	UM _{Zn} in alimentazione (g)	Tenore Zn nei misti (%)	UM _{Zn} nei misti (g)
Zero	0.67	5.79	0.99	2.35
Uno	0.72	7.97	0.87	3.35
Due	0.68	6.75	1.28	8.10

Il tenore di Zn nel concentrato derivante dal circuito ossidati si è ridotto come mostrato in Tabella 5.11.

Tabella 5.11 – Tenore di ZnOx nel concentrato al variare dei cicli.

Ciclo	Tenore Zn nel concentrato (%)	UM _{Zn} nel concentrato (g)
Zero	4.20	2.40
Uno	3.23	4.03
Due	1.07	0.59

Il ricircolo del prodotto misto ha incrementato il tenore dell'alimentazione in ingresso alla sezione di trattamento del minerale ossidato (da 0.67% a 0.68%), il quale tuttavia non ha penalizzato l'abbattimento delle concentrazioni al di sotto del limite della CSC: è avvenuto un leggero incremento dallo 0.10% del ciclo zero allo 0.11% del ciclo uno per poi ridursi nuovamente a 0.10% con l'iterazione successiva (Tabella 5.12).

Tabella 5.12 – Tenore di Zn nel rifiuto al variare dei cicli.

Ciclo	Tenore Zn nel rifiuto (%)	UM _{Zn} nel rifiuto (g)
Zero	0.10	0.56
Uno	0.11	0.61
Due	0.10	0.52

L'abbattimento più importante della concentrazione di zinco si è registrato in fase di sgrossatura e la riduzione al di sotto delle CSC si è raggiunta già con l'esecuzione del terzo esaurimento come mostrato nella Figura 5.12.

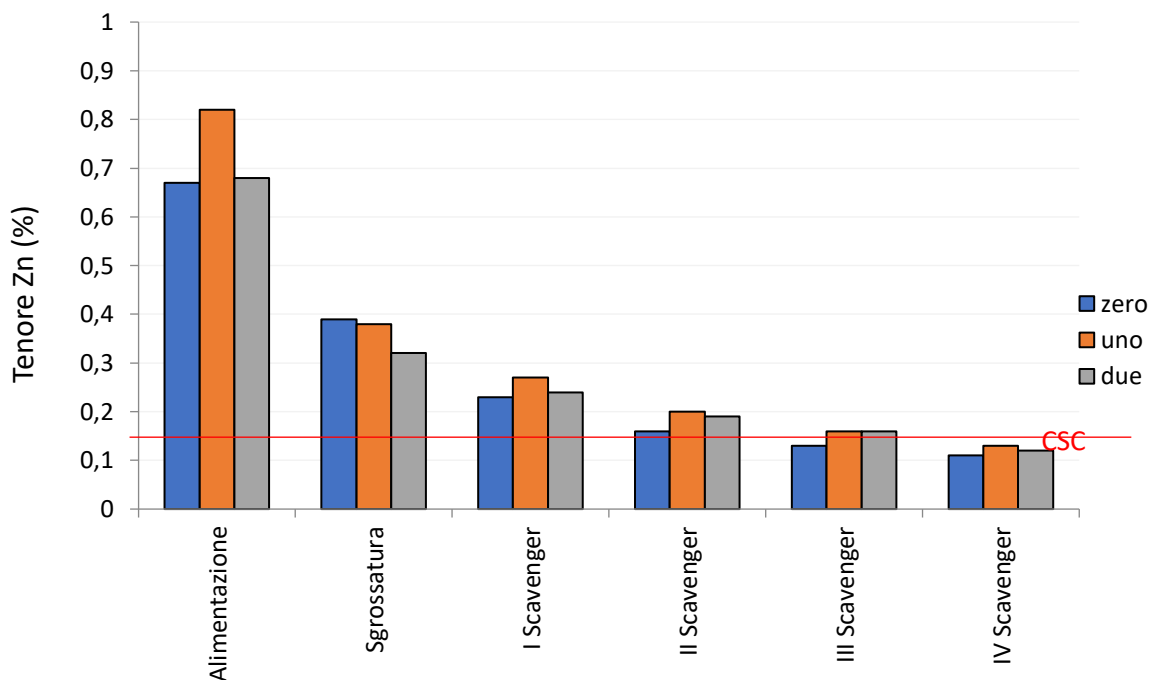


Figura 5.12 – Abbattimento della concentrazione di Zn del rifiuto nella sezione dei minerali ossidati.

Per i tre cicli sono state calcolate le rese in massa e in metallo per la fase di rilavaggio del circuito solfuri e quelle di rilavaggio ed esaurimento del circuito ossidati in modo da poter effettuare il confronto con gli stessi rapporti del modello numerico.

Per ogni flottazione ripetuta di rilavaggio del circuito dei minerali solfuri di Zn, i valori delle rese in massa e in metallo sono aumentati tendendo all'unità secondo una legge di tipo esponenziale, ripetendo l'andamento assunto dalle rese del modello prese costanti al susseguirsi delle iterazioni (Figura 5.13 e Figura 5.14). Ne deriva che il ricircolo del materiale misto prodotto attraverso le flottazioni di rilavaggio non ha avuto effetti negativi sull'equilibrio del processo. Inoltre, si osserva dalla Figura 5.13 che le rese in metallo non hanno subito decrementi al susseguirsi delle iterazioni, mentre sono risultate rese in massa lievemente inferiori reiterando il processo.

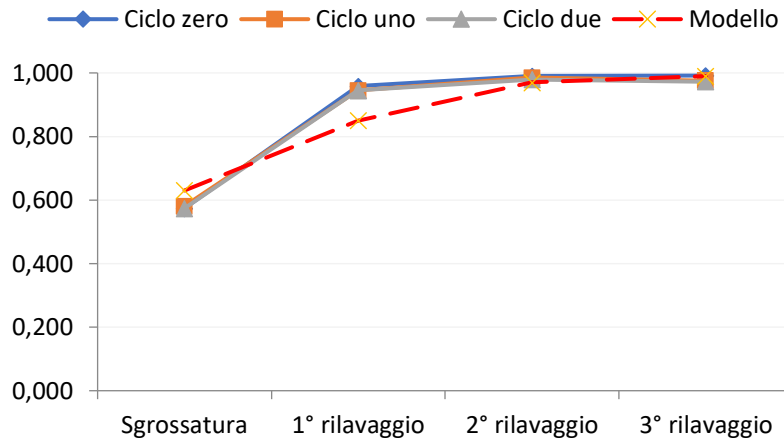


Figura 5.13 – Resa in U.M. al susseguirsi dei rilavaggi del circuito solfuri.

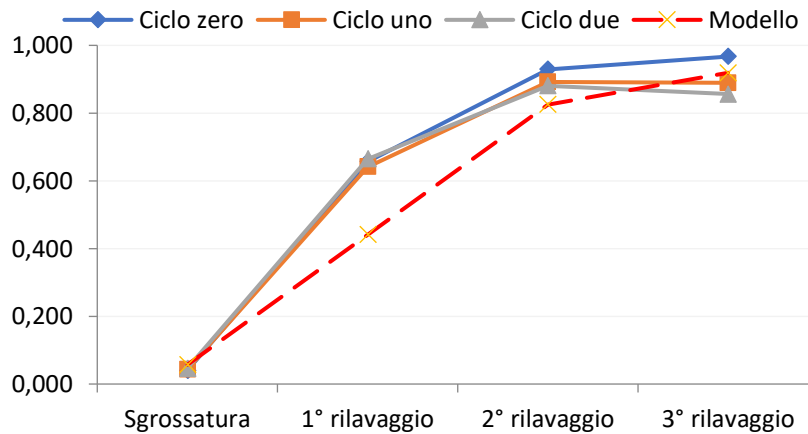


Figura 5.14 – Resa in massa al susseguirsi dei rilavaggi del circuito solfuri.

Le Figure 5.15 e 5.16 mostrano che per ogni flottazione ripetuta di esaurimento del circuito ossidati, le curve rappresentanti rispettivamente le rese in metallo e in massa di ogni singolo ciclo hanno assunto un andamento decrescente, tendente a zero, seguendo l'andamento delle curve adottate per il modello numerico. Inoltre, la Figura 5.15 mostra sia un miglioramento della resa in metallo in fase di sgrossatura che passa dal 50% del ciclo zero a circa il 62% del ciclo, sia un progressivo peggioramento delle rese in metallo nelle fasi di esaurimento al proseguire dei cicli.

Al contrario, le rese in massa restano costanti o fanno registrare lievi incrementi, probabilmente a causa dell'eccesso di reagente e conseguente perdita di selettività.

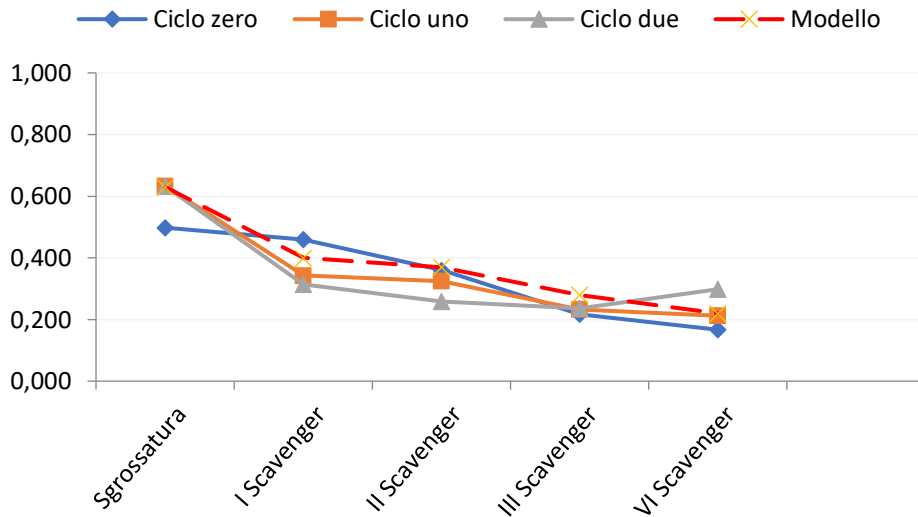


Figura 5.15 – Resa in U.M. al susseguirsi degli esaurimenti del circuito ossidati.

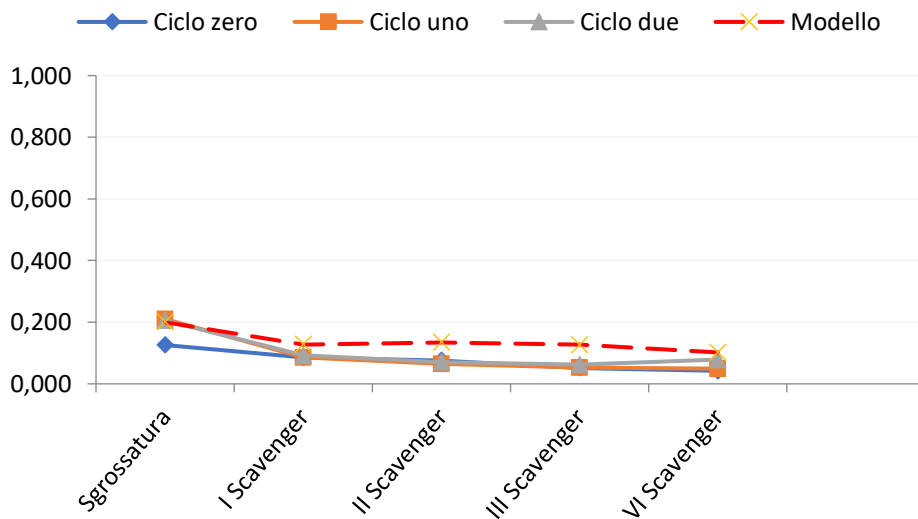


Figura 5.16 – Resa in massa al susseguirsi degli esaurimenti del circuito ossidati.

Nella Figura 5.17 e nella Figura 5.18 è evidente che per quanto riguarda le tre flottazioni della fase di rilavaggio del circuito ossidati, le curve dei cicli zero e due non hanno assunto lo stesso andamento esponenziale crescente verso il valore unitario della stessa curva derivante dalla verifica numerica.

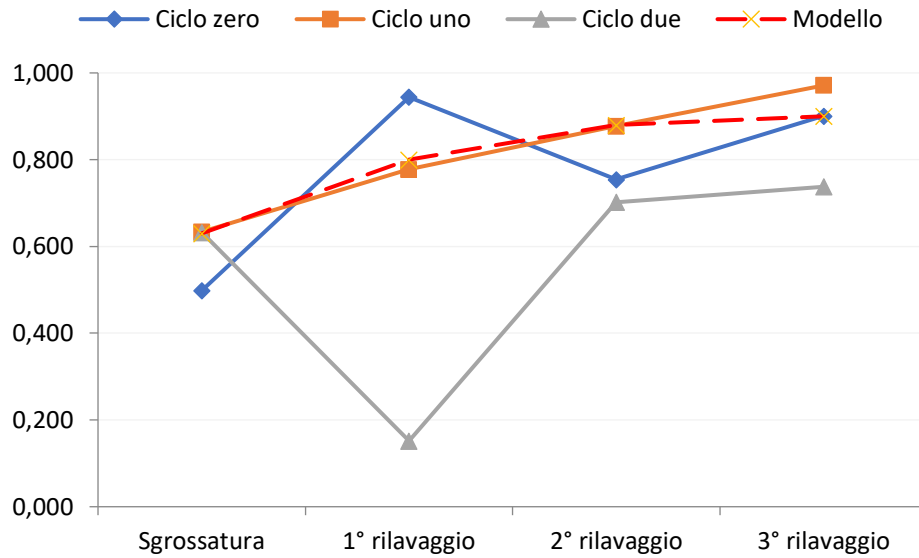


Figura 5.17 – Resa in U.M al susseguirsi dei rilavaggi del circuito ossidati.

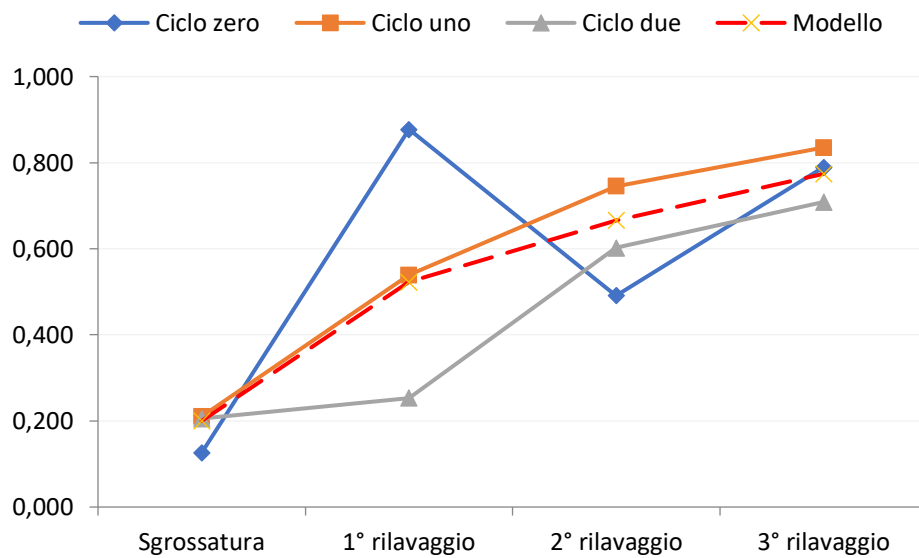


Figura 5.18 – Resa in massa al susseguirsi dei rilavaggi del circuito ossidati.

Dall'analisi delle rese ne consegue in definitiva che i risultati ottenuti numericamente sono stati verificati sia per quanto riguarda la fase di rilavaggio del circuito solfuri che quella di esaurimento del circuito ossidati. Le variazioni più evidenti si sono invece riscontrate nella fase di rilavaggio del circuito ossidati che è comunque la più complessa del flowsheet e la meno selettiva per cui i cui risultati sono i meno rilevanti dal momento che attraverso le prove si è riscontrato che il concentrato derivante, non ha raggiunto tenori che lo rendessero commerciabile.

6 Sintesi dei risultati sperimentali

I risultati sperimentali hanno messo in luce come sia possibile ottenere un rifiuto in cui la concentrazione di Zn è inferiore alla rispettiva CSC per i siti ad uso industriale. Ciò vale anche per gli altri analiti (Cd, Pb, As) che fanno parte del corredo mineralogico che accompagna e segue il solfuro di Zn. La Tabella 6.1 riporta le concentrazioni nel rifiuto al termine del processo, confrontate con le rispettive CSC per i suoli ad uso industriale, dei quattro analiti inquinanti d'interesse, ottenute adottando il flowsheet di riferimento e il flowsheet modificato.

Tabella 6.1 – Risultati analitici dei test di flottazione svolti secondo il flowsheet di riferimento e il flowsheet modificato.

Circuito di flottazione	Analita (mg/kg)			
	Zn	Cd	Pb	As
Flowsheet di riferimento	1800	16	500	5
Flowsheet modificato	1081	7	283	< 50
CSC (B)	1500	15	1000	50

Le concentrazioni dei contaminanti riportati in Tabella 6.1 sono tutte al di sotto dei valori limite previsti dalla normativa. In precedenza, nell'analisi dei risultati si è fatto riferimento unicamente allo Zn, in quanto il corredo di minerali associati alla sfalerite, ai quali è dovuta la presenza di altri analiti contaminanti (Cd, Pb, As) seguono lo Zn nei processi di separazione solido – solido, impoverendosi nel rifiuto e rispettando facilmente i valori delle CSC.

Inoltre, è possibile ottenere un concentrato di sfalerite con tenore in Zn del 50% dopo due o tre step di rilavaggio.

Prima della flottazione dei minerali ossidati è necessario effettuare la slimatura del rifiuto uscente dalla sezione dei minerali solfuri. Le due regolazioni adottate, 20 μ m e 3 μ m, si dimostrano indifferenti, perché entrambe accompagnate da vantaggi e svantaggi che sono già stati discussi.

Dimostrata la possibilità di conseguire gli obiettivi proposti, è utile ripercorrere il processo di trattamento esaminandolo come un progressivo impoverimento in specie inquinanti e mettendo in luce quelle che sono le fasi che hanno svolto un ruolo più importante.

In primo luogo, va evidenziato che il contributo fondamentale alla decontaminazione è svolto dall'azione dei collettori xantati, i quali operano un'efficace selezione della sfalerite dalla ganga silicea, impoverendo l'alimentazione nei riguardi dello Zn, isolando, inoltre, un concentrato di Zn che ha caratteristiche commerciali.

In relazione ai risultati sperimentali ottenuti, le condizioni ottimali per il flowsheet d'impianto sono le seguenti:

- Alimentazione costituita dal materiale Tal Quale, senza suddivisione granulometrica in circuiti separati;
- Comminuzione a -0.150 mm controllata in circuito chiuso;
- Sezione solfuri caratterizzata da una sgrossatura, un esaurimento e tre rilavaggi;
- Slimatura prima della flottazione dei minerali ossidati con regolazione a 20 μ m o 3 μ m;
- Sezione ossidati caratterizzata da una sgrossatura con elevato dosaggio di collettore e due o tre flottazioni esaurimento.

Da quanto emerso finora dallo studio su esposto, l'aspetto critico che caratterizza il trattamento è costituito dall'elevata quantità di materiale misto prodotto principalmente nella sezione di trattamento dei minerali ossidati di Zn. La Figura 6.1 riassume i risultati in termini di distribuzione delle masse nei prodotti in uscita, ottenuti adottando il flowsheet di riferimento, il flowsheet modificato e il flowsheet che comprende il sistema di ricircoli. Le ripetizioni delle flottazioni nella sezione dei minerali ossidati provocano una bassa riduzione del tenore in Zn e un'elevata riduzione della massa di rifiuto, che diminuisce dal 61% del flowsheet di riferimento al 55% del flowsheet modificato.

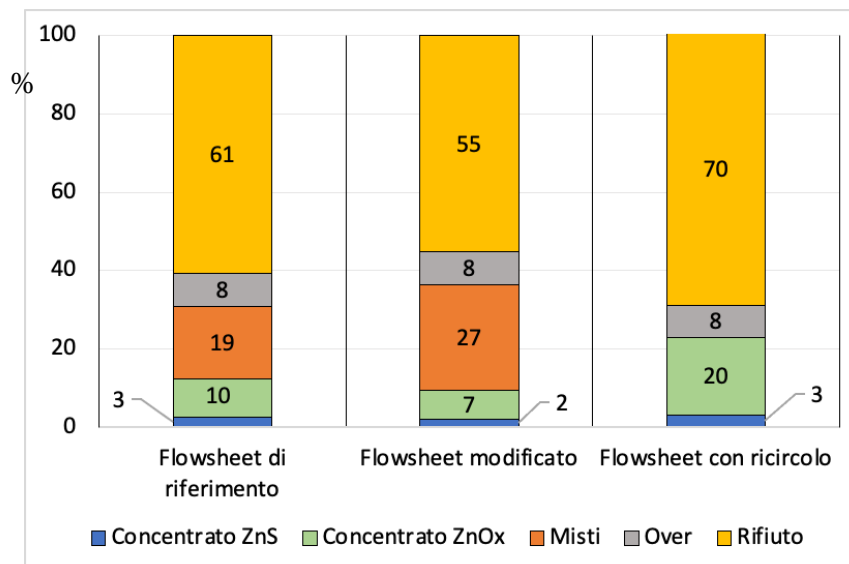


Figura 6.1 – Ripartizione delle masse dei prodotti in uscita per le tre configurazioni di flowsheet studiate.

Il ricorso a un sistema di ricircoli contribuirebbe a ridurre o eliminare il prodotto misto, la cui massa, secondo la simulazione, si ridistribuisce tra il concentrato ZnOx e il rifiuto finale, con quest'ultimo che arriva a costituire il 70% dell'alimentazione.

L'eventualità di ricorrere ai ricircoli costituisce una possibile alternativa risolutiva, non semplice e non scontata poiché complica il circuito di trattamento e ne diminuisce la produttività.

Essi sarebbero funzionali a patto che ci si metta in condizioni di avere rese in metallo non inferiori a quelle ottenute in caso di flowsheet che prevede solo ripetizione delle flottazioni. A tal proposito è opportuno valutare i punti di re-immissione o eseguire operazioni che le possono addirittura rendere migliori, come ad esempio la ri-macinazione.

Dai risultati ottenuti si evince che, contrariamente alla sezione dei minerali solfuri, nella sezione minerali ossidati non è stato possibile ottenere un concentrato con elevati tenori di Zn, motivo per il quale potrebbe essere inutile complicare il flowsheet con l'allestimento delle celle di rilavaggio.

La scelta finale del flowsheet ottimale dipende da valutazioni economiche (eventuale mercato per il concentrato ossidati) e da altre situazioni specifiche legate al riuso e alle quantità richieste di prodotti non conformi alle CSC (per riempimenti superficiali o profondi) che andrebbero conferiti in siti di raccolta, preliminarmente sottoposti o no a inertizzazione.

Potrebbe essere non trascurabile anche la capacità dell'impianto e la sua ubicazione in relazione a quella dei materiali con cui verrà alimentato. Tutto questo dovrebbe condurre a fare scelte che mirano alla massima semplificazione del flowsheet di trattamento.

7 BONIFICA DEI SEDIMENTI MARINI DI PORTOVESME

Il dragaggio dei sedimenti marini di Portovesme è ostacolato da uno strato di sedimenti contaminato da residui minero-metallurgici. Contrariamente al caso dei tailings di Montevecchio, le volumetrie di rifiuto coinvolte e i tenori degli inquinanti non giustificano l'allestimento di un impianto di trattamento che, oltre all'obiettivo della decontaminazione, persegue l'obiettivo della produzione di un concentrato commerciale. Questo aspetto si traduce in un approccio di trattamento differente, che mira alla massima semplificazione del circuito, in linea con la ricerca delle migliori condizioni di compatibilità ambientale.

7.1 Premessa

La letteratura tecnico – scientifica sui metodi di bonifica presenta un'ampia gamma di possibilità di trattamento, anche dei sedimenti marini, classificati prevalentemente in base al rapporto tra tipologia dei materiali ed efficienza del processo potenzialmente applicabile. Tale analisi non esaurisce tuttavia la più complessa problematica della scelta della metodologia più adatta; è opportuno tener conto, infatti, delle caratteristiche mineralogiche e dimensionali della matrice originaria che subisce la contaminazione e degli inquinanti che la determinano, nonché dei loro rapporti ponderali. È necessario tener conto, inoltre, delle specificità del sito inquinato e dei riusi a cui sono destinabili i prodotti del trattamento (in base ai limiti normativi sugli analiti inquinanti) e dell'economicità complessiva che ne deriva.

La scelta ottimale non sempre corrisponde al processo più efficiente o più selettivo, ovvero a quello capace di ottenere prodotti (decontaminato e non) con concentrazioni d'inquinanti le più differenziate possibili. Infatti, in certi casi, i due prodotti che si otterrebbero, un non contaminato senza vincoli di riuso e un fango fortemente inquinato, potrebbero presentare caratteristiche, del primo, non richieste in un'area industriale e, del secondo, tali da renderlo difficilmente smaltibile, specie in assenza di discariche di livello adeguato (es. rifiuti pericolosi).

L'applicazione di tali considerazioni al caso dei sedimenti marini significa che la scelta delle tradizionali tecniche di Soil Washing, basate su processi chimici di lisciviazione, non deve essere scontata; in particolare se la contaminazione è legata alla presenza di residui minero – metallurgici per i quali sono più efficaci quelle tecniche di trattamento, di tipo fisico o chimico – fisico, tipiche dell'industria mineraria.

In questo contesto, si vuole dimostrare che l'applicazione inusuale della tecnica di flottazione alla decontaminazione dei sedimenti marini inquinati nell'area di Portovesme si dimostra la più efficiente, la più adatta a conciliare la qualità dei prodotti di trattamento alle possibilità di riuso nel

territorio; ma anche quella che assicura all'intero processo di trattamento e riuso il miglior vantaggio economico, anche nel caso in cui risultasse tecnicamente applicabile la tradizionale metodologia del Soil Washing.

7.2 Trattamento dei sedimenti marini in aree portuali

Le operazioni di dragaggio dei sedimenti marini, applicate in passato al solo scopo di garantire la corretta funzionalità dei porti, hanno recentemente assunto la connotazione aggiuntiva di intervento di risanamento ambientale a causa della contaminazione di natura organica ed inorganica dei materiali dragati. Ogni anno milioni di metri cubi di sedimenti marini sono dragati in tutto il mondo. In Europa si stima una volumetria di materiale dragato di circa 200 milioni di metri cubi all'anno (Malarbì et al., 2015); in Italia si stima una volumetria di materiale dragato annualmente pari a 6 milioni di m³, di cui il 10% - 20% è contaminato (Careghini et al., 2010).

La contaminazione dei sedimenti marini dei porti industriali costituisce una delle maggiori fonti di rischio ambientale, le quali impattano negativamente sull'ecosistema acquatico e di conseguenza sulla salute dell'uomo. La contaminazione di tali sedimenti è spesso di origine antropica, derivanti dall'attività industriale, dal trasporto delle navi, dallo scarico delle acque reflue e può comprendere sia contaminanti organici, quali idrocarburi policiclici aromatici, PCB, pesticidi, diossine, sia composti di metalli pesanti, quali zinco, piombo, cadmio e spesso mercurio (Rulkens, 2005). Quest'ultimo, tra tutti i metalli pesanti, a causa della sua persistenza nell'ambiente, del suo bioaccumulo e della sua non biodegradabilità, è stato definito come l'elemento che costituisce la principale fonte di pericolo (Falciglia et al., 2016).

Le tradizionali metodologie di gestione dei sedimenti dragati comprendono costose strategie, tra cui lo smaltimento in mare aperto o lo smaltimento in discarica (Falciglia et al., 2016). Nonostante la normativa italiana (D. Lgs. 152/2006, parte IV), che regolarizza la gestione dei rifiuti e la bonifica dei siti contaminati, definisca i sedimenti dragati come una risorsa, privilegiandone il recupero e il riutilizzo, in Italia, lo smaltimento in discarica rappresenta ancora la modalità di gestione più diffusa (Falciglia et al., 2020).

Al giorno d'oggi, le tecniche utilizzate per il trattamento dei sedimenti contaminati, sono le stesse applicate per il trattamento dei suoli, tra queste sono compresi processi elettrocinetici (Iannelli et al., 2015), processi di trattamento termico (Falciglia et al., 2017; Falciglia et al., 2020), applicati per la rimozione di composti volatili come il mercurio, e *sediment washing* (Mulligan et al., 2001; Deng et al., 2017). Tuttavia, alcuni fattori limitanti come, la maggiore presenza di argilla e il maggiore

contenuto di sostanza organica, possono inibire la fattibilità del processo (Bonomo et al., 2009; Akcil et al., 2015).

Le tecniche di trattamento dei suoli e dei sedimenti contaminati da metalli pesanti includono anche metodi di separazione fisica, derivanti dall'industria mineraria, quali ad esempio, classificazioni dimensionali, separazioni magnetiche, gravimetriche, densimetriche e flottazione, che operano la rimozione del contaminante che si concentra in una determinata dimensione granulometrica o che si presenta in una determinata forma (Vanhuynne et al., 2003; Sierra et al., 2011). Tra questi è stato dimostrato che anche la flottazione, può essere applicata con successo per la bonifica dei materiali dragati, contaminati sia da composti organici (Fečko et al., 2009), sia da metalli (Cauwenberg et al., 1998a).

7.3 Flottazione dei sedimenti marini contaminati

La separazione selettiva dei metalli dai sedimenti dragati, dipende dalle caratteristiche del sedimento, dalla natura dei contaminanti metallici e dai parametri di flottazione (Cauwenberg et al., 1998-b).

Tra questi ultimi, svolgono un ruolo determinante le caratteristiche fisiche e chimiche delle particelle (dimensioni e idrofobicità), le caratteristiche idrodinamiche del sistema (dimensioni delle bolle e viscosità della torbida), i parametri operativi (velocità di rotazione del rotore, velocità del flusso d'aria, tipo e dosaggio dei reagenti). In un classico processo industriale di arricchimento, tali parametri devono tutti essere ottimizzati per migliorare l'efficienza di collezione (Chipfunhu et al., 2019); tuttavia, l'ottimizzazione o meno di alcuni parametri, al fine di ottenere il risultato prefissato, deve essere basata su analisi costi – benefici, che tengono conto delle modalità di riutilizzo del materiale, della complessità dell'impianto di trattamento e della destinazione finale del prodotto recuperato.

Lavorare sui parametri operativi (ad esempio aumentando il dosaggio di collettore o aumentando la velocità di rotazione del rotore) in maniera tale da massimizzare il recupero di metallo e dunque la capacità di rimozione, potrebbe non portare a un miglioramento della selettività del processo, ma piuttosto ad un aumento della massa di schiuma flottata. Poiché il prodotto flottato, altamente contaminato, deve essere smaltito in apposite discariche (con elevati costi di smaltimento), il recupero di massa deve essere ridotto il più possibile, ma allo stesso tempo deve essere abbastanza elevato da garantire il rispetto dei limiti di legge per i tailings che ne derivano (Veetil et al., 2014a). Bisogna, tuttavia, tenere presente che la selettività del processo per un dato metallo può variare non solo sulla base delle condizioni operative utilizzate, ma anche sulla base delle caratteristiche dei sedimenti da trattare (Veetil et al., 2014a).

Il trattamento dei materiali dragati mediante flottazione, rispetto al trattamento dei minerali primari, presenta alcune criticità che possono essere assimilabili a quelle del trattamento dei tailings di miniera, per i quali la flottazione è già stata proposta come metodo di bonifica (Manca et al., 2021).

Diversi aspetti contribuiscono a penalizzare la selettività del processo di flottazione e la conseguente rimozione dei metalli dai sedimenti. Generalmente, nei circuiti industriali di flottazione si ottengono buoni recuperi per range dimensionale 150 μm - 30 μm (Mankosa et al., 2016). I sedimenti sono spesso caratterizzati da un elevato contenuto di materiale fine (diametro inferiore a 50 μm), in proporzioni che possono arrivare anche al 70% della massa totale. Come nel caso dei tailings, le frazioni fini influenzano negativamente la selettività del processo e le efficienze di rimozione, a causa di una bassa probabilità di attacco bolla - particella (Miettinen, 2010), di un aumento del fenomeno di trascinamento di materiale idrofilico che si concentrerà nello strato schiumoso (Trahar, 1981) e di un elevato consumo di reagenti per via della maggiore superficie specifica (Chipfunhu et al., 2011).

Oltre al fattore dimensionale, Vanthuyne et al. (2003) identificano altre tre cause fondamentali: la distribuzione in diverse fasi geochimiche dei metalli (presenti talvolta sia come solfuri sia come ossidati), il loro frazionamento su un ampio range dimensionale di particelle e l'elevato contenuto di sostanza organica. Quest'ultima, adsorbendosi sulle superfici del minerale, inibisce l'azione di specifici collettori, quali xanthati (per i solfuri) e ammine (per gli ossidati).

Diventa dunque fondamentale determinare la ripartizione dei metalli nella matrice. A tal proposito, l'estrazione sequenziale consente di individuare le associazioni metalli pesanti - fasi geochimiche del sedimento e, di conseguenza, consente di valutarne la mobilità e, dunque, la possibilità di rimozione. I metalli presenti in forma ionica sono rimovibili mediante estrazione chimica, quelli presenti in "particulate forms" sono invece più facilmente estraibili mediante metodi di separazione fisica. Le due tipologie di trattamento possono essere applicate in serie, a seconda della ripartizione del metallo stesso (Dermont et al., 2008) e degli obiettivi della bonifica.

L'applicazione della flottazione è giustificata dal fatto che spesso i metalli sono presenti nei sedimenti come solfuri, difficilmente estraibili mediante lisciviazione acida, ma facilmente flottabili grazie alla loro naturale idrofobicità (Cauwemberg et al., 1998-b). Tuttavia, a causa della contemporanea presenza di uno stesso metallo in varie forme (solfuri, ossidati, carbonati), spesso il processo può richiedere fasi di pretrattamento, che rendano possibile il trasferimento dei metalli in un'unica forma facilmente flottabile, ad esempio mediante solforazione (Vanthuyne et al., 2003).

Studi di laboratorio condotti su materiali dragati, hanno mostrato come, mediante flottazione, è possibile ottenere efficienze di rimozione fino all'80% per zinco, piombo, rame e cadmio, che

venivano concentrati in un volume pari al 30% della quantità totale di materiale trattato (Cauwemberg et al., 1998-a). I dati mostrano come i valori di recupero, di tutti i metalli presenti, aumenti all'aumentare del pH, fino a pH 12, ma una maggiore selettività era ottenuta per un campo di pH compreso tra 8 e 9, che garantiva una minore ossidazione della superficie delle particelle di solfuro. I risultati soddisfacenti del loro lavoro sono attribuiti alla naturale flottabilità dei metalli solfuri e all'utilizzo del kerosene (0.5 ml dosaggio ottimale) come collettore delle particelle di solfuro rivestite da materia organica.

Sedimenti marini contaminati da Cu e IPA, furono trattati da Veetil et al. 2014-b, attraverso differenti tecniche di separazione fisica, specifiche per ogni range dimensionale di particelle. Condotta in 3 stage consecutivi, la flottazione si rivelò essere il processo adatto per rimuovere simultaneamente i due contaminati dalla frazione <250 µm, utilizzando 1.2 g/kg di amyl xanthato di potassio e 0.24 g/kg di MIBC (methyl isobutyl carbinol), con valori di recupero del 70% di Cu e dell'83% di IPA, i quali si traducevano in abbattimenti delle concentrazioni rispettivamente di circa 3 e 5 volte. Alla fine del processo la massa di sedimenti riutilizzabili arrivava ad essere pari anche al 70%.

La flottazione di sedimenti fluviali contaminati da metalli è stata studiata da Rahman et al. (1999) quali trovarono le migliori condizioni di flottabilità a pH 5 combinando l'effetto di diesel petrol e KEX (potassio ethyl xanthato), usati come collettori, ottenendo un'efficienza di rimozione dello zinco pari all'88% e abbattendo la concentrazione da 2762 mg/kg a 532 mg/kg, con una resa in massa di sabbia riutilizzabile pari al 62%.

7.4 L'area di Portovesme

Nel caso Portovesme (che per la sua particolarità fa parte dei Siti di Interesse Nazionale), i sedimenti contaminati rappresentano la copertura di circa 0,500 Mm³ di materiale che deve essere dragato per aumentare la profondità del fondale, dagli attuali 3.50 m a 11.50 m. Gli elementi determinanti nella scelta del metodo da adottare nelle procedure di bonifica sono rappresentati, non soltanto dagli usi a cui i prodotti del processo possono essere destinati, ma anche dalle modalità di smaltimento (discarica di pericolosi o non) dei fanghi che ne derivano. La cui produzione è inevitabile, qualunque sia il processo di trattamento scelto, con entità e qualità variabili e derivanti dalla tecnologia utilizzata e dalle sue modalità di applicazione.

La sperimentazione è finalizzata a dimostrare l'applicabilità della flottazione, e gli effetti della regolazione di alcuni parametri, in riferimento al classico circuito di flottazione dello zinco presente sotto forma di solfuro (frazione prevalente) e di ossidato (frazione minore). Le regolazioni esaminate

sono i dosaggi di schiumatore e collettore (sezioni solfuri e ossidati), la presenza di tagli granulometrici (in alternativa o in combinazione alle singole fasi di flottazione).

Gli analiti su cui si sono sviluppate le ipotesi di trattamento sono stati Zn, Pb, Cd e Hg, le cui concentrazioni hanno superato, nel Piano di Caratterizzazione, i limiti imposti (normativa italiana) nelle aree destinate a usi industriali riportati in Tabella 7.1.

Tabella 7.1 – Concentrazioni soglia di contaminazione per Zn, Pb, Cd, Hg in funzione della tipologia di suolo, in accordo con la normativa italiana.

Tipologia suolo	Concentrazione soglia di contaminazione CSC (mg/kg)			
	Zn	Pb	Cd	Hg
A: verde pubblico, privato e residenziale	150	100	2	1
B: commerciale e industriale	1500	1000	15	5

7.4.1 Campionamenti

La variabilità delle condizioni di inquinamento è stata studiata attraverso 48 sondaggi di 1 m di profondità, equamente distanziati su un'area di circa 30.000 m² e distribuiti in tre unità o celle chiamate BE4, BE5 e BE6 (cioè, 16 sondaggi per cella). Il solido secco totale campionato era di circa 300 kg. Escludendo la metà della carota, conservata per eventuali controlli successivi, i sedimenti raccolti sono stati distinti in base alla profondità per formare sette campioni utilizzati per le prove sperimentali.

La tabella 7.2 indica la suddivisione stratigrafica adottata per accertare eventuali differenze di concentrazione di inquinanti tra i primi decimetri e la parte sottostante dello strato di sedimento campionato. La carota della cella BE4 è stata suddivisa in tre parti, come suggerito dai risultati di una precedente campagna di indagine preliminare (piano di caratterizzazione), mentre le carote delle celle BE5 e BE6 in due parti.

Tabella 7.2 – Suddivisione stratigrafica e codice identificativo dei campioni.

Profondità	Cella		
	BE4	BE5	BE6
0.0 – 0.2 m	BE4_0.0–0.2	BE5_0.0–0.2	BE6_0.0–0.2
0.2 – 0.5 m	BE4_0.2–0.5	BE5_0.2–1.0	BE6_0.2–1.0
0.5 – 1.0 m	BE4_0.5–1.0		

7.4.2 Caratterizzazioni

7.4.2.1 Procedure di laboratorio

Una caratterizzazione dimensionale, mineralogica, chimica e di lisciviazione dei materiali ha preceduto le prove sperimentali. L'analisi elementare è stata effettuata su ognuno dei sette campioni, mentre gli elementi maggiori sono stati determinati su un campione composito, denominato BE4_BE5_BE6; le prove di estrazione sequenziale sono state eseguite su due campioni dello strato 0.0-0.2 m appartenenti alle celle BE4 e BE6, che sono risultate essere le più inquinate. In questo modo è stato possibile evidenziare eventuali differenze tra le celle e tra gli strati della stessa cella e le diverse caratteristiche di lisciviazione dei componenti mineralogici di cui sono composti i sedimenti.

7.4.2.2 Analisi granulometrica

Per i campioni prelevati nelle varie celle, le curve di figura 7.1 riportano le distribuzioni cumulative granulometriche.

Si osserva una progressiva riduzione delle frazioni fini sia dalla cella BE4 a BE6 che dalla fascia superficiale a quella sottostante; le differenze dimensionali più rilevanti sono quelle tra la cella BE4 e le altre due.

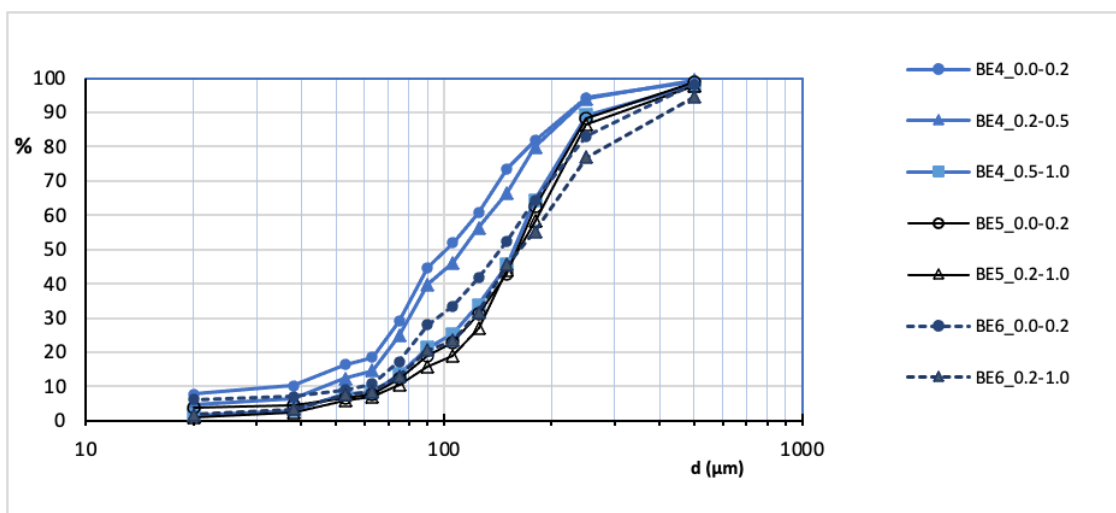


Figura 7.1 – Distribuzioni granulometriche dei sette campioni.

7.4.2.3 Analisi mineralogica

I sedimenti, classificati come sabbia limosa con una componente bioclastica, appaiono non consolidati, moderatamente ordinati, con grana medio-fine e colore grigio-marrone.

I costituenti inorganici includono principalmente aragonite, calcite, quarzo, albite, ortoclasio, fillosilicati e gibbsite. Sono presenti anche solfuri di Zn e Fe (principalmente sfalerite e pirite) e ossidi/idrossidi di Fe. La tabella 7.3 riassume la caratterizzazione delle diverse classi granulometriche.

Per meglio evidenziare la presenza degli analiti contaminanti, considerando la loro bassa concentrazione nel campione, è stata effettuata un'analisi di diffrazione dei raggi X (XRD) sul prodotto flottato della sezione solfuri ottenuto da BE4_BE5_BE6 (applicando il processo di trattamento descritto di seguito). La figura 7.2 mostra il risultato: oltre alla presenza di calcite, sono rilevabili i picchi dei solfuri di Fe, Zn e Hg.

Tabella 7.3 – Composizione mineralogica dei sedimenti campionati.

Tipo di suolo	Classe granulometrica corrispondente	Principale fase mineralogica
Ghiaia	$d > 2 \text{ mm}$	Carbonati
Sabbia	$2 \text{ mm} > d > 0.063 \text{ mm}$	Quarzo 65%, Calcite 22%
Limo - Argilla	$d < 0.063 \text{ mm}$	Solfuri e idrossidi di Fe, Alluminosilicati

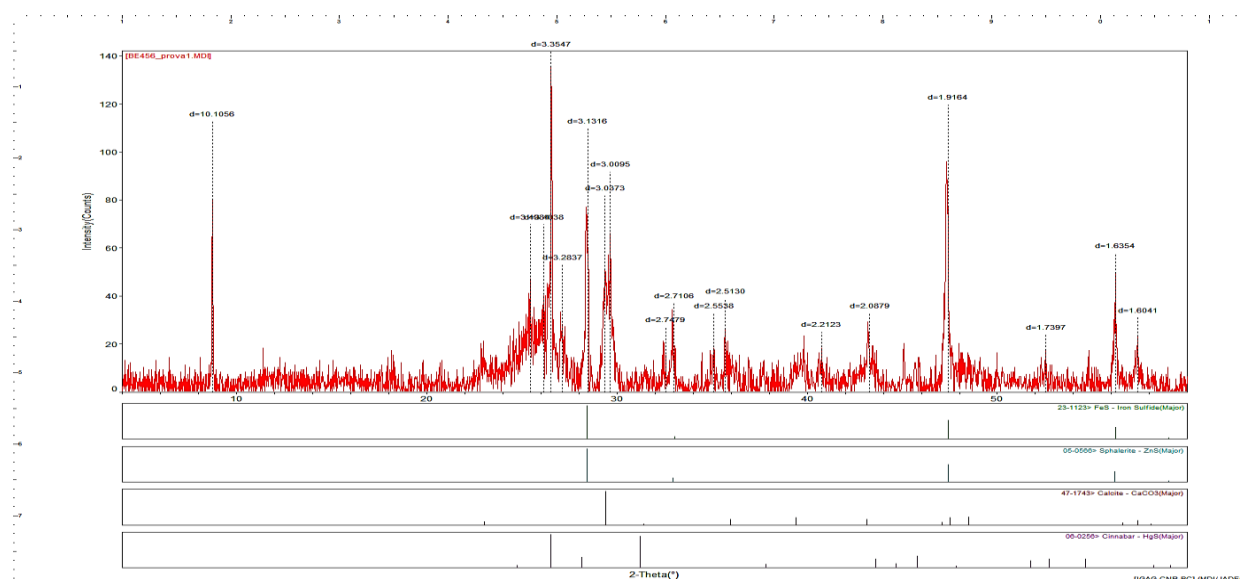


Figura 7.2 - BE4_BE5_BE6: XRD sul prodotto flottato della sezione solfuri.

7.4.2.4 Analisi chimiche

Una porzione del campione composito rappresentativo delle tre celle (40% BE4, 20% BE5, e 40% BE6 in peso) del peso di 0,1 g è stato mescolato con 1 g di metaborato di litio all'interno di un crogiolo di platino e riscaldato in una muffola ad una temperatura di 950 °C, fino a completa fusione. Il campione è stato poi raffreddato a temperatura ambiente e posto in un becher contenente 5 ml di HNO₃ (acido nitrico) e 70 ml di acqua distillata (Boar e Ingram, 1970). La miscela è stata agitata, con un'ancora magnetica, fino alla completa solubilizzazione della perla di fusione. La soluzione è stata portata a un volume finale di 200 ml attraverso un pallone calibrato.

Gli elementi principali sono stati determinati con lo spettrometro al plasma Perkin Elmer Optima 7000 DV ICP-OES, esprimendo i risultati come percentuale della massa del campione. La perdita alla combustione (LOI) è stata valutata attraverso la riduzione di massa di 1 g di campione, posto in muffola ad una temperatura di 550 °C per 1 ora (European Committee for Standardization, 2021).

Per la digestione acida, è stato seguito il metodo USEPA 3052, che prevede la mineralizzazione a microonde (USEPA, 1996). 0,25 g di campione macinato a -75 µm e una miscela di acidi composta da 9 ml di 65% HNO₃ e 3 ml di 40% HF (acido fluoridrico) sono stati introdotti in recipienti di teflon. I recipienti sono stati chiusi ermeticamente e posizionati all'interno del forno a microonde Milestone Start D Digestion System, impostato a 1000 W, che raggiunge una temperatura di 180 °C in 5 minuti e la mantiene costante per 9,5 minuti.

Alla fine del processo, i campioni sono stati raffreddati in acqua per 2 ore, poi riscaldati su una piastra ad una temperatura di 150 °C, fino a quasi asciutta. Il residuo è stato ripreso con acqua distillata e 1 ml di HNO₃, riscaldato ulteriormente per 20 minuti e trasferito in un matraccio tarato da 100 ml dopo la filtrazione. Al volume finale sono stati aggiunti 0,5 ml di KMnO₄ (permanganato di potassio) al 5% e alcune gocce di cloridrato di idrossilammina (120 g/l). L'ambiente acido e il KMnO₄ riducono l'adsorbimento, e l'idrossilammina impedisce la formazione del precipitato MnO₂ che adsorbe l'Hg. La soluzione, in contenitori di plastica, è stata conservata in frigorifero ad una temperatura di 4 °C.

Le misure analitiche strumentali per le determinazioni dei metalli pesanti considerati (Ni, Cu, Cr totale, As, Zn, Pb, V e Cd) sono state effettuate in fase liquida mediante ICP-OES. Le concentrazioni di Hg sono state misurate con lo spettrometro Perkin Elmer FIMS 100, basato sulla spettroscopia di assorbimento atomico a vapore freddo (CV-AAS).

La tabella 7.4 mostra i valori dei detection limits (DL) degli analiti di interesse consentiti dall'ICP-OES per le lunghezze d'onda considerate.

Tabella 7.4 – Detection limit dei principali analiti considerati.

Analita	Lunghezza d'onda (nm)	Detection Limit (µg/l)
Hg	253.652	40
Pb	220.353	20
Cd	228.802	2
Zn	334.501	5

Le Tabelle 7.5 e 7.6 riportano i risultati delle determinazioni analitiche, rispettivamente per gli elementi maggiori e gli elementi in tracce.

Tabella 7.5 – Elementi maggiori (come ossidi) nel campione BE4_BE5_BE6

Oxide	Weight %
Al ₂ O ₃	17.2
Fe ₂ O ₃	3.3
MnO	0.0
MgO	1.9
CaO	11.2
K ₂ O	2.0
Na ₂ O	1.1
TiO ₂	0.3
P ₂ O ₅	0.1
SiO ₂	48.6
LOI	13.0
TOTAL	98.7

Tabella 7.6 – Concentrazioni (mg/kg) dei contaminanti presenti nei campioni differenziati per cella e per strato.

	Ni	Cu	Cr (tot)	As	Zn	Pb	Cd	V	Hg
BE4_0.0-0.2	33	50	86	5	3326	799	21	70	19.0
BE4_0.2-0.5	50	62	87	5	3288	850	24	78	18.4
BE4_0.5-1.0	30	43	143	5	3163	1364	29	59	19.9
BE5_0.0-0.2	18	23	105	5	1441	396	10	39	8.6
BE5_0.2-1.0	22	25	103	< 5	1875	690	15	39	12.7
BE6_0.0-0.2	42	53	123	5	3461	833	26	68	20.9
BE6_0.2-1.0	36	53	122.5	< 5	4407	1687	37	67	24.6
CSC (A)	120	120	150	20	150	100	2	90	1
CSC (B)	500	600	800	50	1500	1000	15	250	5

Gli analiti riportati nella Tabella 7.6 sono quelli considerati come base del piano di caratterizzazione; Zn, Pb, Cd e Hg sono quelli che hanno superato i CSC (B). Essi sono gli analiti significativi per valutare l'entità e le differenze di contaminazione e saranno quelli considerati nelle successive prove di trattamento; gli altri hanno valori non molto diversi, e le loro concentrazioni sono al di sotto delle CSC (B).

Le Figure 7.3 e 7.4 confrontano i dati di concentrazione normalizzati alle rispettive CSC (B). La Figura 7.3 riporta i valori medi ponderati in base alla lunghezza per ciascuno dei quattro analiti nelle tre celle. Nella Figura 7.4, l'asse delle ascisse interseca quello delle ordinate al valore unitario di C/CSC (B) per evidenziare il superamento delle concentrazioni ammissibili.

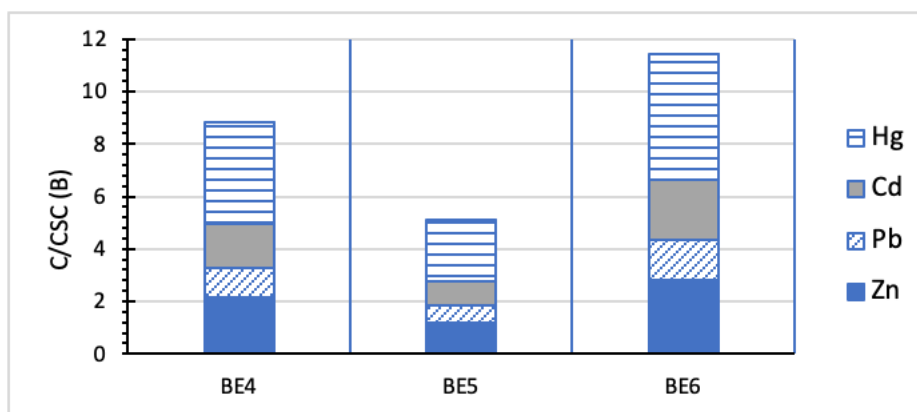


Figura 7.3 – Concentrazioni normalizzate per Hg, Cd, Pb e Zn nelle tre celle.

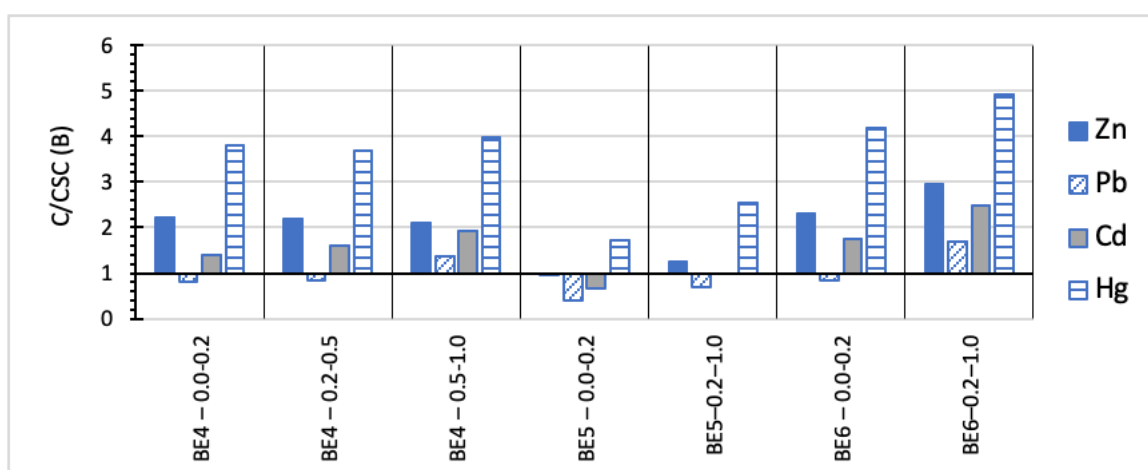


Figura 7.4 – Concentrazioni normalizzate dei quattro analiti, per i sette campioni.

L'Hg è sempre l'analita che registra il più alto rapporto C/CSC (B). I dati mostrano che, all'interno di ogni cella, non ci sono variazioni significative tra il primo strato di 0.0-0.2 m e i successivi; inoltre, nel primo strato (0.0-0.2 m), il Pb è inferiore alla CSC (B) in tutte le celle. BE5 è la cella meno inquinata; il secondo strato di BE6 è il più inquinato. Le concentrazioni di Zn, Pb e Cd sono inferiori alla loro CSC(B) nella cella BE5 (strato 0.0-0.2 m).

Come mostra la figura 7.4, tuttavia, ci sono alcune somiglianze tra gli strati di diverse celle e differenze stratigrafiche all'interno della stessa cella.

Cinque campioni, per approfondire questi aspetti, sono stati aggiunti ai sette descritti sopra:

- dalla cella BE4, due campioni dallo strato superiore (denominati BE4_0.0-0.2b e BE4_0.0-0.2c, oltre al precedente, rinominato BE4_0.0-0.2a) e un campione composito costituito dalla media pesata dei tre strati (BE4_comp);

- da ciascuna delle celle BE5 e BE6: un campione del secondo strato (denominato BE5_0.2-1.0b e BE6_0.2-1.0b, in aggiunta ai due precedenti, rinominati rispettivamente BE5_0.2-1.0a e BE6_0.2-1.0a).

I dati ottenuti dalle analisi dei cinque campioni, oltre ai sette precedenti, hanno costituito una matrice di 48 dati (4 analiti x 12 campioni), utilizzata per la cluster analysis gerarchica applicata ai campioni differenziati per cellula e strato.

7.4.2.5 Analisi chimiche differenziate per classi granulometriche

La Tabella 7.7 riporta i risultati (pesi e concentrazioni) dell'analisi per classi dimensionali di particelle eseguita su un campione prelevato dallo strato superiore della cella BE4, rappresentativo di una condizione media.

Per Hg e Zn (gli analiti con le maggiori concentrazioni normalizzate), la Figura 7.5 mostra le proporzioni delle unità metalliche presenti nelle diverse classi dimensionali delle particelle. La distribuzione delle unità metalliche nelle classi di dimensioni delle particelle è simile per i due analiti, con un valore più alto nell'intervallo $-125 \mu\text{m} +20 \mu\text{m}$, suggerendo la possibilità di rimuovere entrambi e contemporaneamente per flottazione.

Tabella 7.7 – Distribuzione di Zn, Pb, Cd e Hg nelle classi granulometriche.

Classe granulometrica (mm)	Peso (g)	Concentrazione (mg/kg)			
		Zn	Pb	Cd	Hg
+0.250	58.59	734	519	6.2	2.3
-0.250 +0.180	126.10	2273	819	14.7	7.6
-0.180 +0.125	216.63	2194	663	11.4	8.4
-0.125 +0.075	323.45	2840	751	20.7	17.9
-0.075 +0.020	217.55	6309	1012	56.0	27.9
-0.020	78.13	9351	2168	80.3	54.0
Alimentazione	1020.45	3750	892	29.0	18.6
CSC (A)		150	100	2	1
CSC (B)		1500	1000	15	5

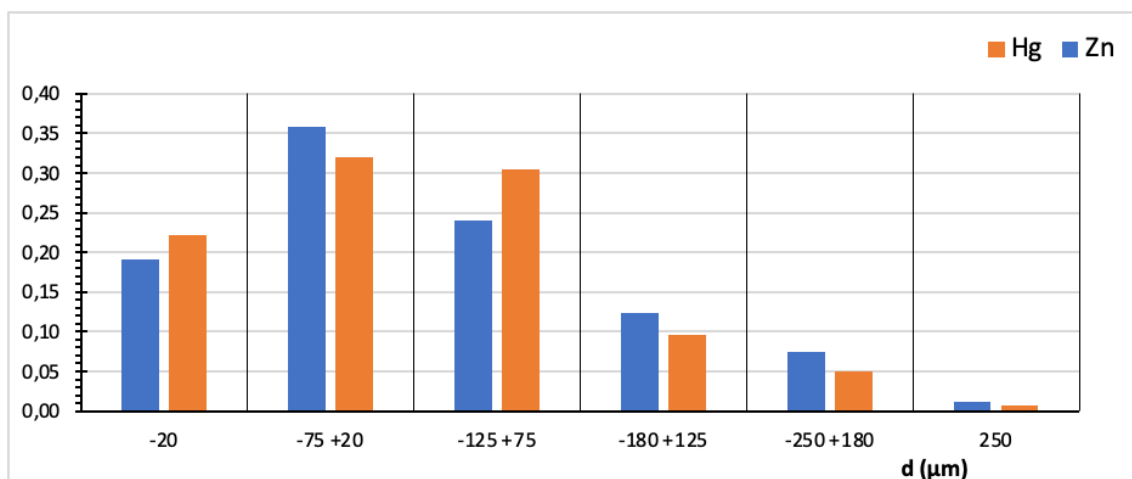


Figura 7.5 – Distribuzione delle unità metalliche di Hg e Zn nelle classi granulometriche.

Il piano sperimentale proposto nel prosieguo del lavoro prevede, oltre alla flottazione, l'utilizzo di tagli granulometrici opportunamente inseriti all'interno dello schema di processo. I dati riportati in tabella 7.7 mostrano che il taglio a 0.250 mm prima delle flottazioni permette di evitare la comminazione (riducendo i costi di trattamento); inoltre, permette di separare una frazione di materiale che ha già concentrazioni inferiori alle CSC (B) per tutti e quattro gli analiti considerati.

Le concentrazioni di metalli più elevate si trovano nella classe sotto i 20 μm. La letteratura scientifica giustifica la slimatura effettuata prima della flottazione con ammine dei minerali ossidati di Zn (Ejtemaei et al., 2014; Peres et al., 1994): questo permette di rimuovere una frazione altamente contaminata e difficile da far galleggiare, migliorando le efficienze di rimozione.

7.4.2.6 Estrazione sequenziale

Due campioni appartenenti al primo strato superficiale di 20 cm delle celle BE4 e BE6 sono stati sottoposti a test di speciazione.

I test sono stati effettuati secondo il metodo BCR (Bureau Community of Reference) modificato (Sahuquillo et al., 2003; Nemati et al., 2011). I due istogrammi della figura 7.6 presentano i risultati in forma normalizzata. Gli analiti considerati sono quelli i cui valori di concentrazione superano le rispettive CSC (B). Per quanto riguarda la loro lisciviabilità, sono possibili le seguenti deduzioni:

- facilmente lisciviabili: Pb e Zn,
- mediamente lisciviabile: Cd,
- difficilmente lisciviabile: Hg.

Nel caso dell'Hg, la capacità di rimozione è stata di circa il 10% nel campione BE4 e del 18% nel campione BE6, cioè insufficiente per considerare il classico processo di Soil Washing applicabile, nel caso in esame, ai fini della decontaminazione.

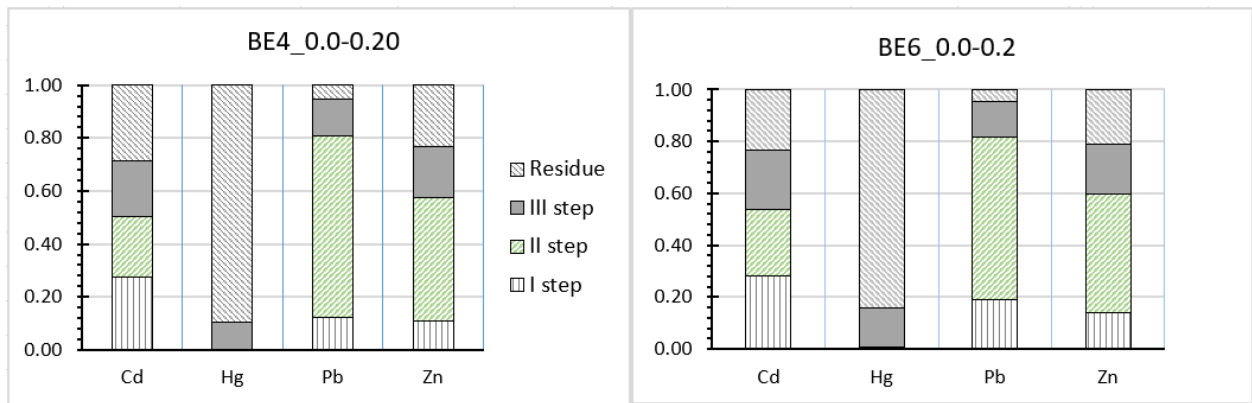


Figura 7.6 – Ripartizione di Cd, Hg, Pb e Zn nei campioni BE4_0.0-0.20 e BE6_0.0-0.02.

7.4.2.7 Analisi statistica

Il confronto tra due campioni si basa sulla distanza euclidea quadrata $d^2(x, y)$, definita dall'Equazione 7.1:

$$d^2(x, y) = \sum_{i=1}^p (x_i - y_i)^2 \quad (7.1)$$

Nel caso in questione, $p = 4$ è il numero di analiti considerati; x_i e y_i sono i valori standardizzati delle concentrazioni dell'analita i -esimo nei due campioni confrontati.

I metodi di clustering gerarchico agglomerativo iniziano mettendo ogni osservazione (cioè ogni campione) in un cluster separato e poi unendo i cluster a due a due fino a quando il loro numero si riduce all'obiettivo desiderato. In ogni fase, i cluster uniti sono la coppia che sono più vicini tra loro. La distanza tra i cluster è la distanza tra i centroidi dei due cluster.

La Figura 7.7 mostra la matrice dei dati, il dendrogramma corrispondente a tre cluster e la rappresentazione grafica delle differenze stratigrafiche indicate da diverse tonalità di grigio. La figura 7.8 rappresenta l'istogramma dei centroidi, espressi come concentrazioni normalizzate alle CSC (B).

L'analisi ha evidenziato due caratteristiche principali: l'omogeneità complessiva dei dati, racchiusi in una stretta distanza euclidea al quadrato ($d^2 < 3.0$), e la capacità di distinguere tre cluster, come segue:

- cluster I: raggruppa tutti i campioni appartenenti alla cella BE4, senza distinzione stratigrafica, e il campione di superficie (0.0-0.2 m) della cella BE6 (evidenziato da una freccia blu sul lato sinistro del dendrogramma),
- cluster II: vi appartengono i tre campioni di BE5, senza distinzioni stratigrafiche,
- cluster III: comprende i due campioni dello strato 0.2-1.0 m della cella BE6.

All'interno del cluster I, la concentrazione di Pb è più alta nello strato 0.5 – 1.0 m.

In termini di variabilità, i risultati ottenuti mostrano che: all'interno delle celle BE4 e BE5, non c'è una differenza stratigrafica significativa; quindi, per queste due celle, le prove di trattamento possono essere effettuate senza distinzione di profondità; all'interno della cella BE6, invece, c'è una differenza significativa tra i due strati, e la superficie, meno inquinata, è statisticamente simile alla cella BE4; tuttavia, la parte sottostante (0.2-1.0 m) della stessa cella BE6 rappresenta la porzione più inquinata dell'intero volume di sedimento analizzato.

N.	ID	Zn	Pb	Cd	Hg
1	BE4_0.0-0.2a	3326	799	21.3	19.0
2	BE4_0.0-0.2b	4176	883	28.7	11.6
3	BE4_0.0-0.2c	3488	930	23.8	12.4
4	BE4_0.2-0.5	3288	850	23.8	18.4
5	BE4_0.5-1.0	3163	1364	28.8	19.9
6	BE4_comp	3361	1206	28.7	14.8
7	BE5_0.0-0.2	1441	396	10.0	8.6
8	BE5_0.2-1.0a	1875	690	14.8	12.7
9	BE5_0.2-1.0b	662	228	5.2	6.5
10	BE6_0.0-0.2	3461	833	26.2	20.9
11	BE6_0.2-1.0a	4407	1687	37.0	24.6
12	BE6_0.2-1.0b	4393	1712	40.6	17.5

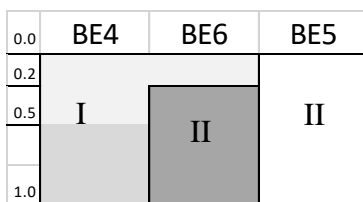
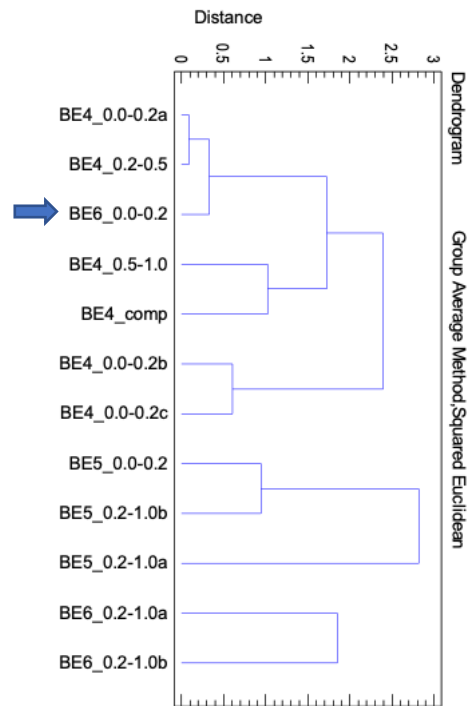


Figura 7.7 – Matrice dei dati (concentrazioni in mg/kg), e dendrogramma delle differenziazioni stratigrafiche.

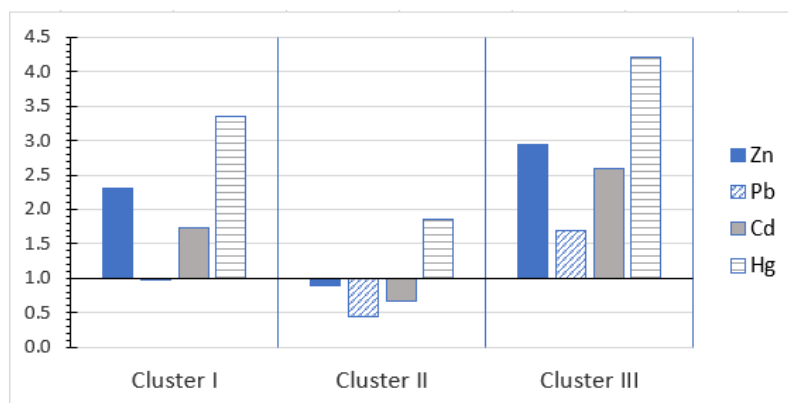


Figura 7.8 – Istogramma dei centroidi normalizzati alle CSC (B).

7.5 Prove di flottazione

7.5.1 Materiali e metodi

Per le prove di flottazione, è stata utilizzata una macchina da laboratorio Denver con una cella da 1,5 dm³, alimentata con circa 400 g di solido e una velocità del rotore di 1500 rpm. Le prove sono state condotte a pH 7 (pH naturale dello slurry) nella flottazione della frazione idrofoba e nella flottazione con xantato, e a pH 11 (aggiungendo solfuro di sodio) nella flottazione con ammina. La tabella 7.8 indica i tempi di condizionamento e di flottazione.

Alla fine dell'esperimento, i prodotti in uscita sono stati deumidificati nel forno ad una temperatura di 30 °C (per evitare la possibile volatilizzazione di Hg) e poi pesati (precisione 0,01 g).

Tabella 7.8 – Tempi di condizionamento e di flottazione.

Stage di flottazione	Tempo (min)	
	Condizionamento	Flottazione
Frazione idrofobica	---	30
Xantati	1	25
Ammine	1	15

7.5.2 Piano sperimentale

I risultati delle prove di caratterizzazione evidenziano, da un lato, la scarsa lisciviazione dell'Hg e, dall'altro, la presenza di solfuri misti, notoriamente suscettibili di arricchimento per flottazione, concentrati principalmente sotto i 0.150 mm. Inoltre, il valore dell'indice LOI indica la presenza significativa della sostanza organica, naturalmente idrofoba, presumibilmente concentrata nelle frazioni fini.

Questi risultati portano all'interesse di un processo di trattamento basato sull'applicabilità, in più fasi, della flottazione combinata con adeguati tagli granulometrici. La Tabella 7.9 (in forma di matrice) e la Figura 7.9 mostrano il piano sperimentale che è stato quindi impostato, ispirato al classico circuito di flottazione della sfalerite. Esso consiste nelle seguenti fasi batch, in successione:

- taglio granulometrico (+ 2 mm) per l'esclusione della frazione bioclastica;
- flottazione della componente naturalmente idrofoba;
- taglio 0.250 mm (poco inquinato e scarsamente flottabile), che si ricongiunge al fondo della cella finale;
- flottazione del solfuro di Zn (una sgrossatura e un esaurimento);
- esclusione della frazione -20 µm (ostacola la flottazione della componente ossidata);
- flottazione della frazione ossidata (una sgrossatura e due esaurimenti).

Tabella 7.9 – Piano sperimentale delle cinque prove pilota.

Test ID	Taglio 2 mm	Flottazione carbone				Taglio 20 µm	Taglio 250 µm	Flottazione solfuri				Taglio 20 µm	Taglio 250 µm	Flottazione ossidati				
		Sgrossatura		Esaurimento				Sgrossatura		Esaurimento				Sgrossatura		Esaurimento		
		CR1	CR2	CS1	CS2			SR1	SR2	SS1	SS2			OR1	OR2	OS1	OS2	OS1
BE4_0.0-0.2b																		
BE4_0.0-0.2c																		
BE4_comp																		
BE5_0.2-1.0b																		
BE6_0.2-1.0b																		

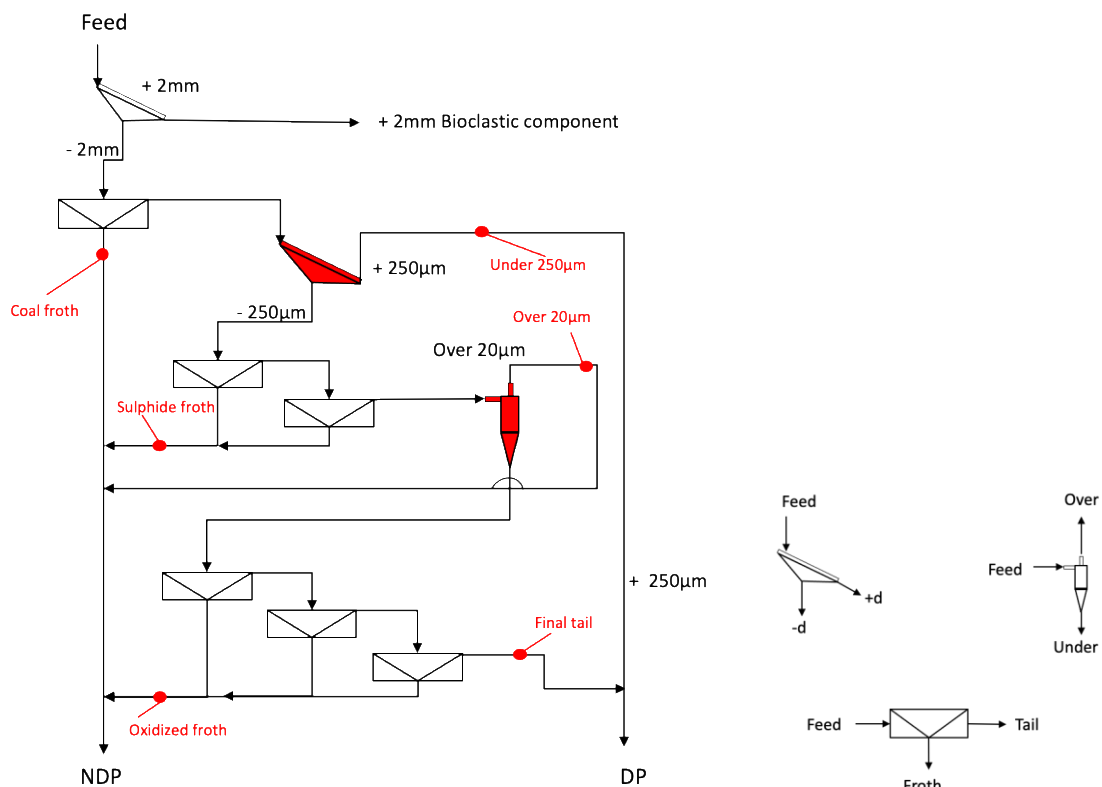


Figura 7.9 – Flowsheet delle prove in batch e punti di campionatura dei prodotti (frecche rosse); sulla destra il significato dei simboli.

Il diagramma in figura 7.9 mostra le fasi che compongono il processo di trattamento; il rosso evidenzia le fasi di vagliatura e ciclonatura, le cui posizioni sono da stabilire in base alle efficienze di rimozione ottenute. Il piano considera la ripetizione del ciclo di trattamento per cinque volte con l'inserimento di alcune varianti per i dosaggi e la posizione dei tagli granulometrici (0.250 mm e -20 µm, effettuati entrambi prima o entrambi dopo la flottazione dei solfuri, oppure +0.250 mm prima e -20 µm dopo la flottazione dei solfuri).

Inoltre, la figura 7.9 mostra i sei punti di campionamento per l'analisi chimica (punti rossi). In base alle concentrazioni, i campioni saranno combinati in due prodotti finali: un prodotto decontaminato (indicato come DP nel seguito) con concentrazioni inferiori al CSC (B), costituito dagli sterili finali e dalla frazione +0.250 mm; un prodotto non decontaminato (NDP), con concentrazioni superiori alle CSC (B), costituito dai materiali flottati derivanti dalle tre fasi di flottazione, e l'over derivante dalla slimatura (-20 µm). Le fasi incluse nel ciclo sperimentale corrispondono alle caselle annerite della tabella 7.9 che indica, con abbreviazioni, i reagenti e i dosaggi utilizzati; la tabella 7.10 ne indica il significato.

Tabella 7.10 – Codici dei dosaggi dei reagenti.

Step	Reagenti	Dosaggio g/t				
		Codice	CR1	CR2	CS1	CS2
Flottazione carbone	Dow froth 1012		50	100	25	50
		Codice	SR1	SR2	SS1	SS2
Flottazione solfuri	Solfato di rame		400	400		
	Na Isopropil xantato		100	200	50	100
	Dow froth 1012		100	100	50	50
Flottazione ossidati		Codice	OR1	OR2	OS1	OS2
	Silicato di sodio		2000	2000		
	Solfuro di sodio		4000	4000	2000	2000
	Ammina		200	300	100	200

È stato utilizzato un campione per cella (aliquota superiore per i campioni delle celle BE4 e BE5 e aliquota inferiore per la cella BE6). Inoltre, il campione rappresentativo della cella BE4 è un campione composito (media pesata dei tre strati). I codici di identificazione ID rispettano l'origine dei campioni.

Come esempio, la prima riga della tabella 7.9 riguarda un campione di sedimenti della cella BE4, appartenente all'aliquota 0.0-0.2 m; su tale campione vengono eseguiti i seguenti passaggi (vedi celle annerite): taglio granulometrico della componente +2 mm, flottazione della componente carboniosa (con dosaggi CR1 per la sgrossatura e CS1 per l'esaurimento), taglio granulometrico della frazione -20 µm e +0.250 mm (poi ricongiunta sul fondo della cella), flottazione dei solfuri (con

dosaggi SR1 per la sgrossatura e SS1 per l' esaurimento), flottazione degli ossidati (con dosaggi OR1 per la sgrossatura, OS1 per i due esaurimenti).

7.5.3 Risultati

La tabella 7.11 contiene i risultati dei cinque test (in termini di concentrazioni e masse). L'efficienza di rimozione dell'elemento i-esimo, RE_i , è calcolata secondo l'Equazione 7.2:

$$RE_i = 1 - \frac{CDP_i \cdot WDP_i}{CF_i \cdot WF_i} = 1 - \frac{MDP_i}{MF_i} \quad (7.2)$$

Il significato dei simboli è il seguente:

CDP_i = concentrazione dell'elemento i-esimo nel DP,

WDP_i = massa dell'i-esimo elemento nel DP,

CF_i = concentrazione dell'elemento i-esimo nell'alimentazione,

WF_i = massa dell'elemento i-esimo nel mangime,

MDP_i = unità metalliche dell'elemento i-esimo nel DP,

MF_i = unità metalliche dell'elemento i-esimo nell'alimentazione.

Inoltre, la tabella 7.11 riporta le proporzioni in peso dei prodotti di flottazione e la distribuzione delle unità metalliche. Y è la resa di massa, e ρ_i è il recupero del metallo dell'elemento i-esimo. $\Sigma \rho_i$ è la somma dei recuperi di metallo dei quattro analiti in un dato prodotto. F è l'alimentazione.

La figura 7.10 riporta i valori delle concentrazioni C (normalizzati al rispetto alle CSC (B)). L'asse delle ascisse interseca quello delle ordinate corrispondenti al valore unitario di $C_i/CSC(B)_i$ per evidenziare il superamento delle concentrazioni ammissibili.

Tabella 7.11 – Risultati dei cinque test eseguiti secondo il flowsheet di figura 7.9.

	Prodotti	Zn	Pb	Cd	Hg	Peso (g)	Y	Y	$\Sigma \rho_i$
BE4_0.0-0.2b (concentrazioni in mg/kg)	Flottato carbone	5459	2001	43	33.2	11.9	0.03		0.24
	+250 μm	734	458	6.00	4.3	16.0	0.04		0.05
	-20 μm	11034	2756	92	38.6	30.7	0.08		0.97
	Flottato solfuri	58788	2306	379	39.7	8.9	0.02		0.76
	Flottato ossidati	10794	1986	52	24.0	13.0	0.03		0.29
	Rifiuto	1767	589	11.90	7.1	308.9	0.79		1.68
	DP	1716	583	11.61	7.0	324.9		0.83	1.73
	NDP	16569	2399	115	34.8	64.5		0.17	2.27
	F	4176	883	28.68	11.6	389.4	1.00	1.00	
	RE_i	0.657	0.450	0.662	0.498				
BE4_0.0-0.2c (concentrazioni in mg/kg)	Flottato carbone	6324	2116	59	45.93	22.21	0.06		0.58
	+250 μm	711	519	6.18	2.25	20.9	0.05		0.06
	Flottato solfuri	32521	2834	223	101.81	15.72	0.04		1.20
	-20 μm	5810	4076	46	24.57	20.19	0.05		0.52
	Flottato ossidati	6750	1216	44	11.52	25.89	0.07		0.40
	Rifiuto	1414	515	8.03	4.86	285.85	0.73		1.23
	DP	1366	515	7.90	4.68	306.75		0.79	1.30
	NDP	11234	2444	82	41	84.01		0.21	2.70
	F	3488	930	23.81	12.41	390.76	1.00	1.00	
	RE_i	0.692	0.565	0.739	0.704				
BE4_comp (concentrazioni in mg/kg)	Flottato carbone	5663	2927	67	79.61	15.31	0.04		0.48
	+250 μm	317	502	3.34	1.18	25.52	0.07		0.05
	Flottato solfuri	32712	5087	288	152.61	17.38	0.04		1.61
	-20 μm	7328	4038	70	31.00	20.87	0.05		0.57
	Flottato ossidati	3491	1927	21	7.37	44.76	0.12		0.47
	Rifiuto	968	495	5.77	3.54	264.81	0.68		0.81
	DP	910	496	5.56	3.33	290.33		0.75	0.86
	NDP	9809	3089	86	49	98.32		0.25	3.14
	F	3162	1152	25.88	14.96	388.65	1.00	1.00	
	RE_i	0.785	0.678	0.840	0.834				
BE5_0.2-1.0b (concentrazioni in mg/kg)	Flottato carbone	1773	851	22	75.10	7.54	0.02		0.42
	Flottato solfuri	10198	1464	88	118.70	10.19	0.03		1.46
	-20 μm	2907	1640	30	27.65	12.7	0.03		0.69
	Flottato ossidati	1908	811	13	3.61	31.77	0.08		0.76
	Rifiuto	143	68	0.59	1.05	334.76	0.84		0.67
	DP	143	68	0.59	1.05	334.76		0.84	0.66
	NDP	3454	1092	30	36	62.2		0.16	3.32
	F	662	228	5.16	6.53	396.96	1.00	1.00	
RE_i	0.818	0.749	0.904	0.865					
BE6_0.2-1.0b (concentrazioni in mg/kg)	Flottato carbone	8416	4841	106	109.66	18.83	0.05		0.65
	+250 μm	371	283	5.18	1.17	80.73	0.21		0.09
	Flottato solfuri	102437	16569	997	208.45	7.82	0.02		1.38
	-20 μm	9738	6735	104	71.79	24.58	0.06		0.80
	Flottato ossidati	4215	2110	31	16.50	37.83	0.10		0.38
	Rifiuto	1523	826	9.06	3.22	223.87	0.57		0.70
	DP	1218	682	8.03	2.68	304.6		0.77	0.79
	NDP	15252	5233	152	68	89.06		0.23	3.21
	F	4393	1712	40.60	17.53	393.66	1.00	1.00	
	RE_i	0.786	0.692	0.847	0.882				

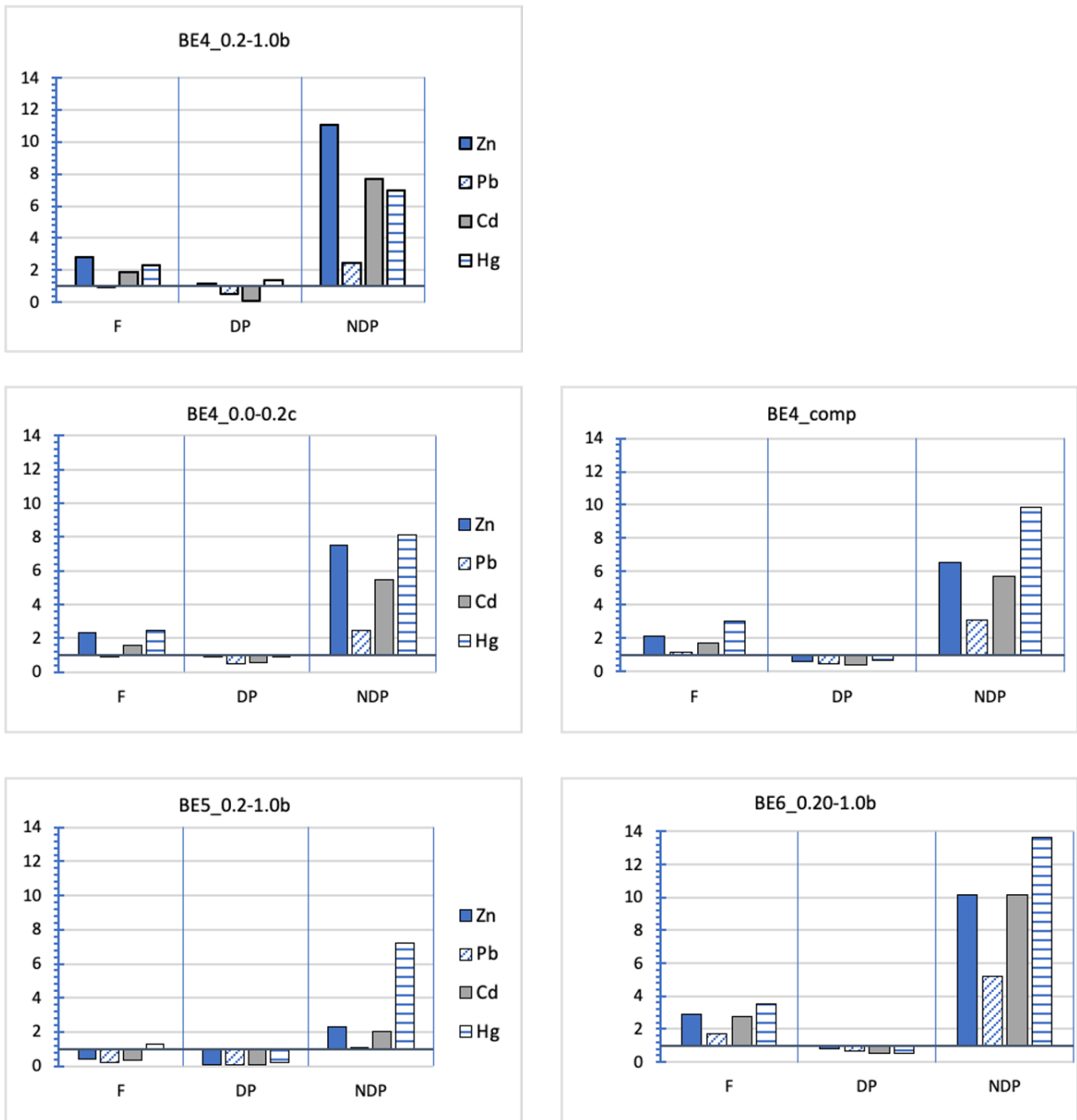


Figura 7.10 – Sintesi dei risultati (intersezione degli assi C/CSC(B) = 1).

La Figura 7.11 mostra le proporzioni in peso dei due prodotti (DP e NDP).

Solo la prova su BE4_0.0-0.2b, eseguita con i tagli granulometrici a $-20\ \mu\text{m}$ e $+250\ \mu\text{m}$ prima della flottazione dei solfuri e con bassi dosaggi di CR1 e CS1, ha dato concentrazioni di Zn e Hg del rifiuto finale superiori alle CSC (B). Nelle altre quattro prove, l'esame dei dati mostra che:

nell'alimentazione del campione BE5_0.2-1.0b, solo Hg ha una concentrazione superiore alla CSC (B),

Il prodotto NDP più inquinato, tra gli altri tre campioni, è BE6_0.2-1.0b le cui concentrazioni superano le CSC (B) di Pb e Hg, rispettivamente, di 5 e quasi 14 volte;

i migliori risultati sono quelli del processo in cui il taglio da +250 μm precede le due flottazioni, e il taglio da -20 μm è prima della flottazione ossidata;

la maggiore capacità di rimozione (per Zn e Hg) è quella eseguita dalla flottazione dei solfuri;

la proporzione in peso dei sedimenti decontaminati ottenuti varia tra il 75% e l'84%;

il prodotto decontaminato è risultato pari al 77% dell'alimentazione nel caso del campione più contaminato, BE6_0.2-1.0b, e con la migliore combinazione delle fasi di processo e di dosaggio di reagenti.

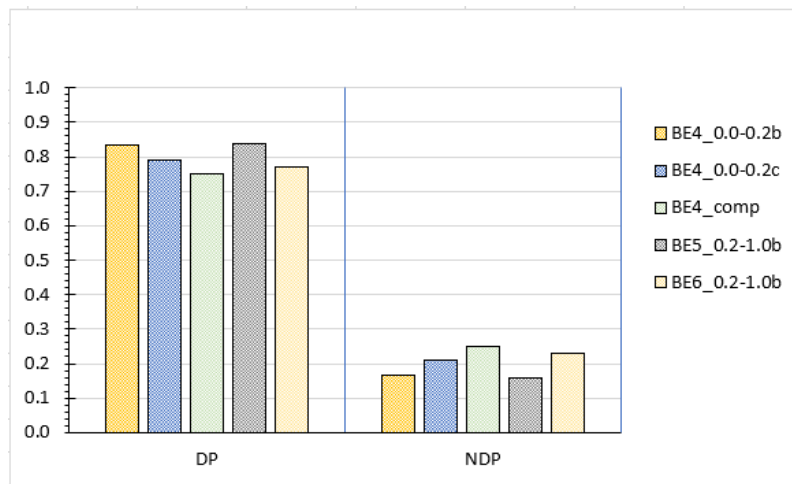


Figura 7.11 – Proportione in peso dei due prodotti (DP e NDP).

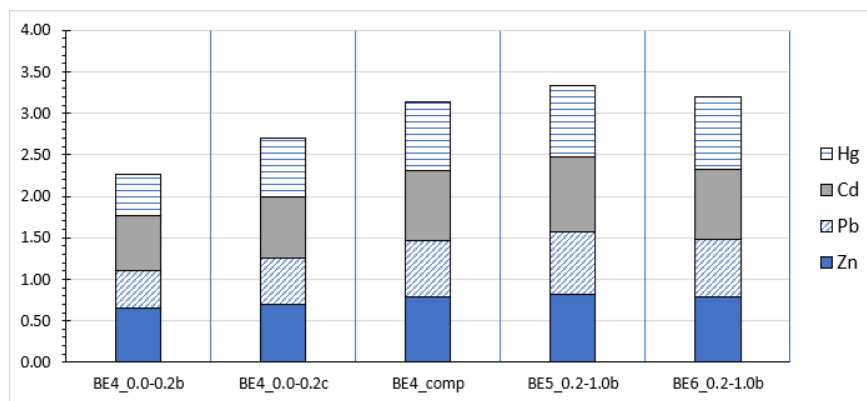


Figura 7.12 – Efficienza di rimozione (DP/F) di Zn, Pb, Cd e Hg per i cinque test pilota.

La Figura 7.12 rappresenta le efficienze di rimozione raggiunte per ogni analita nelle cinque configurazioni di flowsheet testate. Per un dato flowsheet, le efficienze di rimozione dei quattro analiti sono impilate in colonna. Poiché gli analiti considerati sono quattro, l'altezza massima teorica di ogni colonna è pari a 4.

La Figura 7.13 rappresenta le efficienze di rimozione raggiunte in ogni fase del processo di trattamento (cumulativamente per i quattro analiti) nei cinque flowsheet testati. L'altezza totale di una colonna che rappresenta lo stesso foglio di flusso è la stessa nelle Figure 7.12 e 7.13.

BE5_0.2-1.0b e BE6_0.2-1.0b, rispettivamente il campione meno e quello più inquinato, hanno dato i migliori risultati, non influenzati dai diversi valori di inquinamento iniziale. Il leggero

miglioramento ottenuto nel caso di BE5 è attribuibile alla disposizione dei tagli granulometrici di +0.250 mm e -20 μ m, entrambi effettuati prima della flottazione dei minerali ossidati e non prima della flottazione dei minerali solfuri come avvenuto nel BE6_0.2-1.0.

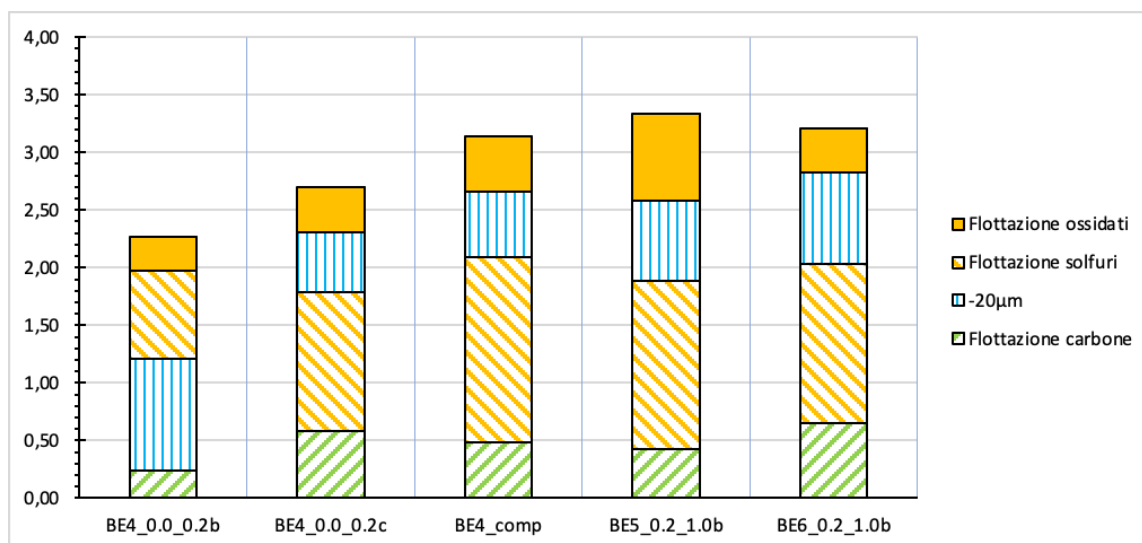


Figura 7.13 – Efficienze di rimozione riferite agli step di processo per i cinque test pilota.

I test hanno permesso di dimostrare l'applicabilità del processo di flottazione per la bonifica dei sedimenti contaminati. Il processo ha permesso di soddisfare le concentrazioni richieste in tutti i flowsheet testati, e di ottenere un prodotto che la legislazione italiana considera decontaminato per i siti industriali e commerciali. L'unica eccezione è costituita dal test BE4_0.0-0.2b, in cui i dosaggi di Dow froth 1012 e di isopropil xantato erano inferiori a quelli delle altre prove. Inoltre, i tagli granulometrici hanno preceduto la flottazione dei solfuri. Nel rifiuto finale, tuttavia, solo le concentrazioni di Hg e Zn superano i limiti delle CSC (B).

La fase del processo che contribuisce maggiormente alla rimozione dei contaminanti è la flottazione dei solfuri seguita dalla slimatura a -20 μ m e, in alcuni casi, dalla flottazione ossidati. Le Figure 7.14 e 7.15 mostrano le concentrazioni dei quattro analiti principali nel prodotto DP, normalizzate rispetto alle CSC (B), rispettivamente con e senza l'esecuzione della flottazione dei minerali ossidati. La Figura 7.14 evidenzia come, ad eccezione del test BE4_0.0-0.2b, l'esecuzione della flottazione ossidati consente di abbattere le concentrazioni al di sotto dei limiti di legge per tutti gli inquinanti d'interesse. Come si osserva dalla Figura 7.15, lo stesso risultato è ottenuto nei test BE4_comp e BE5_0.2-1.0b senza esecuzione della flottazione ossidati, mentre negli altri test le concentrazioni di Hg e Zn risulterebbero ancora superiori. Soprattutto quest'ultimo ha evidenziato una maggiore difficoltà di rimozione con la sola flottazione dei minerali solfuri.

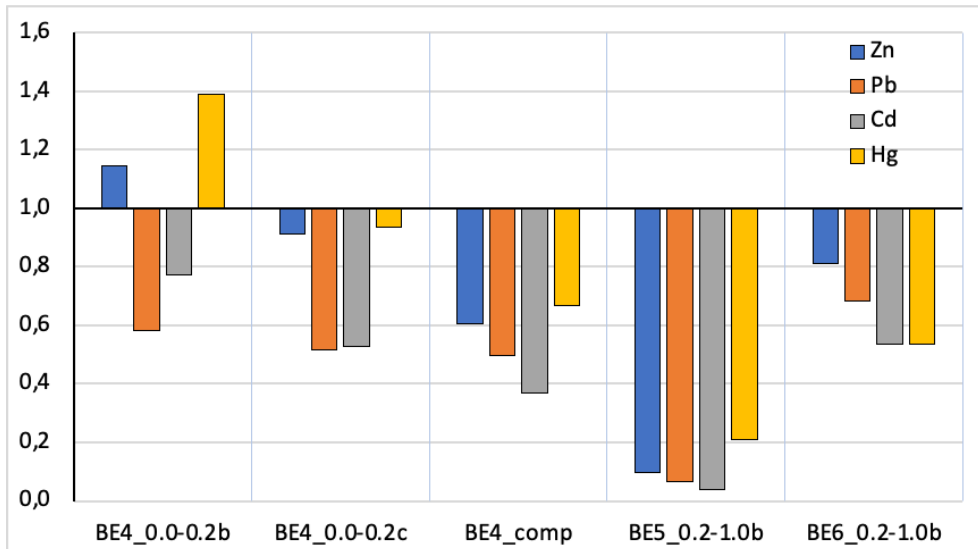


Figura 7.14 – Prodotto decontaminato (DP) ottenuto dopo la flottazione ossidati.

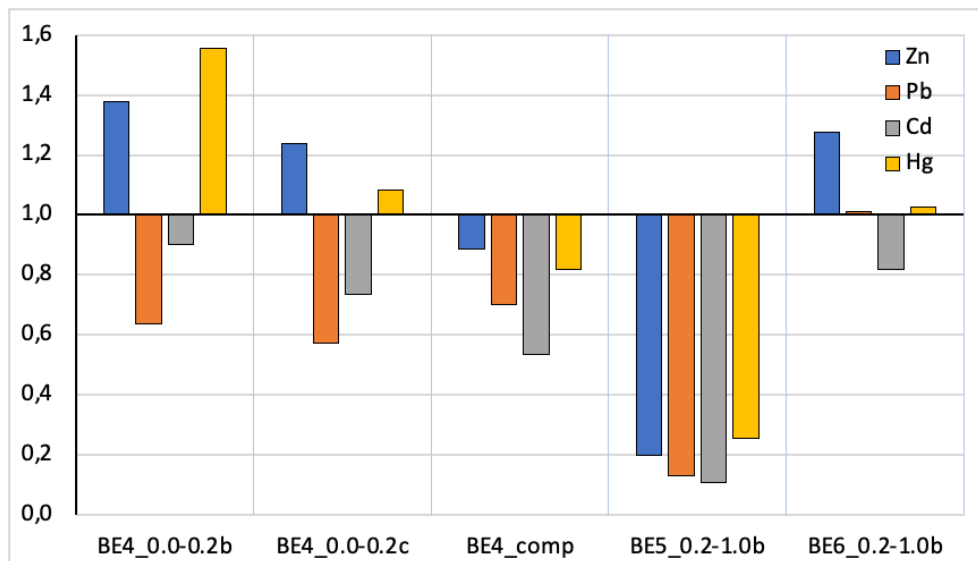


Figura 7.15 – Prodotto decontaminato (DP) ottenuto senza flottazione ossidati.

Il prodotto NDP costituisce un fango la cui destinazione finale è lo smaltimento in apposite discariche con costi variabili in funzione della massa e della classificazione del fango in rifiuto pericoloso e non pericoloso. La Figura 7.16 riporta le concentrazioni degli analiti, normalizzate rispetto alle CSC (B), nel fango indifferenziato prodotto durante tutte le fasi processo. La Figura 7.17 mostra le masse dei fanghi prodotti nei cinque test eseguiti su alimentazioni di circa 400 g, in cui è evidenziata la massa totale di fango (in blu) e la massa di fango in uscita dal circuito di trattamento, costituita dal flottato solfuri (in giallo), dal flottato carbone e dal -20 μ m (in grigio), nell'ipotesi in cui non venga eseguita la flottazione dei minerali ossidati. Dall'osservazione della Figura 7.17 si nota che non eseguendo la flottazione dei minerali ossidati, la quantità di fango prodotta si ridurrebbe anche del 50%, come nel caso di BE4_comp, BE5_0.2-1.0b e BE6_0.2-1.0b, con conseguente contenimento dei costi di smaltimento.

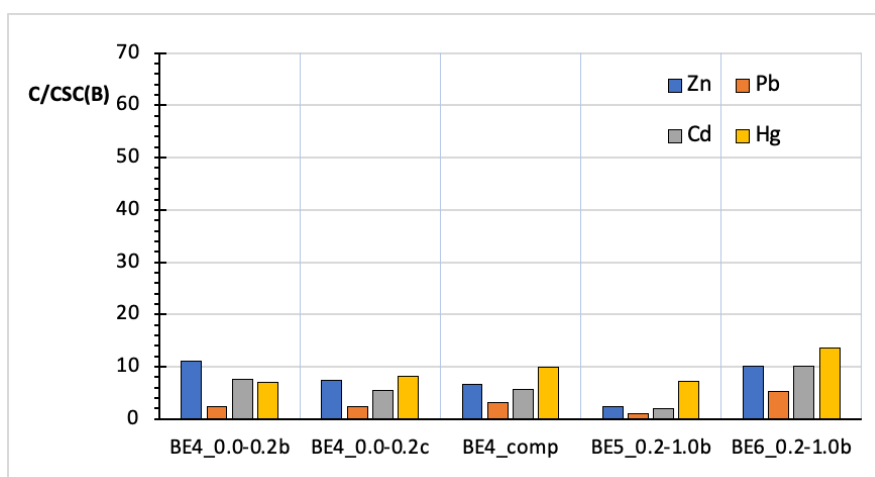


Figura 7.16 – Concentrazioni normalizzate rispetto alle CSC (B) dei quattro analiti nei cinque test per i fanghi prodotti con flottazione ossidati, senza differenziazione.

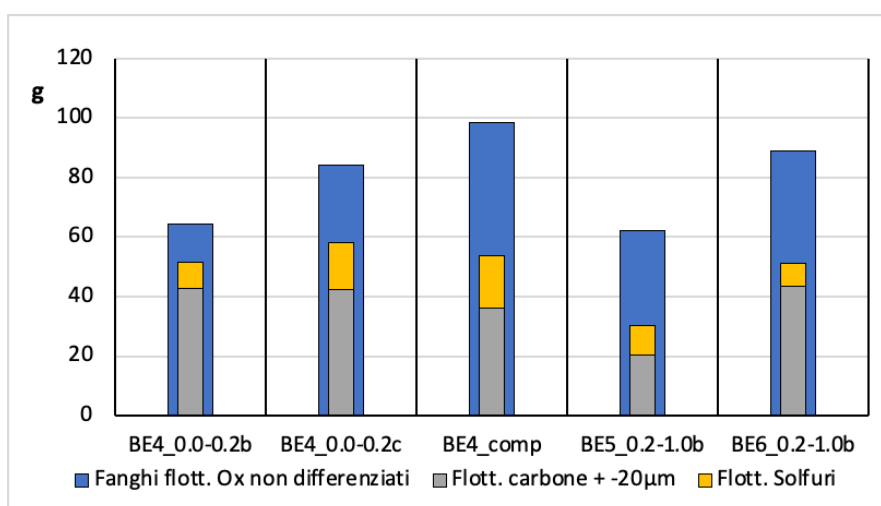


Figura 7.17 – Masse dei fanghi prodotti nei cinque test pilota.

La differenziazione dei fanghi in rifiuto pericoloso e non pericoloso è stata fatta sulla base delle concentrazioni dei prodotti. Si è considerato come rifiuto pericoloso il prodotto derivante dalla flottazione solfuri e come rifiuto non pericoloso il fango che raccoglie i materiali prodotti dalla flottazione carbone, dalla flottazione ossidati e dalla slimatura.

Le Figure 7.18 e 7.19 riportano le concentrazioni degli inquinanti, normalizzate rispetto alle CSC (B), determinate sui fanghi prodotti dal processo per i cinque test, e mettono a confronto i livelli di inquinamento dei fanghi pericolosi e non pericolosi rispettivamente senza e con l'esecuzione della flottazione ossidati.

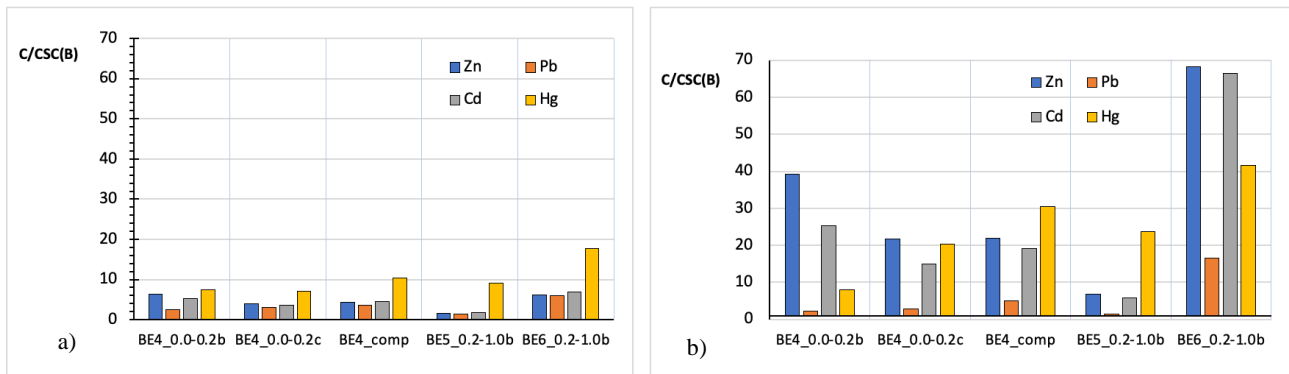


Figura 7.18 – Concentrazioni normalizzate rispetto alle CSC (B) dei quattro analiti nei cinque test per i fanghi non pericolosi a) e pericolosi b), prodotti senza flottazione ossidati.

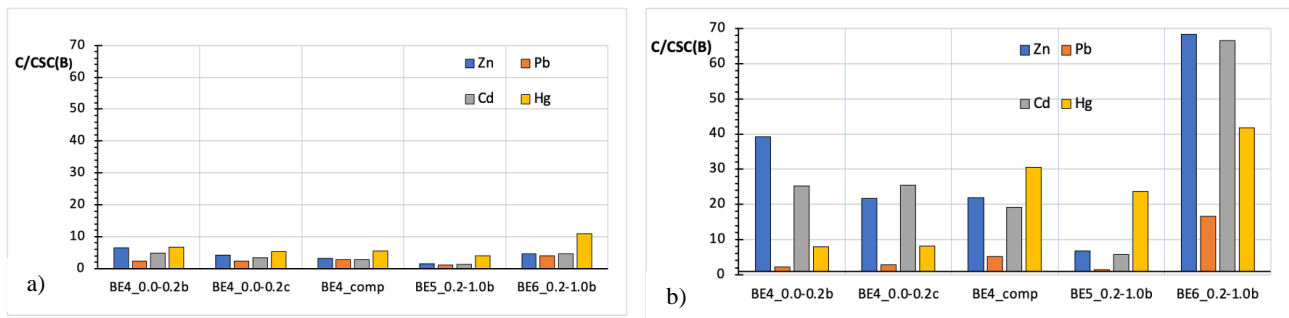


Figura 7.19 – Concentrazioni normalizzate rispetto alle CSC (B) dei quattro analiti nei cinque test per i fanghi non pericolosi a) e pericoloso b), prodotti con flottazione ossidati.

Eseguendo la flottazione dei minerali ossidati si ottiene dunque un fango indifferenziato mediamente contaminato (Figura 7.16). con la differenziazione dei fanghi, si ottiene una piccola quantità di circa il 15% di fango molto contaminato, e un fango mediamente contaminato ad un livello leggermente inferiore del fango indifferenziato.

La flottazione ossidati determina una minor massa di prodotto decontaminato e maggiori masse di fanghi, pericolosi e non pericolosi che, tuttavia, hanno concentrazioni di inquinanti inferiori rispetto agli omologhi ottenuti senza flottazione ossidati. Concentrazioni più alte dei fanghi comporterebbero costi di smaltimento in discarica maggiori, ma sarebbero compensati dalla loro minore massa.

La flottazione dei minerali ossidati, inoltre, presenta alcuni punti critici: è meno selettiva della flottazione dei solfuri, determina una maggiore lunghezza del circuito, riducendo la produttività del processo e ricorre all'utilizzo dei collettori cationici (le ammine) che costituiscono dei composti organici inquinanti.

7.5.4 Modifica al flowsheet di trattamento

Per quanto detto, la ricerca della migliore soluzione impiantistica spinge verso la massima semplificazione del circuito di trattamento, in maniera tale da coniugare i benefici ambientali con la convenienza economica del processo. Tenendo conto delle osservazioni precedenti si è deciso di effettuare un approfondimento sperimentale con prove di trattamento su un campione composito

rappresentativo delle tre celle (40% BE4, 20% BE5, 40% BE6 in peso), così da evitare effetti dovuti alla differenziazione tra le stesse celle, su cui sono stati eseguiti sette test di flottazione che hanno previsto l'introduzione di alcune modifiche al flowsheet.

La Figura 7.20 mostra il flowsheet modificato, in cui non compare più il taglio granulometrico a 0.250 mm e la flottazione della componente carboniosa (eseguita solo nel test 1) è stata sostituita da una fase di ciclatura secondo due dimensioni pari a 10 µm (tre test) e 3 µm (quattro test). I risultati esposti in precedenza avevano evidenziato la maggiore capacità di rimozione dei contaminanti garantita dalla flottazione dei minerali solfuri, motivo per il quale il dosaggio di collettore, in questa fase, è stato incrementato a 300 g/t.

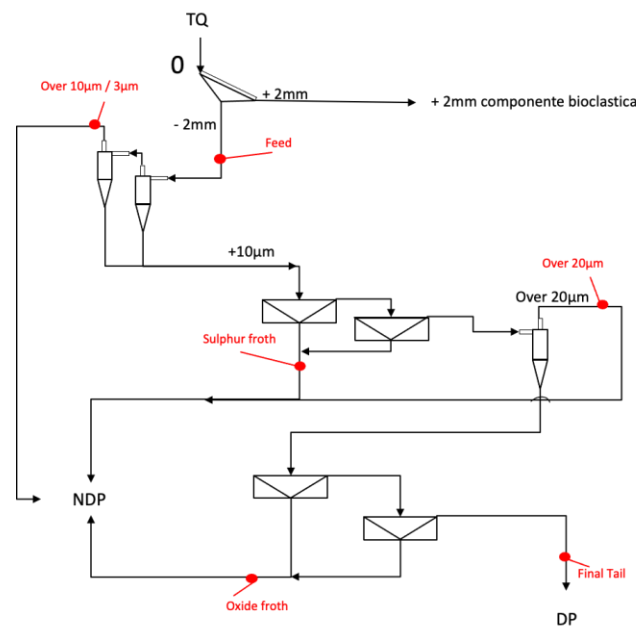


Figura 7.20 – Flowsheet modificato delle prove in batch e punti di prelievo dei campioni.

7.5.4.1 Risultati

La Tabella 7.12 riporta i risultati ottenuti per i sette test di flottazione, in cui la simbologia utilizzata è la stessa adottata in Tabella 7.11. L'efficienza di rimozione RE_i è calcolata secondo l'Equazione 7.2 riportata in precedenza.

Le Figure 7.21 e 7.22 riassumono i risultati ottenuti in termini di concentrazioni degli analiti nel rifiuto dopo la flottazione dei minerali ossidati e normalizzate rispetto alle CSC (B), rispettivamente per i tre test con taglio granulometrico a 10 µm e per gli altri quattro con taglio a 3 µm.

Tabella 7.12 – Risultati dei sette test in accordo con il flowsheet di Figura 7.20. Leggenda: DP = Prodotto decontaminato; NDP = Prodotto non decontaminato; F = Alimentazione.

	Prodotti	Zn	Pb	Cd	Hg	Peso (g)	Y	Y
TEST 1 (concentrazioni in mg/kg)	-10 µm	11464	6351	136	170	19	4.87	
	Flottato carbone	12185	2879	122	90	6	1.55	
	Flottato solfuri	43247	4955	336	101	10	2.57	
	-20 µm	6515	3373	50	33	14	3.46	
	Flottato ossidati	2913	1324	20	11	56	14.31	
	Rifiuto	831	409	4.09	3.7	288	73.23	
	DP	831	409	4.09	3.7	288		73.23
	NDP	9348	2942	56	56	105		26.77
	F	3111	1087	25	18	394	100.00	100.00
RE _i	0.80	0.72	0.88	0.85				
TEST 2 (concentrazioni in mg/kg)	-10 µm	12146	7178	149	193	18	4.52	
	Flottato solfuri	43878	4515	334	135	12	3.17	
	-20 µm	7222	3493	56	4.48	13	3.44	
	Flottato ossidati	3787	1513	22	8.37	49	12.47	
	Rifiuto	1016	500	4.87	4.15	298	76.39	
	DP	1016	500	4.87	4.15	298		76.39
	NDP	11274	3290	93	60	92		23.61
	F	3438	1159	26	17.38	390	100.00	100.00
	RE _i	0.77	0.67	0.86	0.82			
TEST 3 (concentrazioni in mg/kg)	-10 µm	11266	5556	123	155	18.49	4.74	
	Flottato solfuri	42292	4901	330	124	15.84	4.06	
	-20 µm	6819	3611	57	24	13.33	3.42	
	Flottato ossidati	3541	1480	22	12	47.12	12.08	
	Rifiuto	982	478	5.20	3.72	295.22	75.70	
	DP	982	478	5.20	3.72	295.22		75.70
	NDP	11985	3146	98	61	94.78		23.30
	F	3656	1126	28	18	390.00	100.00	100.00
	RE _i	0.80	0.68	0.86	0.84			
TEST 4 (concentrazioni in mg/kg)	-3 µm	11774	6308	230	91	5.56	1.44	
	Flottato solfuri	35117	5535	296	164	15.20	3.93	
	-20 µm	7938	4051	136	36	15.42	3.99	
	Flottato ossidati	3790	1078	40	5.56	38.62	9.99	
	Rifiuto	1236	621	7.11	3.38	311.69	80.65	
	DP	1236	621	7.11	3.38	311.69		80.65
	NDP	23830	11604	2985	126	74.80		19.35
	F	3242	1078	30	13	386.49	100.00	100.00
	RE _i	0.69	0.54	0.81	0.78			
TEST 5 (concentrazioni in mg/kg)	-3 µm	11312	5995	112	115	9.12	2.29	
	Flottato solfuri	36805	5514	296	204	15.94	4.00	
	-20 µm	8348	4271	71	27	16.63	4.18	
	Flottato ossidati	5663	2553	39	20	26.38	6.63	
	Rifiuto	1113	557	6.27	3.68	330.03	82.909	
	DP	1113	557	6.27	3.68	330.03		82.90
	NDP	14368	4127	116	78	68.97		17.10
	F	3380	1167	25	16	398.10	100.00	100.00
	RE _i	0.73	0.60	0.79	0.81			
TEST 6 (concentrazioni in mg/kg)	-3 µm	10978	5880	215	102	5.36	1.37	
	Flottato solfuri	29958	4650	220	172	13.56	3.47	
	-20 µm	7545	4018	65	64	16.16	4.14	
	Flottato ossidati	4244	1599	26	25	26.40	6.76	
	Rifiuto	1272	637	7.05	6.17	329.14	84.26	
	DP	1272	637	7.05	6.17	329.14		84.26
	NDP	11370	3281	95	70	61.48		15.74
	F	2861	1053	21	16	390.62	100.00	100.00
	RE _i	0.63	0.49	0.72	0.68			
TEST 7 (concentrazioni in mg/kg)	-3 µm	11033	5610	97	144	5.73	1.47	
	Flottato solfuri	34109	4583	260	199	14.05	3.59	
	-20 µm	7596	3851	69	60	17.89	4.58	
	Flottato ossidati	2673	796	15	12	40.87	10.45	
	Rifiuto	1181	596	6.97	4.68	313.49	79.91	
	DP	1181	596	6.97	4.68	313.49		79.91
	NDP	10342	2691	80	69	78.54		20.09
	F	2961	984	21	17	391.03	100.00	100.00
	RE _i	0.68	0.52	0.74	0.78			

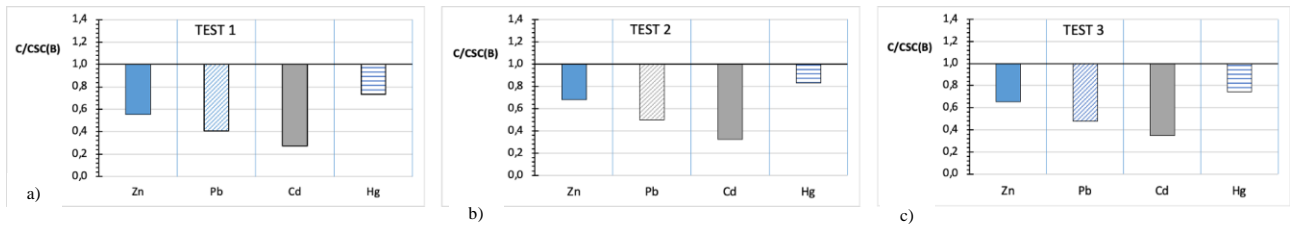


Figura 7.21 – Concentrazioni normalizzate rispetto alle CSC (B) dei quattro analiti per i tre test con slimatura preliminare a 10 µm.

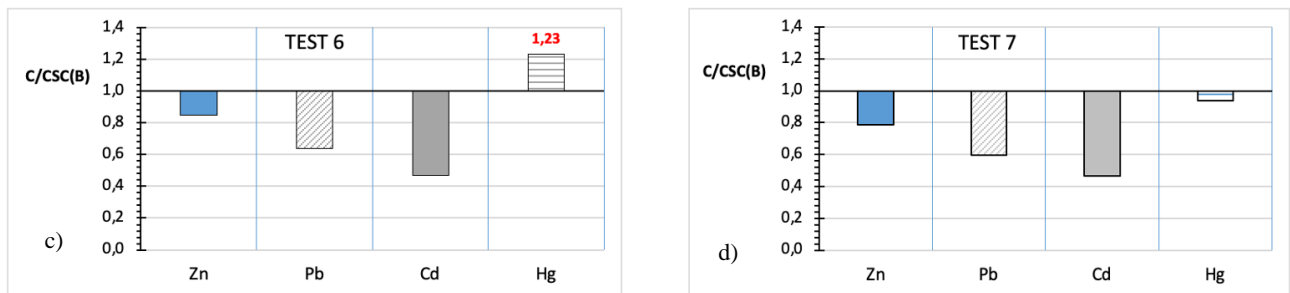
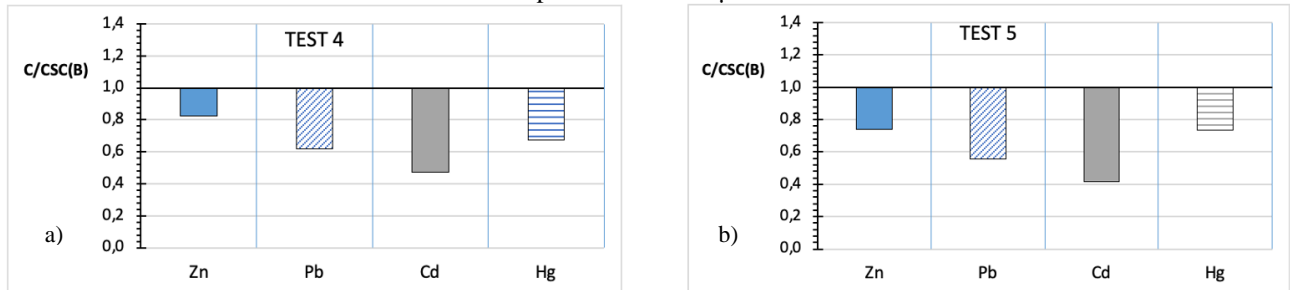


Figura 7.22 – Concentrazioni normalizzate rispetto alle CSC (B) dei quattro analiti per i quattro test con slimatura preliminare a 3 µm.

La Figura 7.23 mostra le proporzioni in peso dei prodotti DP e NDP, quest'ultimo differenziato in fango pericoloso e fango non pericoloso.

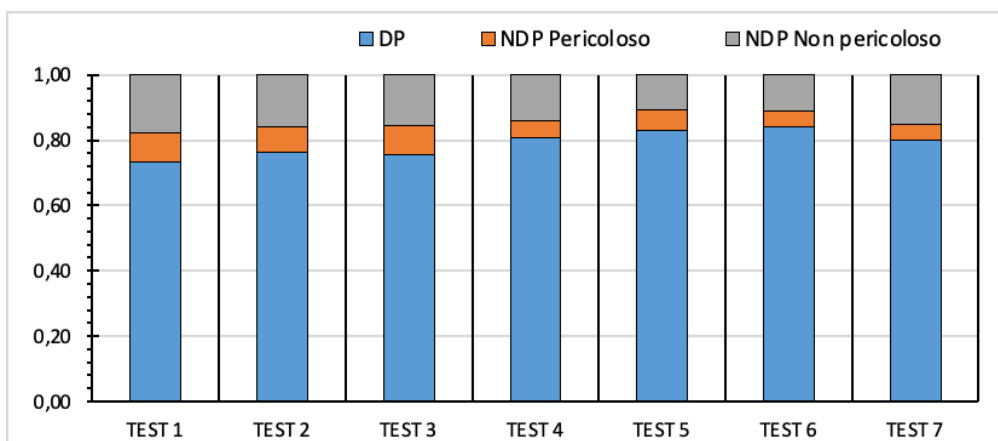


Figura 7.23 – Proporzioni in peso dei prodotti DP e NDP.

I dati riportati in Tabella 7.12 mostrano come le concentrazioni dei quattro contaminanti siano superiori alle CSC (B) in tutte le alimentazioni.

Delle sette prove eseguite, solo il test 7, caratterizzato dalla slimatura a 3 μm prima della flottazione solfuri, ha concentrazioni di Hg superiori alla CSC (B).

Le efficienze di rimozione (REi) più elevate per Zn e Hg, calcolate sul prodotto DP, si sono verificate con l'esecuzione di slimatura preliminare a 10 μm ; in particolare per lo Zn si raggiungono valori di REi compresi fra l'80% e il 77%, per Hg le efficienze di rimozione sono sempre superiori all'80%.

La Figura 7.23 riassume i valori delle incidenze dei pesi dei prodotti in uscita dal circuito di trattamento per le sette prove. Si nota come riducendo la dimensione di slimatura da 10 μm a 3 μm aumenta la massa di DP, che arriva a superare l'80% della massa in ingresso e, di conseguenza, si riducono le masse di NDP.

Come fatto in precedenza nell'ottica di una semplificazione del circuito, per una più completa valutazione della migliore dimensione di slimatura da adottare, è utile confrontare i risultati ottenuti con quelli che si otterrebbero senza l'esecuzione della flottazione dei minerali ossidati.

Le due condizioni sono valutate attraverso le Tabella 7.13 e 7.14, che riportano le incidenze delle masse dei prodotti decontaminati e dei fanghi, differenziati in pericolosi e non pericolosi per i sette test. L'analisi statistica eseguita tramite plot box, riportata in Figura 7.23, facilita il confronto tra le due dimensioni di slimatura adottate.

Tabella 7.13 – Ripartizione delle masse con flottazione ossidati.

ID Test	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7
DP	0.72	0.76	0.76	0.81	0.83	0.84	0.80
NDP Pericoloso	0.08	0.08	0.09	0.05	0.06	0.05	0.05
NDP Non pericoloso	0.20	0.16	0.15	0.14	0.11	0.11	0.15
Totale	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Tabella 7.14 – Ripartizione delle masse senza flottazione ossidati.

ID Test	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7
DP	0.86	0.89	0.88	0.91	0.90	0.91	0.90
NDP Pericoloso	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.04
NDP Non pericoloso	0.11	0.09	0.08	0.05	0.06	0.06	0.06
Totale	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

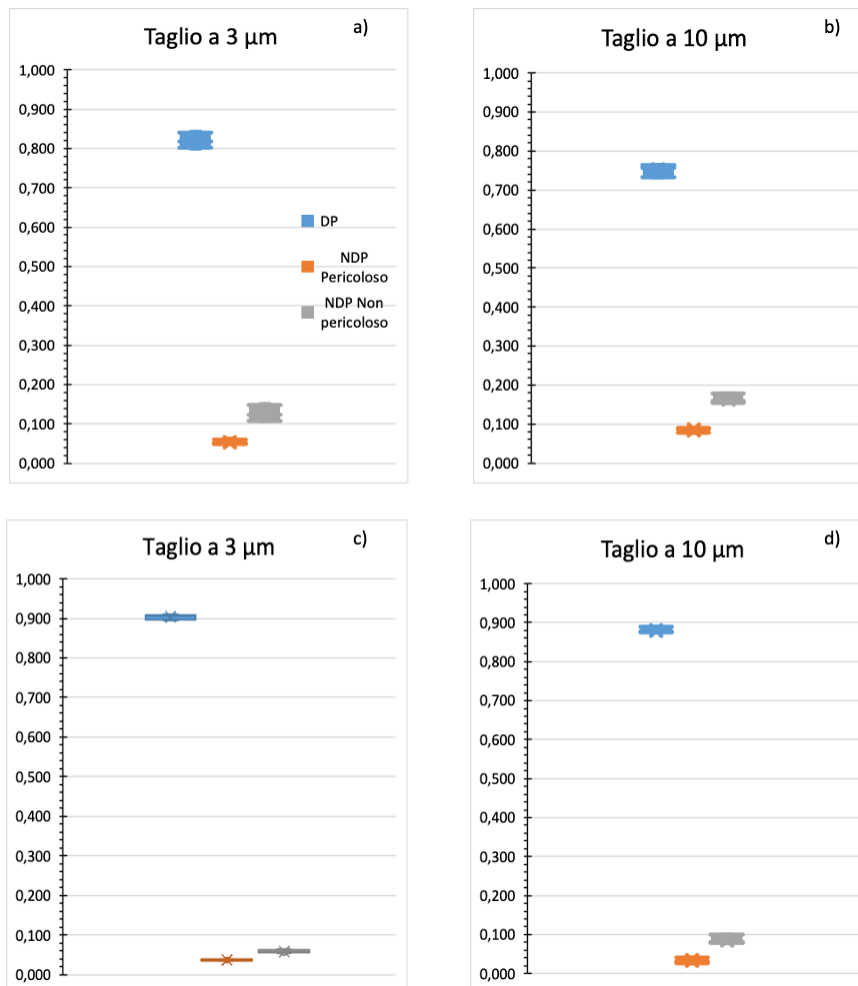


Figura 7.24 Incidenze delle masse con, a) e b), e senza, c) e d), flottazione degli ossidati e tagli granulometrici a 10 μm e 3 μm.

Dalla Figura 7.24 si osserva che, in termini di massa, la soluzione che non prevede la flottazione dei minerali ossidati è preferibile, con un'incidenza del DP che arriva fino al 90% per entrambe le regolazioni dell'idrociclone, il che rende indifferente la scelta del taglio granulometrico.

La Figura 7.25 confronta i valori medi delle concentrazioni degli analiti, riportate in Tabella 7.15 e 7.16, e normalizzate rispetto alle CSC (B), nell'alimentazione e nei tre prodotti dopo la flottazione dei minerali ossidati, ottenuti con i due differenti tagli granulometrici.

La Figura 7.26 permette lo stesso confronto nell'ipotesi in cui non venga eseguita la flottazione dei minerali ossidati.

La Figura 7.27 mette a confronto le due ipotesi, con e senza flottazione dei minerali ossidati, per il caso di idrociclonatura regolata a 10 μm.

La linea rossa presente nelle Figure 7.25 a), 7.25 b), 7.26 a), 7.26 b), 7.27 a), 7.27 b), 7.27 e), è posta in corrispondenza del valore unitario di $C/CSC(B)$, così da rendere chiaro visivamente il superamento dei limiti normativi nell'alimentazione e nel DP.

Tabella 7.15 – Valori medi delle concentrazioni, in mg/kg, dei quattro analiti nei prodotti in uscita, dopo la flottazione dei minerali ossidati, nel caso di sliatura preliminare a 10 µm.

Taglio 10 µm	Con flottazione ossidati				Senza flottazione ossidati			
	Zn	Pb	Cd	Hg	Zn	Pb	Cd	Hg
Alimentazione ricostruita	3254	1105	25	16	3254	1105	25	16
DP	943	462	4.7	3.83	1303	606	7.2	4.8
NDP Pericoloso	23829	5563	211	149	43139	4790	333	120
NDP non pericoloso	4136	1872	29	13	9229	4515	93	88

Tabella 7.16 – Valori medi delle concentrazioni, in mg/kg, dei quattro analiti nei prodotti in uscita, dopo la flottazione dei minerali ossidati, nel caso di sliatura preliminare a 3 µm.

Taglio 3 µm	Con flottazione ossidati				Senza flottazione ossidati			
	Zn	Pb	Cd	Hg	Zn	Pb	Cd	Hg
Alimentazione ricostruita	3254	1105	25	16	3254	1105	25	16
DP	1200	603	6.9	4.5	1453	676	9.0	5.4
NDP Pericoloso	27136	5326	235	159	33997	5070	268	179
NDP non pericoloso	5429	2404	49	27	8795	4573	106	66

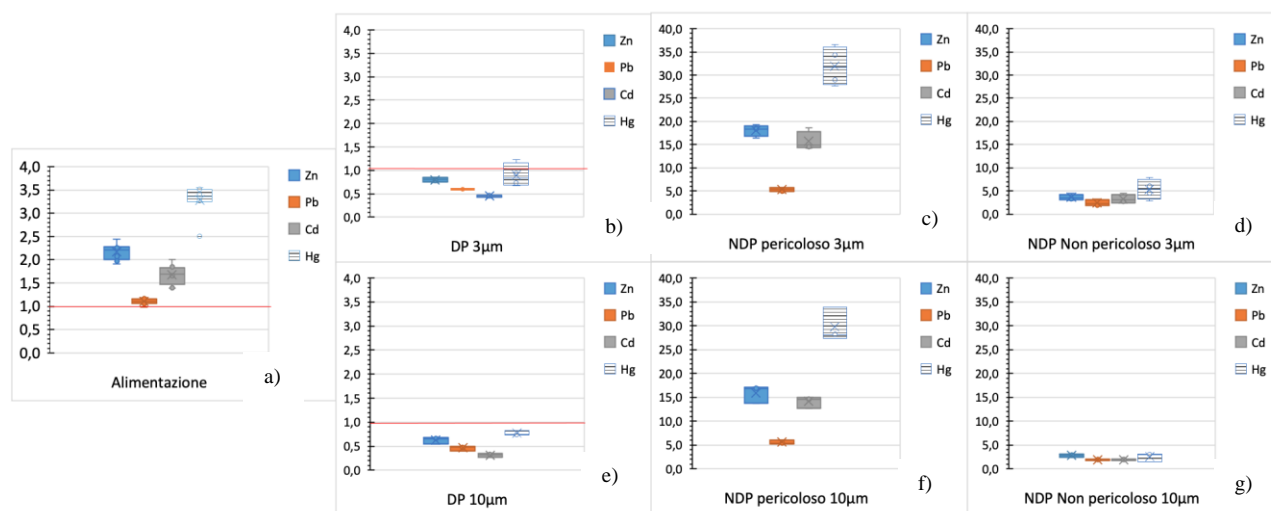


Figura 7.25 – Confronto tra i due tagli granulometrici nel caso di flottazione dei minerali ossidati.

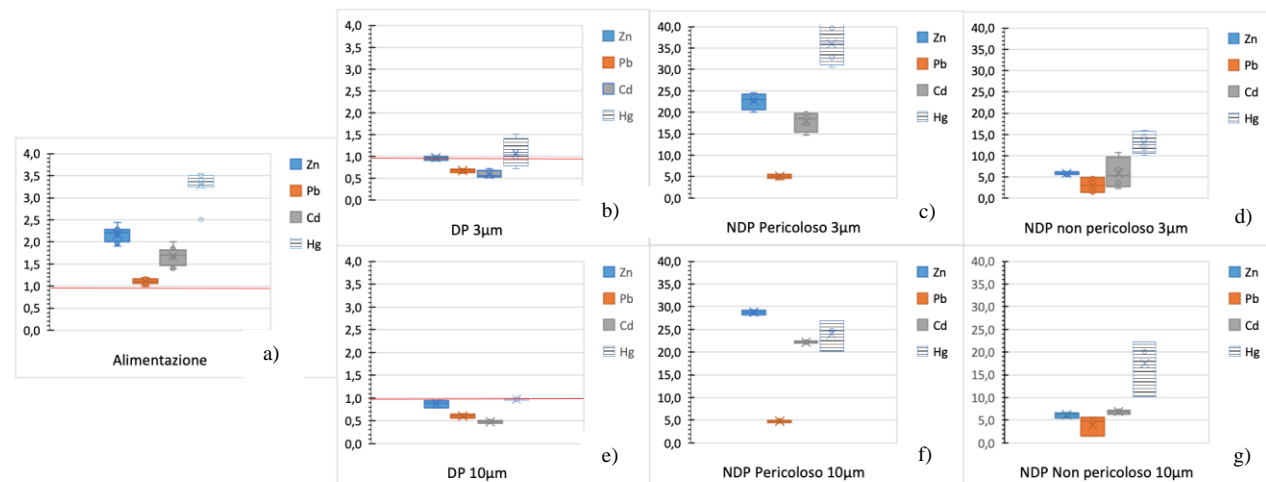


Figura 7.26 – Confronto fra i due tagli granulometrici nell'ipotesi senza flottazione dei minerali ossidati.

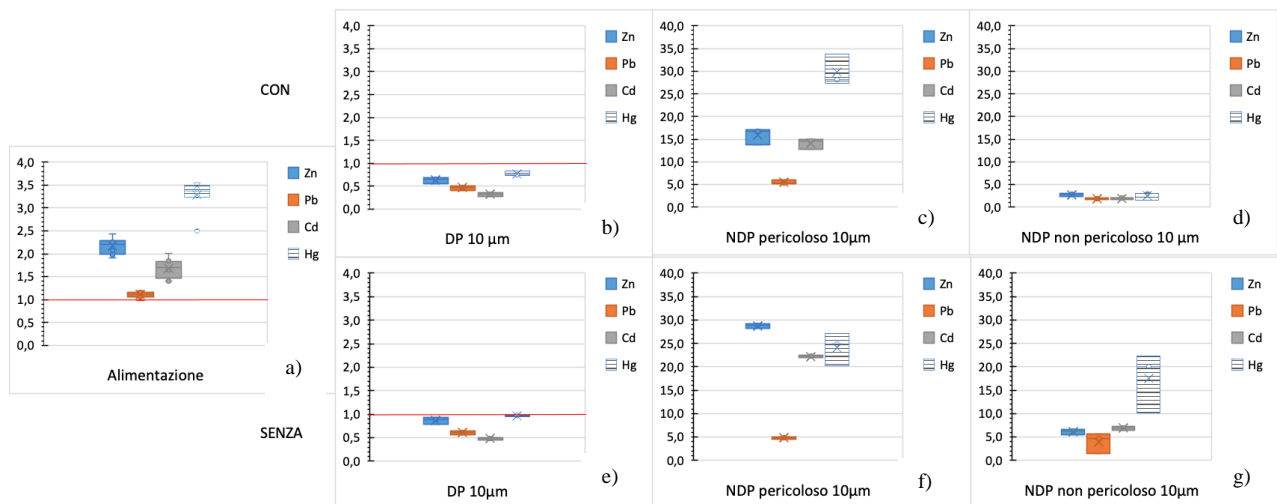


Figura 7.27 – Confronto fra le due ipotesi, con e senza flottazione dei minerali ossidati, nel caso di slimatura a 10 μm.

Dall’osservazione delle Figure 7.25 e) e 7.26 e), si nota come per entrambe le soluzioni, con e senza flottazione degli ossidati, il taglio a 10 μm consente di ottenere più facilmente un prodotto decontaminato che presenti concentrazioni al di sotto delle CSC (B) per tutti e quattro gli analiti.

Dalle Figure 7.25 b) e 7.26 b), nonostante una maggiore dispersione dei dati, si evince che, nel caso di idrociclonatura a 3 μm, l’abbattimento della concentrazione di Hg al di sotto del limite normativo non è garantito per entrambe le condizioni; ciò renderebbe indispensabile l’allestimento della sezione ossidati, con ulteriori esaurimenti del rifiuto, conseguente riduzione di massa e riduzione della produttività del processo.

Le concentrazioni degli inquinanti presenti nei fanghi, pericolosi e non pericolosi, non sono influenzate dalla differenza di taglio granulometrico. Poiché la flottazione dei minerali ossidati è meno selettiva rispetto a quella dei minerali solfuri, è probabile che nel prodotto flottato si trovino particelle di ganga idrofillica, che provocano un aumento della massa del fango ma una conseguente decrescita delle concentrazioni.

Nel confronto mostrato in Figura 7.27 b) e 7.27 e), si evidenzia che le concentrazioni nel DP sono tutte al di sotto della soglia senza l’esecuzione della flottazione ossidati, nonostante esse siano maggiori rispetto all’ipotesi di una sua esecuzione.

Per i risultati sopra esposti sarebbe possibile semplificare il processo al solo step di flottazione dei minerali solfuri, combinato con tagli granulometrici a 10 μm e 20 μm, rispettivamente prima e dopo la stessa flottazione solfuri, come riportato in Figura 7.28, evitando così di ricorrere all’utilizzo di ammine nella sezione dei minerali ossidati. I prodotti in uscita saranno due, un DP con incidenza ponderale della massa che sfiora il 90% e un NDP con incidenza ridotta, classificato come fango

8 CONCLUSIONI

Alla dimostrata applicabilità del metodo, sviluppata attraverso la vasta bibliografia consultata, le sperimentazioni effettuate e le analisi critiche svolte, nelle conclusioni si possono sviluppare alcune sintetiche considerazioni finali sui materiali e le complessità dei processi proposti.

I materiali trattati sono agli estremi di un vasto campo di possibili scarti industriali collegati all'attività minero metallurgica: da un lato si è considerato il rifiuto del processo di flottazione, dall'altro i sedimenti marini inquinati dai primi. Una sorgente primaria d'inquinamento, il primo, e un suolo inquinato da una propaggine della sua diffusione, il secondo. Su entrambi si è applicata una stessa tecnica di trattamento, la flottazione, per la comune presenza del solfuro di zinco e dei composti associati (benché con concentrazioni di specie utile/inquinante diverse di un ordine di grandezza); ma con soluzioni impiantistiche di complessità opposte: ai primi, dai quali si ottiene anche un concentrato commerciale con tenore massimo di zinco pari al 51%, si applica un processo che comprende anche la comminuzione e il ricircolo di prodotti misti, si articola in due sezioni, solfuri e ossidati, e determina tre prodotti, con un rifiuto finale che presenta concentrazioni al di sotto dei limiti di legge per tutti i metalli pesanti considerati e può arrivare a costituire il 70% dell'alimentazione; sui sedimenti, invece, si arriva a definire un processo particolarmente semplice, a basso consumo energetico (assenza della comminuzione) e a basso impatto ambientale (assenza di composti organici inquinanti), che determina due prodotti, con una resa in peso del materiale decontaminato, quindi riutilizzabile, pari a circa il 90%.

Il range indagato passa dal processo a fini ambientali e produttivi a quello semplicemente ambientale, entrambi rispondono a finalità economico circolari con modalità differenti (il prodotto decontaminato ha comunque possibilità di riuso e, quindi, valore economico). Tutto ciò dimostra la validità del processo (non condizionato dalle concentrazioni di partenza) e l'importanza fondamentale svolta dalla caratterizzazione del materiale. Incentrata fondamentalmente sul riconoscimento di specie mineralogiche e sulla loro distribuzione nelle diverse componenti dimensionali.

Il passaggio da una materiale all'altro e da una soluzione all'altra comprende, evidentemente, un campo intermedio al quale va applicata una scelta legata a valutazioni di tipo economico, non sviluppate nel presente lavoro di tesi, certamente soggette a una forte variabilità dei due principali parametri di controllo: i valori di mercato dei concentrati commerciali (nelle loro diverse composizioni per specie utili e inquinanti presenti) e il costo dell'energia (attualmente alto, con sviluppi imprevedibili nel 2021/22).

APPENDICE A

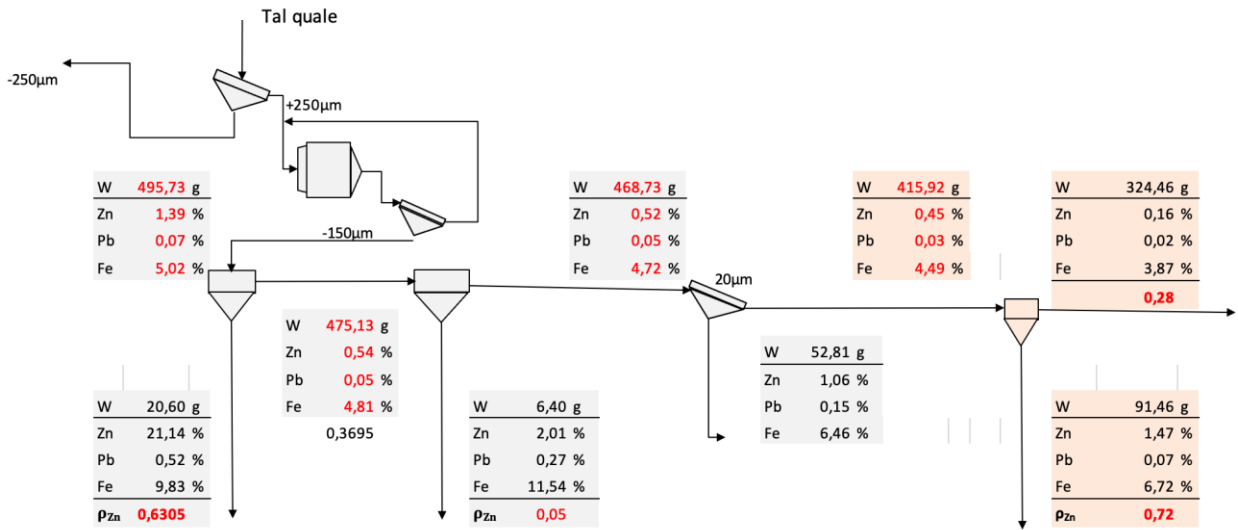


Figura A.1 – Flowsheet prova 3.

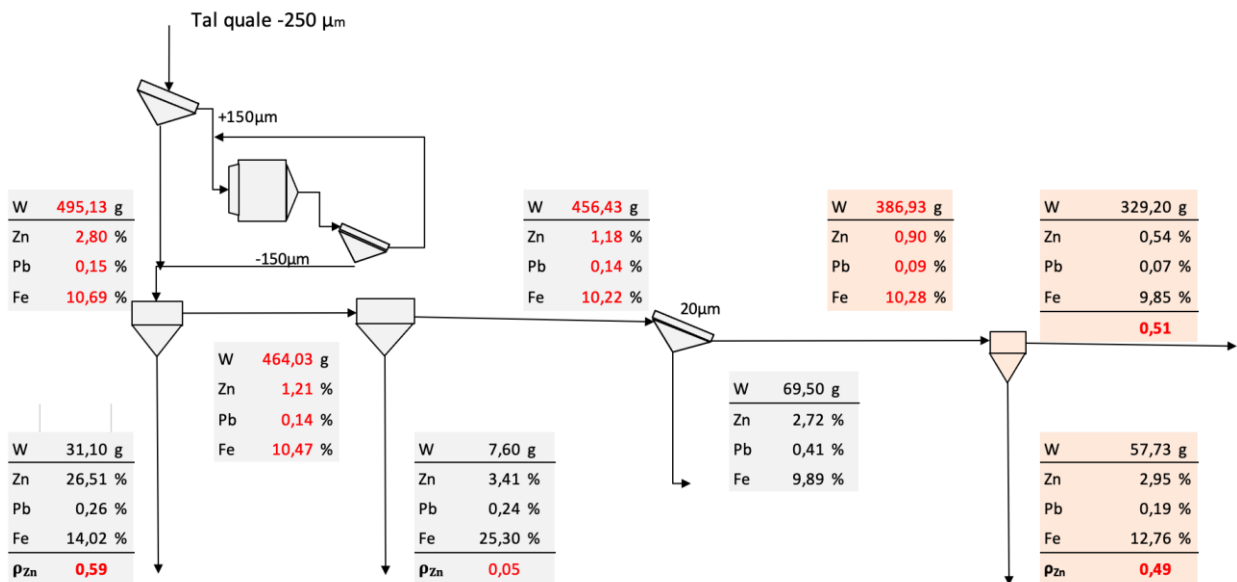


Figura A.2 – Flowsheet prova 4

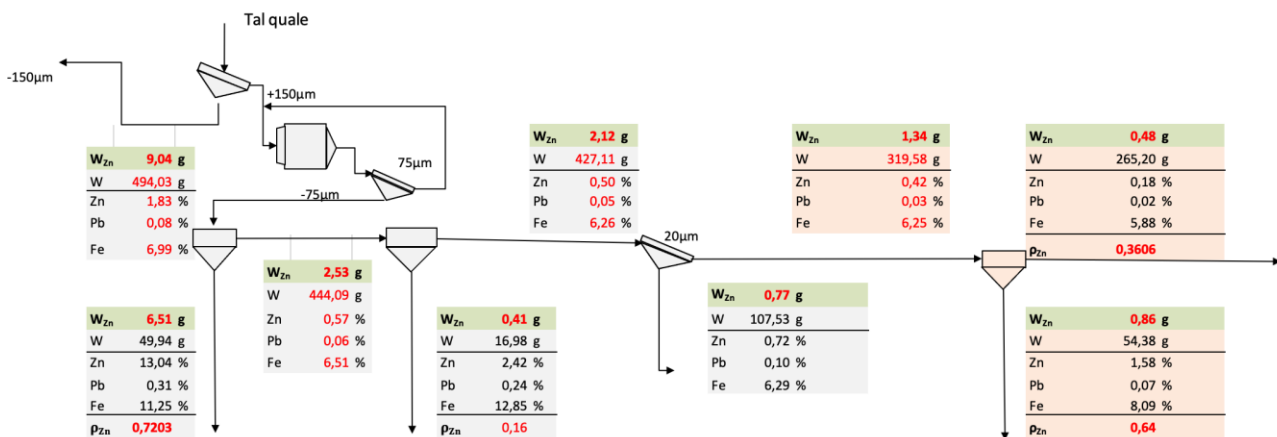


Figura A.3 – Flowsheet prova 5a.

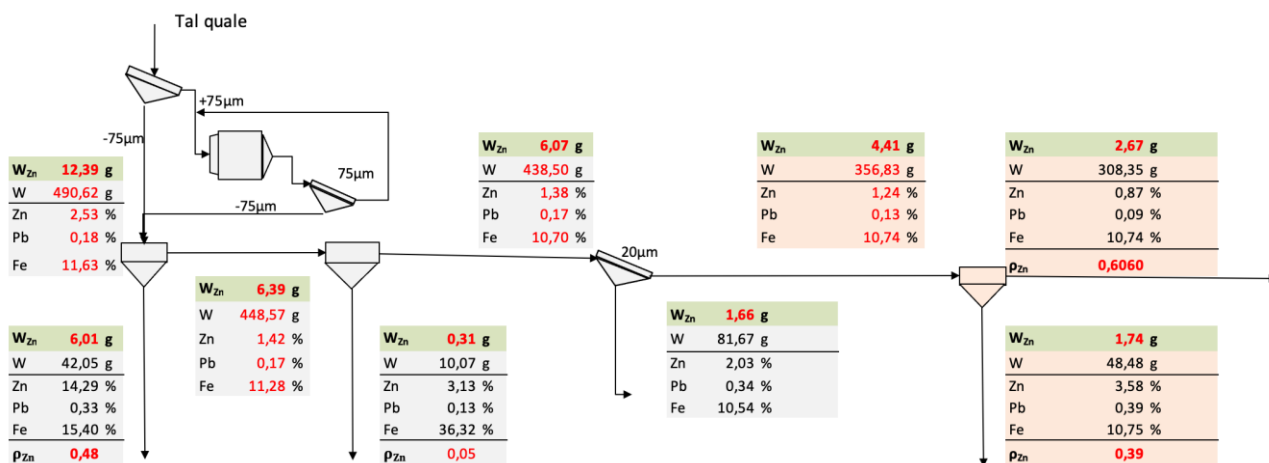


Figura A.4 – Flowsheet prova 6a.

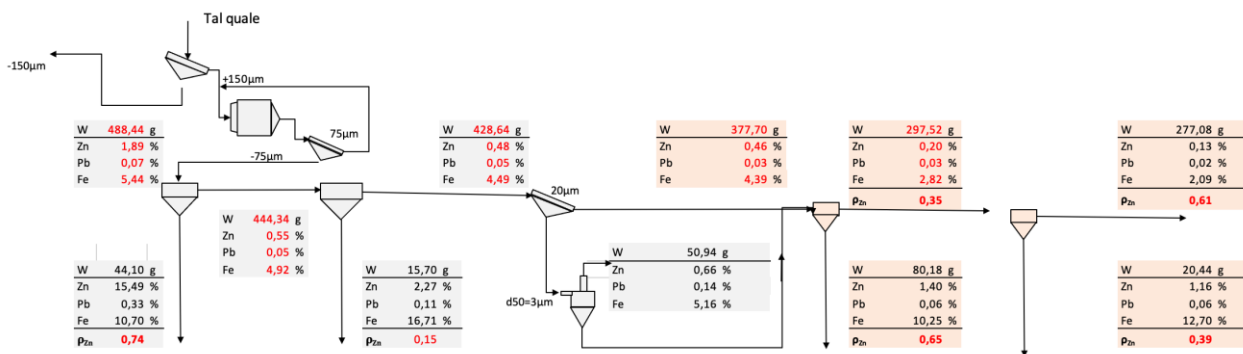


Figura A.5 – Flowsheet prova 5b.

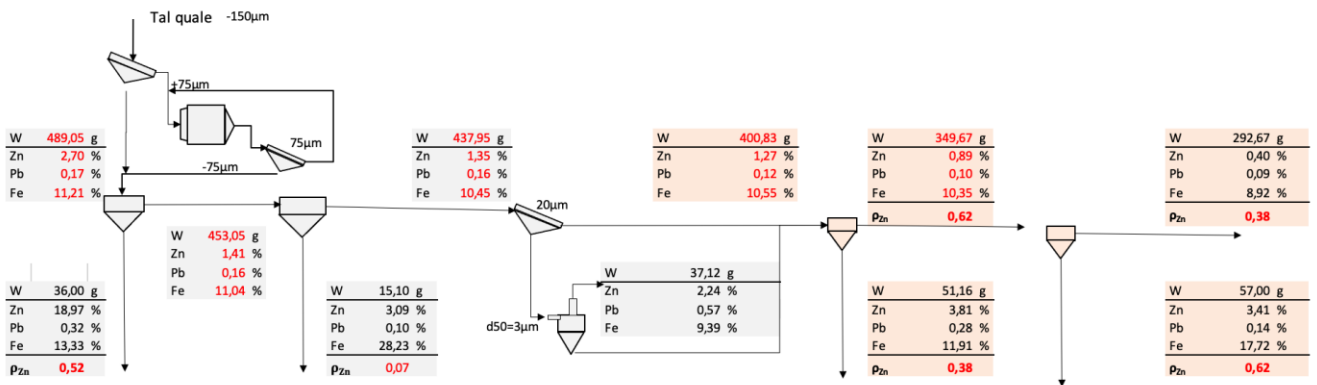


Figura A.6 – Flowsheet prova 6b.

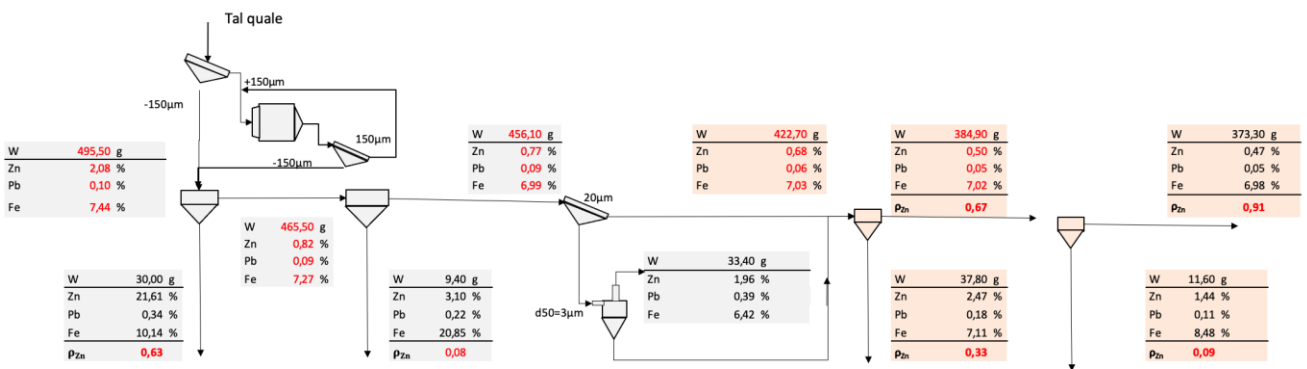


Figura A.7 – Flowsheet prova A.

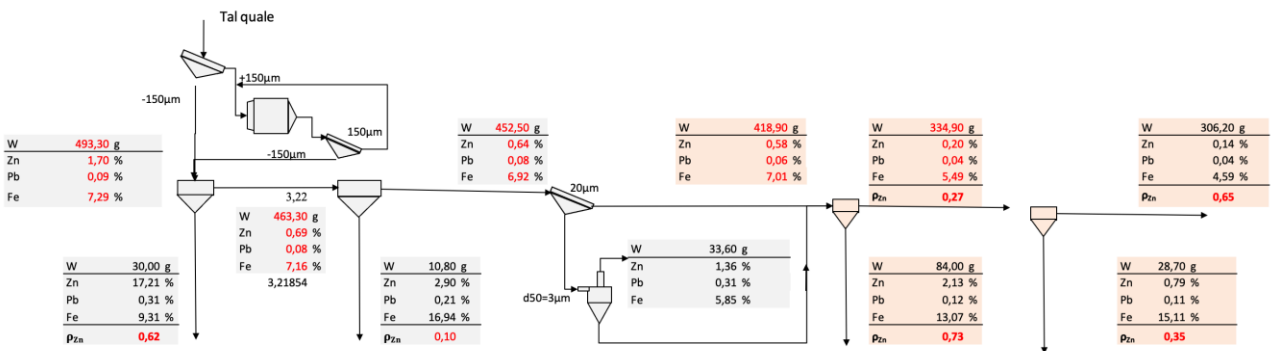


Figura A.8 – Flowsheet prova B.

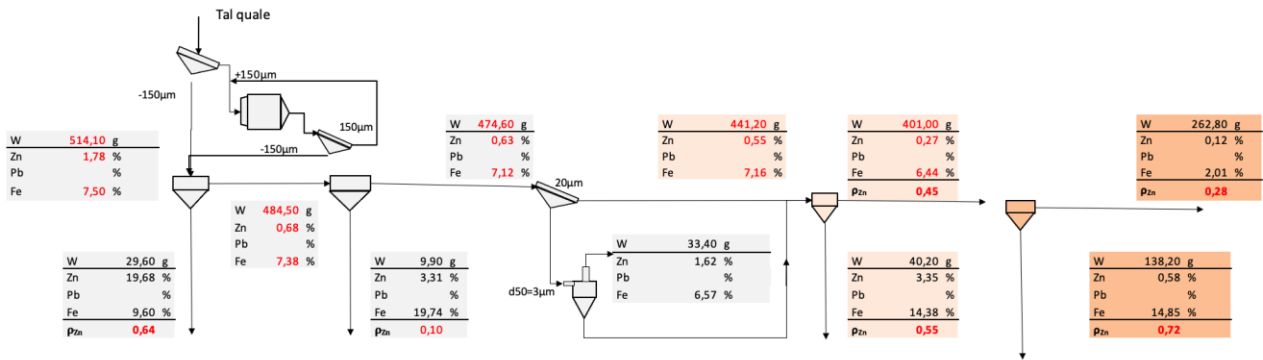


Figura A.9 – Flowsheet prova C.

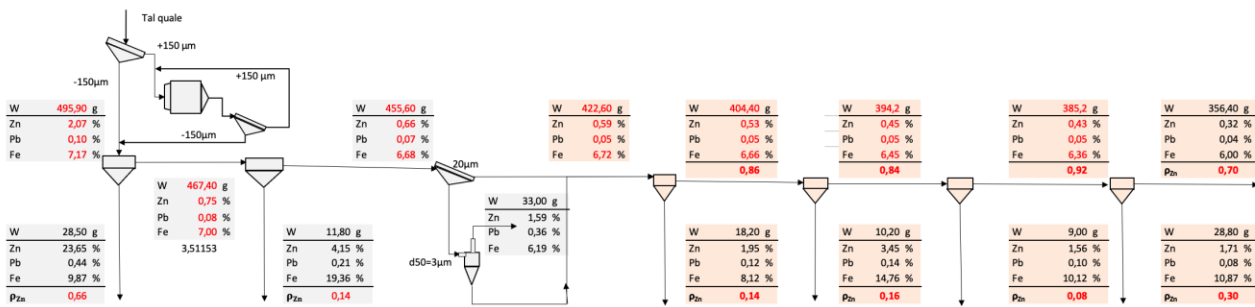


Figura A.10 – Flowsheet prova D.

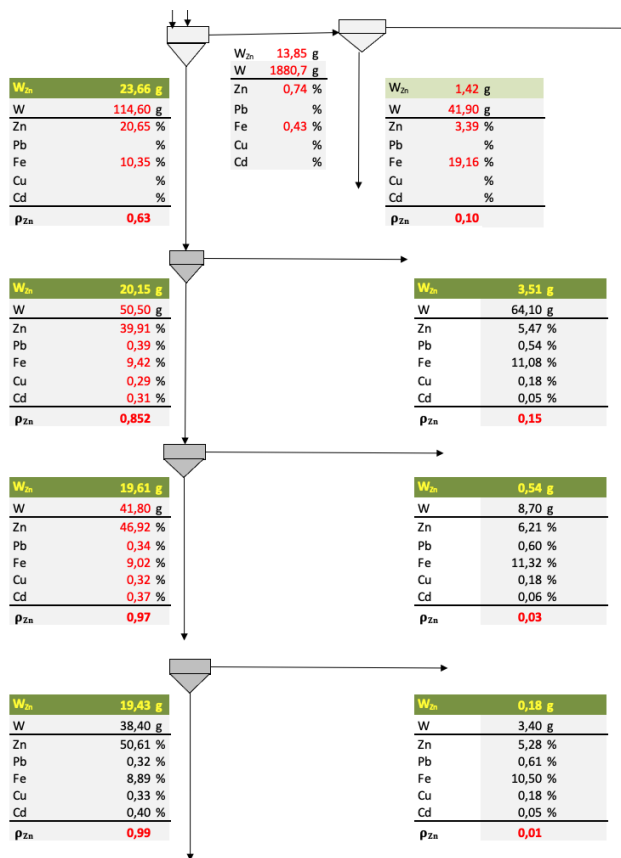


Figura A.11 – Rilavaggio sezione solfuri prove A_B_C_D.

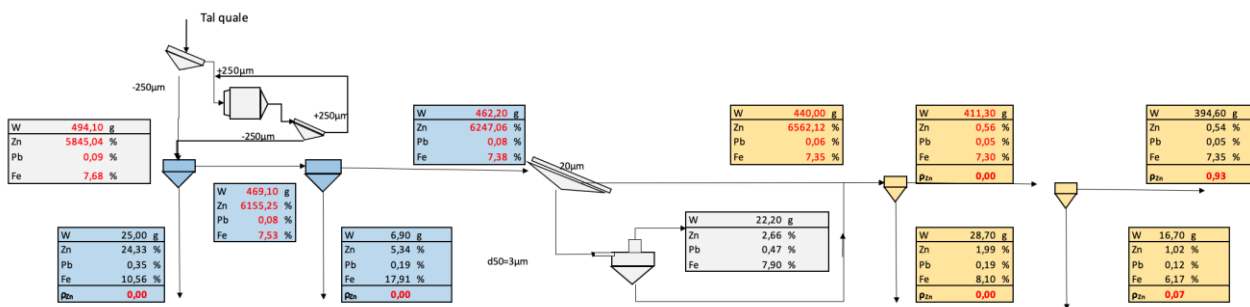


Figura A.12 – Flowsheet prova B2.

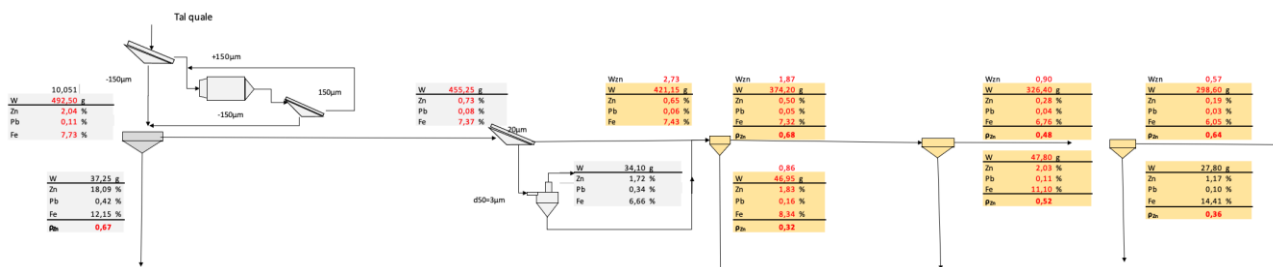


Figura A.13 – Flowsheet prova E1.

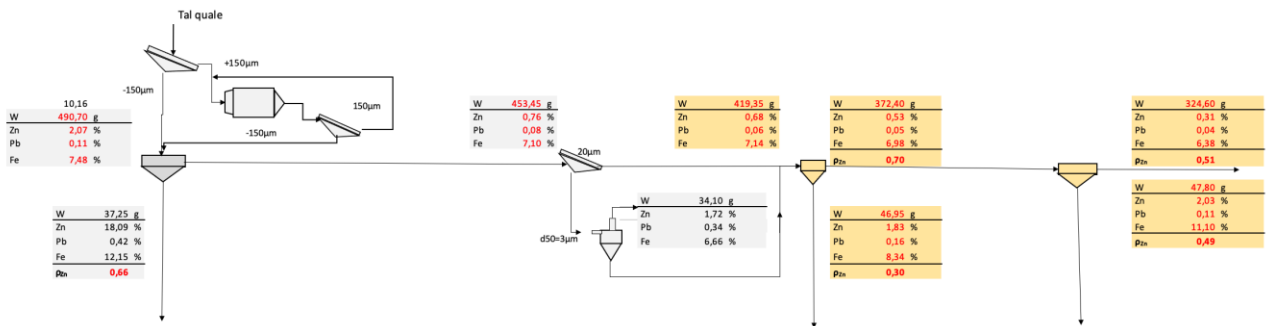


Figura A.14 – Flowsheet prova E2.

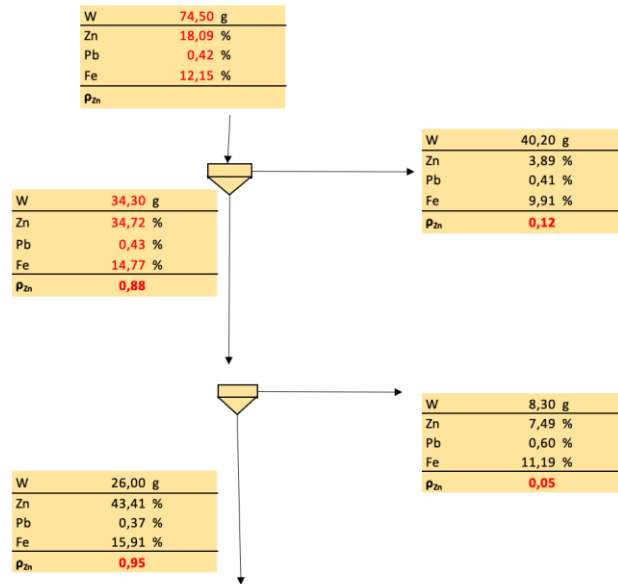


Figura A.15 – Rilavaggio sezione solfuri E1_E2.

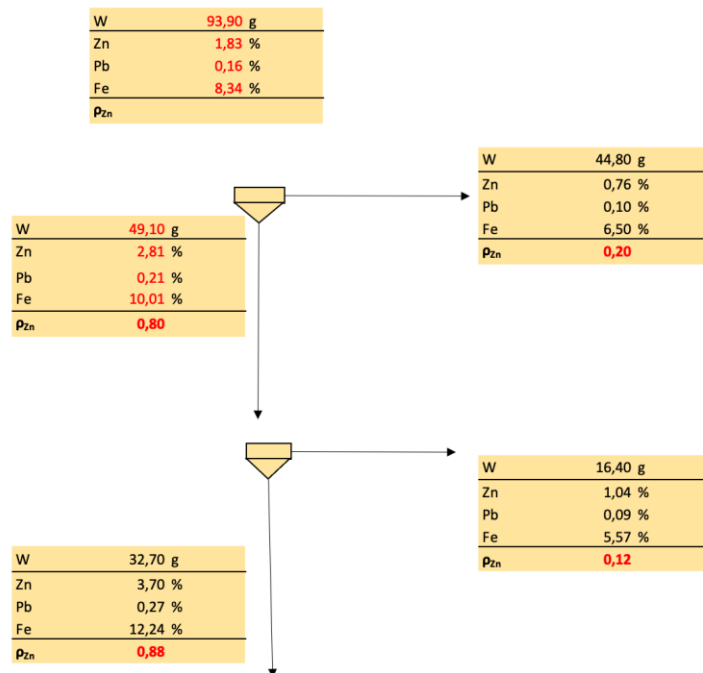


Figura A.16 – Rilavaggio sezione ossidati E1_E2.

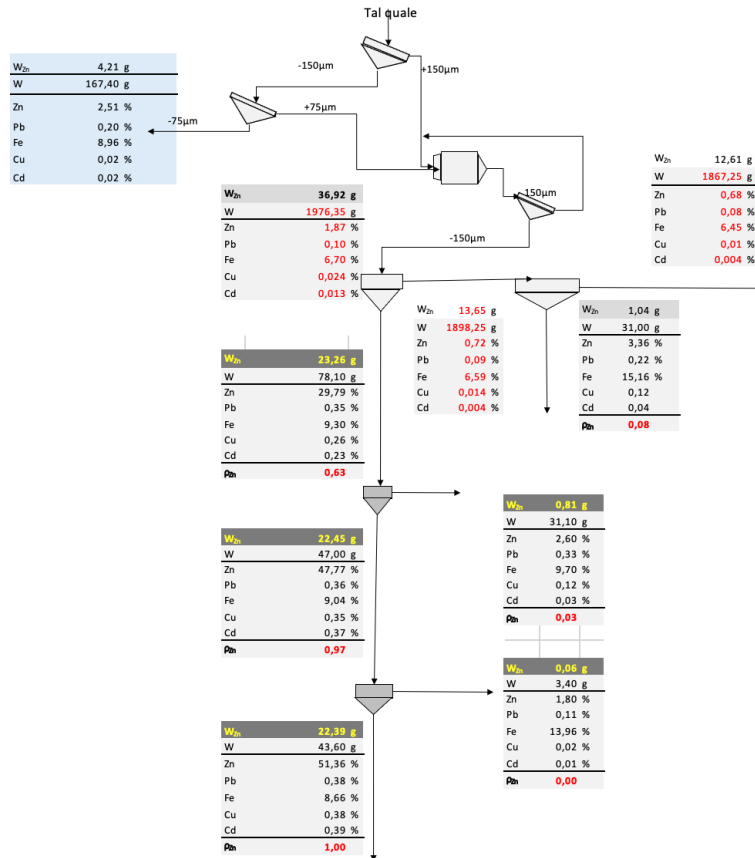


Figura A.17 - Rilavaggio sezione solfuri H₁_H₂_H₃_H₄.

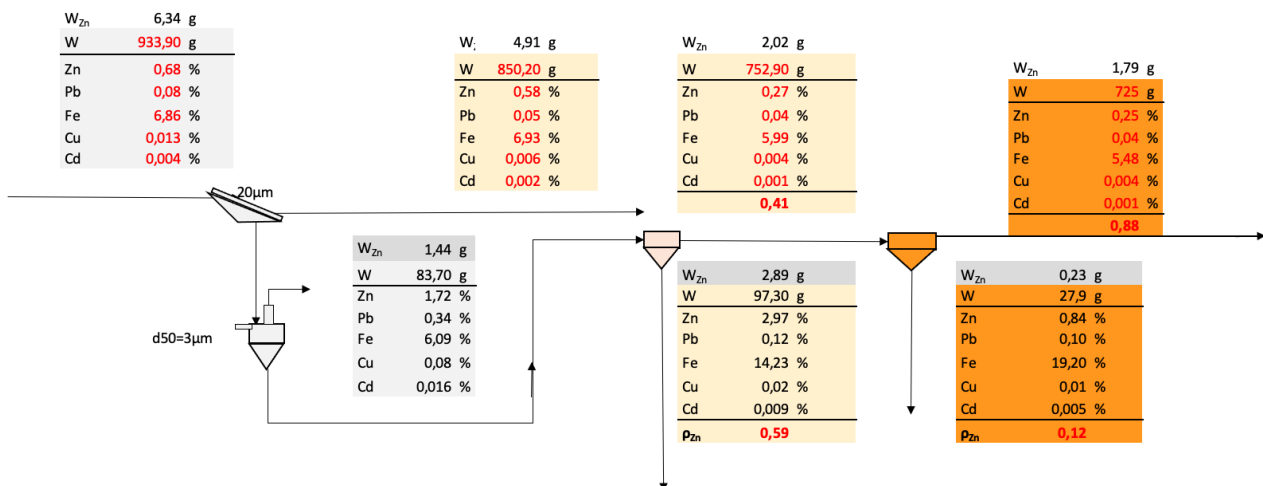


Figura A.18 - Sezione ossidati H₁_H₂.

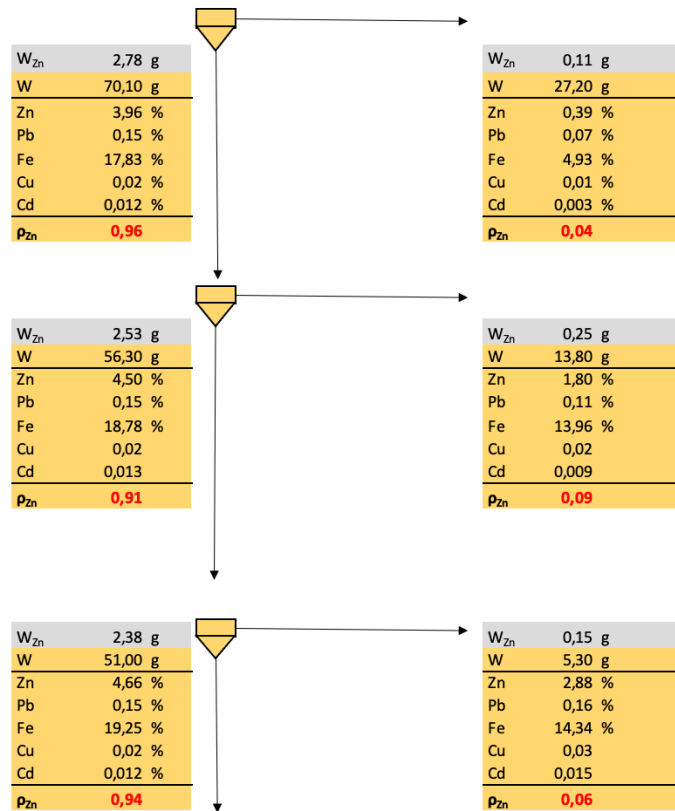


Figura A.19 – Rilavaggio sezione ossidati H₁_H₂.

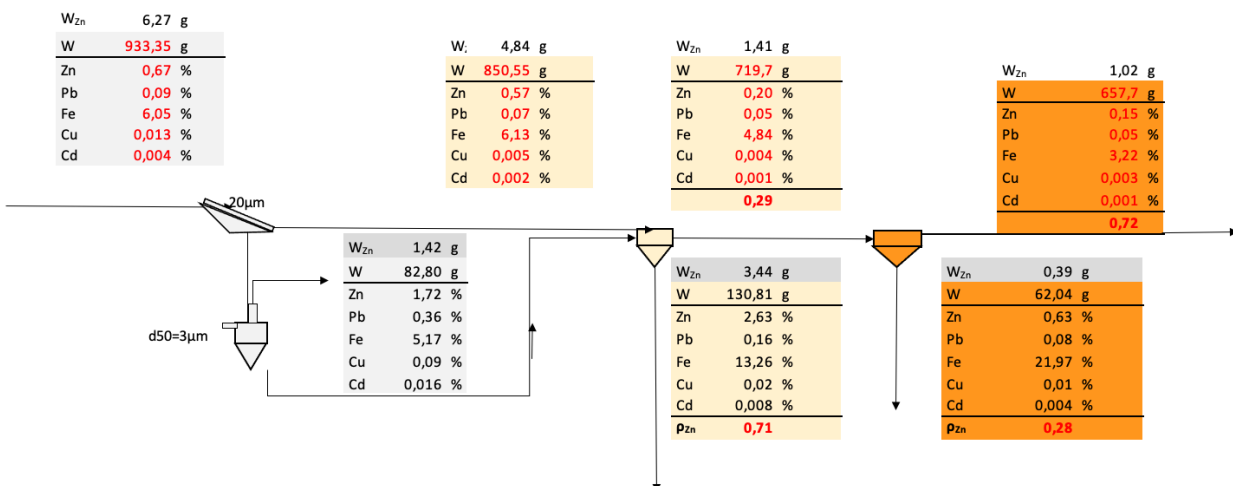


Figura A.20 – Sezione ossidati prove H₃_H₄.

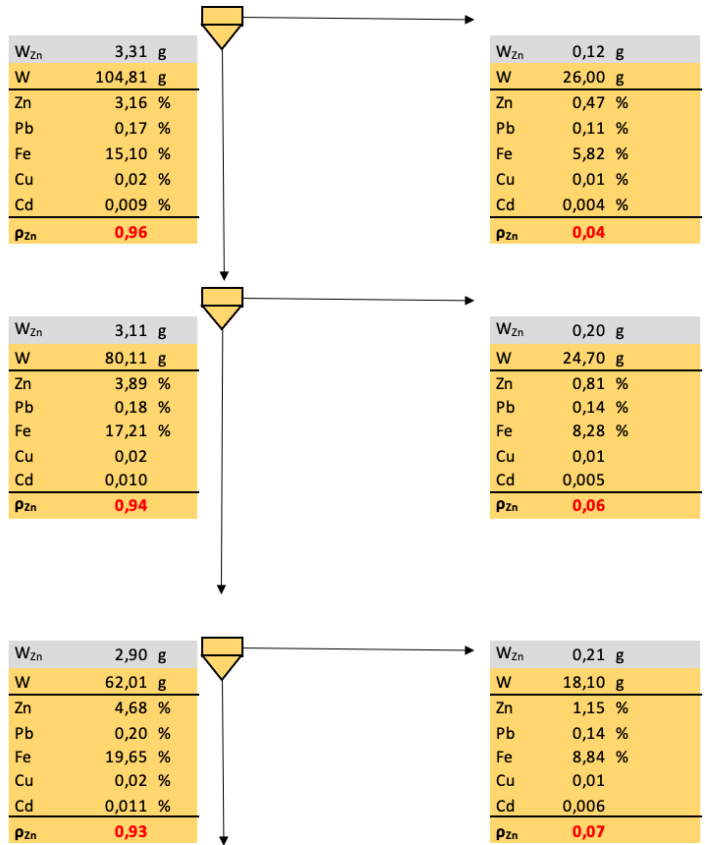


Figura A.21 – Rilavaggio sezione ossidati H₃_H₄.

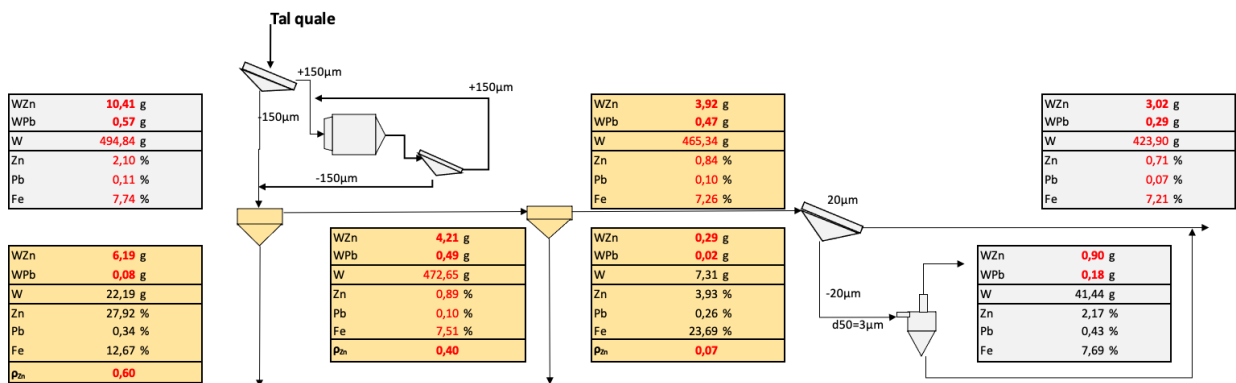


Figura A.22 – Sezione solfuri prova γ .



Figura A.23 – Sezione ossidati prova γ .

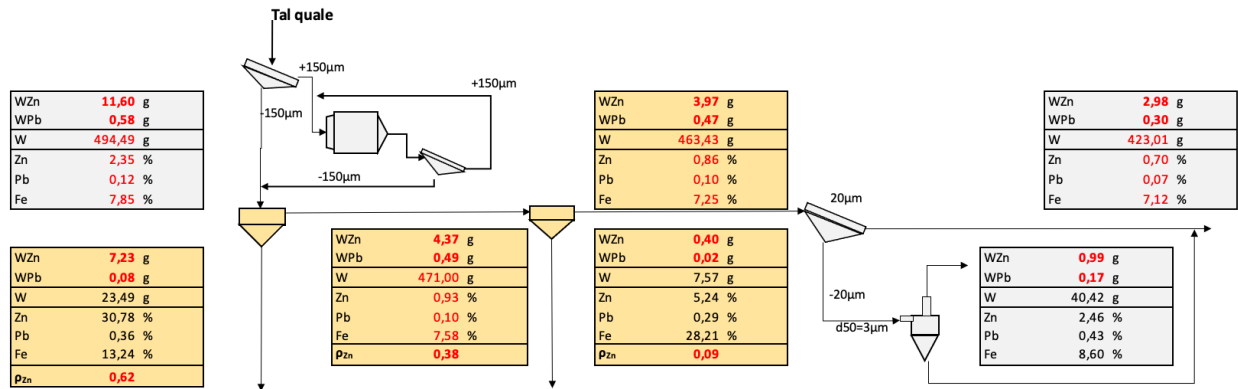


Figura A.24 – Sezione solfuri prova δ .

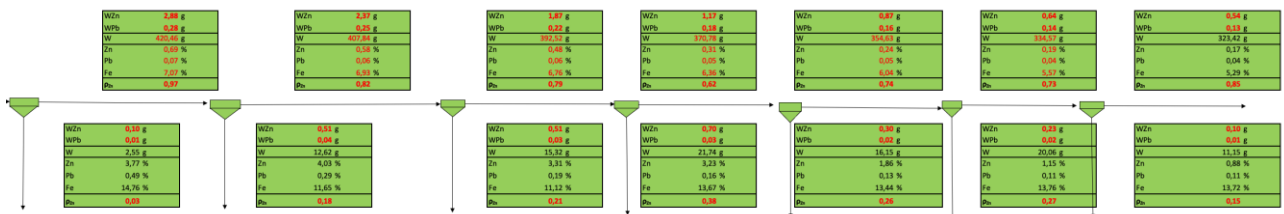


Figura A.25 – Sezione ossidati prova δ .

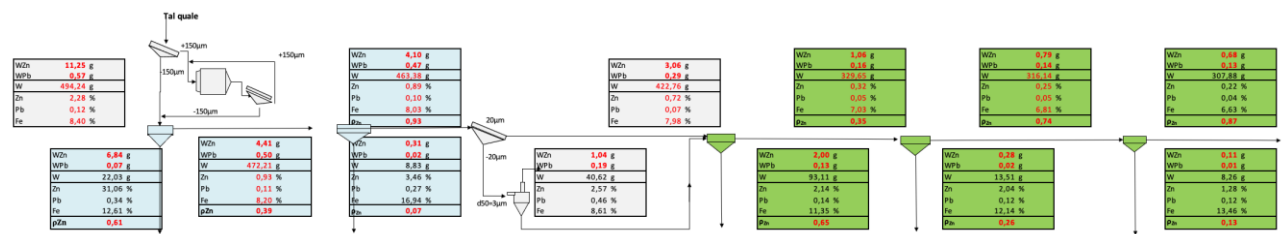


Figura A.26 – Flowsheet prova α .

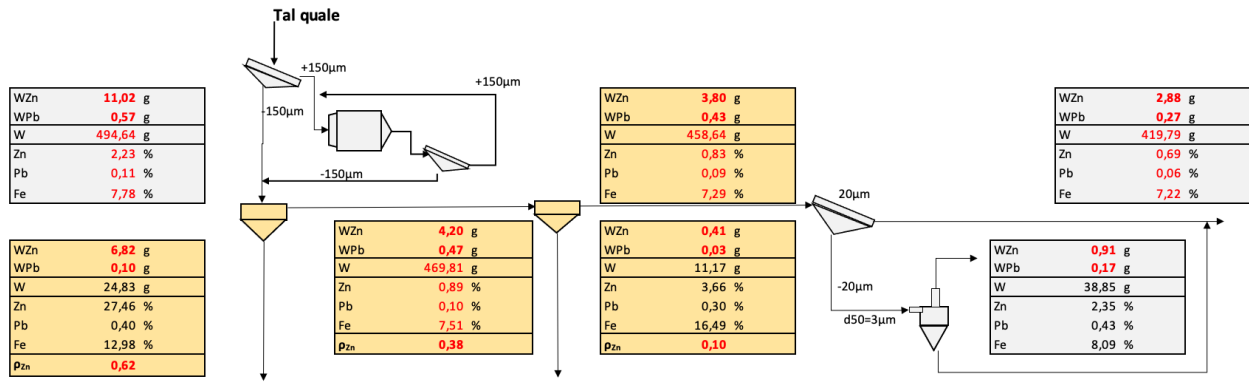


Figura A.27 – Sezione solfuri prova Ω_1 .

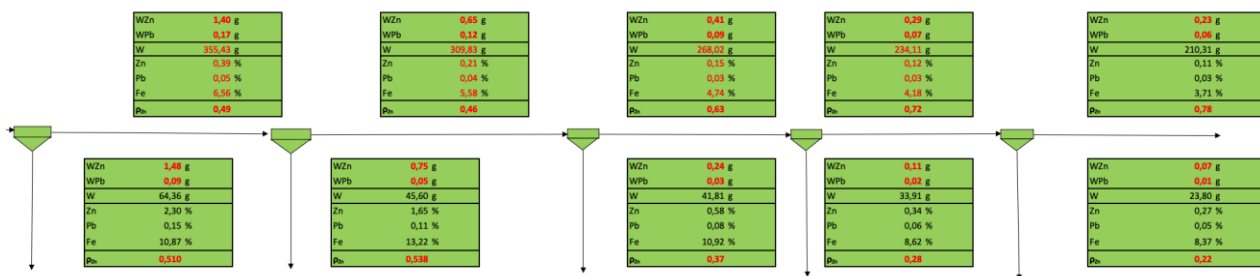


Figura A.28 – Sezione ossidati prova Ω_1 .

APPENDICE B

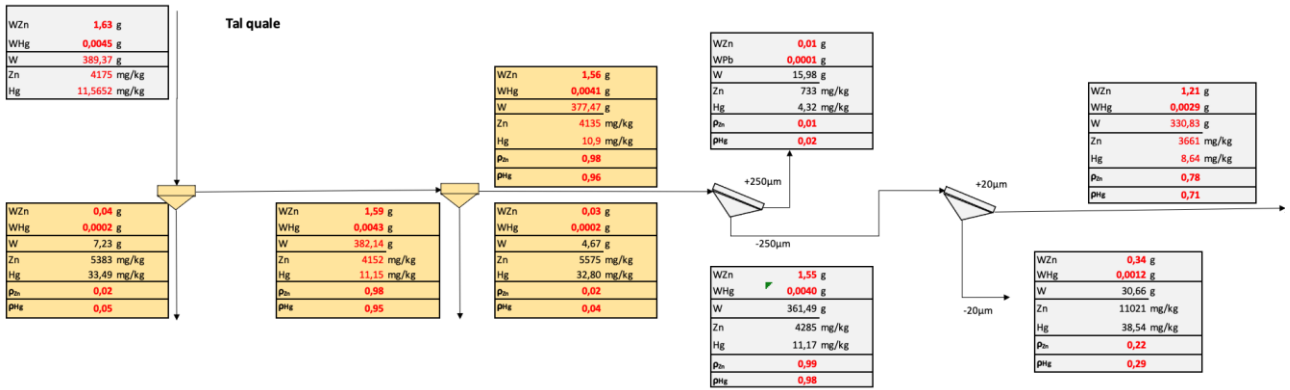


Figura B.1 – BE4_0.0-0.20 m, flottazione carbone, prova 1.

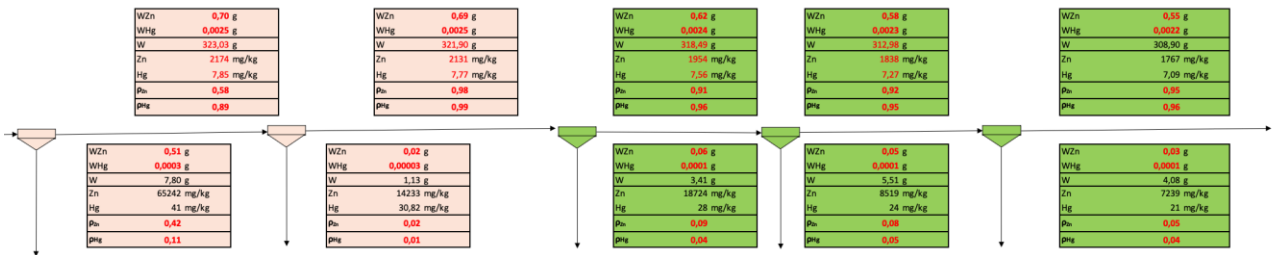


Figura B.2 – BE4_0.0-0.20 m, Flowsheet prova 2.

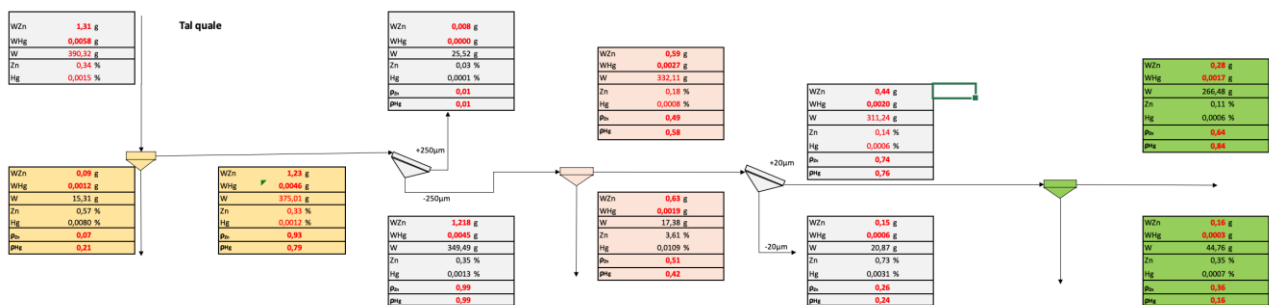


Figura B.3 – Flowsheet BE4_comp.

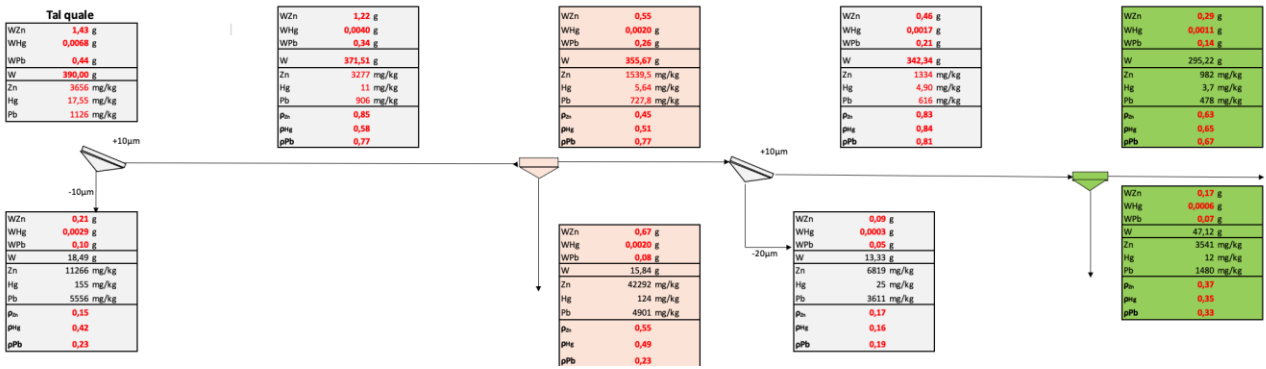


Figura B.7 – Flowsheet BE4_BE5_BE6 prova 3.

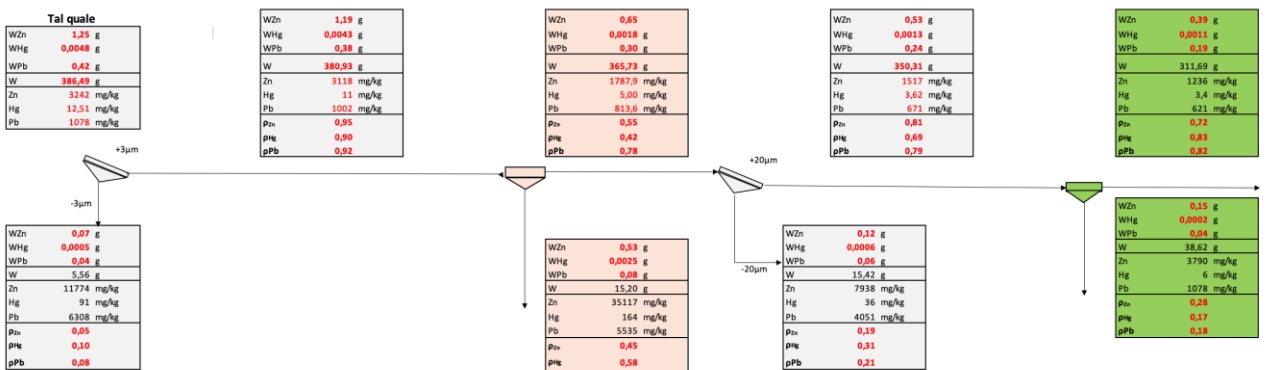


Figura B.8 – Flowsheet BE4_BE5_BE6 prova 4.

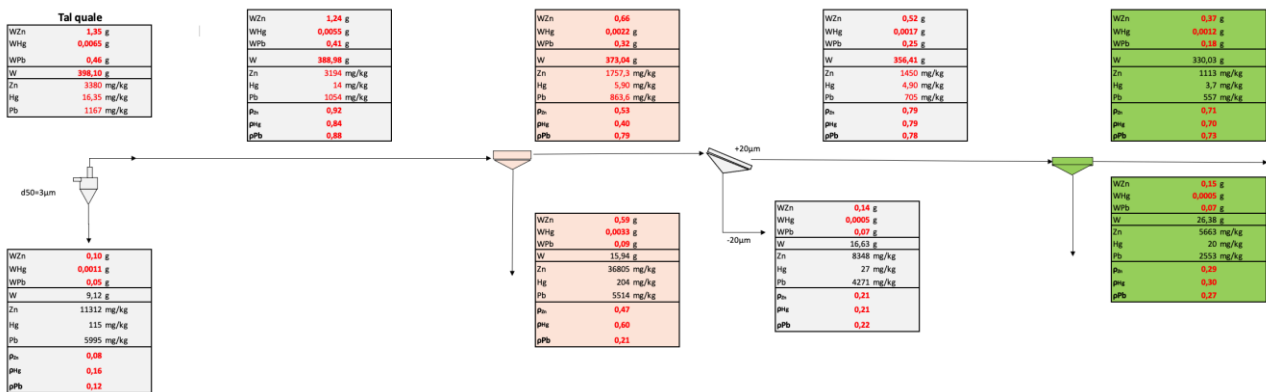


Figura B.9 – Flowsheet BE4_BE5_BE6 prova 5.

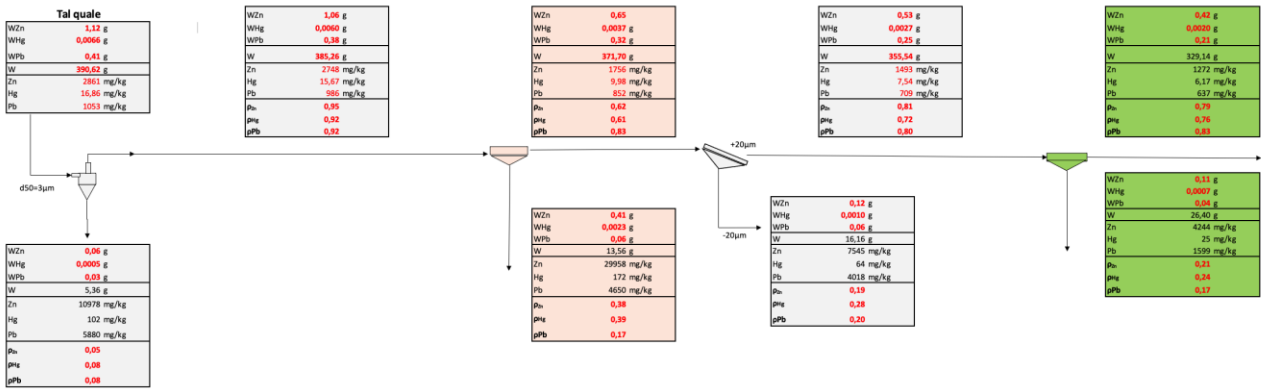


Figura B.10 – Flowsheet BE4_BE5_BE6 prova 6.

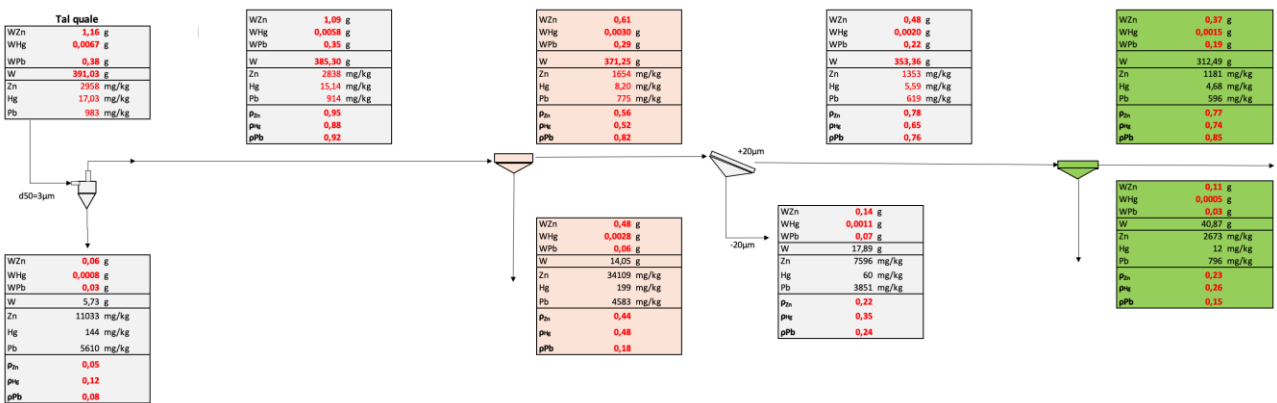


Figura B.11 – Flowsheet BE4_BE5_BE6 prova 7.

BIBLIOGRAFIA

- Adkins, S.J., Pearse, M.J., 1992. The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base-metal sulphide flotation. *Minerals Engineering* 5, 295–310.
- Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F., 2015. A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production* 86, 24–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.009>
- Albrecht, T.W.J., Addai-Mensah, J., Fornasiero, D., 2016. Critical copper concentration in sphalerite flotation: Effect of temperature and collector. *International Journal of Mineral Processing* 146, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.11.010>
- APAT, 2006. I siti minerari italiani (1870 – 2006). Online at: <https://www.isprambiente.gov.it/files/miniere/i-siti-minerari-italiani-1870-2006.pdf>
- Awatey, B., Thanasekaran, H., Kohmuench, J.N., Skinner, W., Zanin, M., 2014. Critical contact angle for coarse sphalerite flotation in a fluidised-bed separator vs. a mechanically agitated cell. *Minerals Engineering* 60, 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.02.009>
- Azgoni, F., Gomez, C.O., Finch, J.A., 2009. Frother persistence: A measure using gas holdup. *Minerals Engineering* 22, 874–878. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.013>
- Babel, B., Penz, M., Schach, E., Boehme, S., Rudolph, M., 2018. Reprocessing of a Southern Chilean Zn Tailing by Flotation—A Case Study. *Minerals* 8, 295. <https://doi.org/10.3390/min8070295>
- Bagci, E., Ekmekci, Z., Bradshaw, D., 2007. Adsorption behaviour of xanthate and dithiophosphate from their mixtures on chalcopyrite. *Minerals Engineering* 20, 1047–1053. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.04.011>
- Bagheri, B., Vazifeh Mehrabani, J., Farrokhpay, S., 2020. Recovery of sphalerite from a high zinc grade tailing. *Journal of Hazardous Materials* 381, 120946. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120946>

- Banks, D., Younger, P.L., Arnesen, R.-T., Iversen, E.R., Banks, S.B., 1997. Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly. *Environmental Geology* 32, 157–174. <https://doi.org/10.1007/s002540050204>
- Bellenfant, G., Guezennec, A.-G., Bodenan, F., d'Hugues, P., Cassard, D., 2013. Reprocessing of mining waste: combining environmental management and metal recovery? Presented at the Eighth International Seminar on Mine Closure, pp. 571–582. https://doi.org/10.36487/ACG_rep/1352_48_Bellenfant
- Boar, P.L., Ingram, L.K., 1970. The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique. *Analyst* 95, 124. <https://doi.org/10.1039/an9709500124>
- Bonomo, L., Careghini, A., Dastoli, S., De Propriis, L., Ferrari, G., Gabellini, M., Saponaro, S., 2009. Feasibility studies for the treatment and reuse of contaminated marine sediments. *Environmental Technology* 30, 817–823. <https://doi.org/10.1080/09593330902990105>
- Broadhurst, J.L., Kunene, M.C., von Blottnitz, H., Franzidis, J.-P., 2015. Life cycle assessment of the desulfurisation flotation process to prevent acid rock drainage: A base metal case study. *Minerals Engineering* 76, 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.013>
- Bruckard, W.J., Sparrow, G.J., Woodcock, J.T., 2011. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides. *International Journal of Mineral Processing* 100, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.001>
- Bulatovic, S.M., 2007. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam; Boston.
- Cao, M., Liu, Q., 2006. Reexamining the functions of zinc sulfate as a selective depressant in differential sulfide flotation—The role of coagulation. *Journal of Colloid and Interface Science* 301, 523–531. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.036>

- Careghini, A., Dastoli, S., Ferrari, G., Saponaro, S., Bonomo, L., De Propriis, L., Gabellini, M., 2010. Sequential solidification/stabilization and thermal process under vacuum for the treatment of mercury in sediments. *J. Soils Sediments* 10, 1646–1656. <https://doi.org/10.1007/s11368-010-0290-7>.
- Castro, S., Goldfarb, J., Laskowski, J., 1974. Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, I. Chemical factors in the sulphidization of copper oxide. *International Journal of Mineral Processing* 1, 141–149. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(74\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0301-7516(74)90010-6)
- Cauwenberg, P., Verdonckt, F., Maes, A., 1998a. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 1. A feasibility study. *Sci. Total Environ.* 209(2-3),113-119. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)80102-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)80102-2).
- Cauwenberg, P., Verdonckt, F., Maes, A., 1998b. Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. 2. Characterisation of flotated fractions 11. *Sci. Total Environ.* 209(2-3),121-131. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)80103-4](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(98)80103-4).
- Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2009. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite. *Advances in Colloid and Interface Science* 145, 97–110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.001>
- Chen, Z., Yoon, R.-H., 2000. Electrochemistry of copper activation of sphalerite at pH 9.2. *International Journal of Mineral Processing* 58, 57–66. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00047-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00047-2)
- Chen, Y., Liu, M., Chen, J., Li, Y., Zhao, C., Mu, X., 2018. A density functional based tight binding (DFTB+) study on the sulfidization-amine flotation mechanism of smithsonite. *Applied Surface Science* 458, 454–463. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.014>
- Chipfunhu, D., Bournival, G., Dickie, S., Ata, S., 2019. Performance characterisation of new frothers for sulphide mineral flotation. *Miner. Eng.* 131, 272–279. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.014>.

- Chipfunhu, D., Zanin, M., Grano, S., 2011. The dependency of the critical contact angle for flotation on particle size – Modelling the limits of fine particle flotation. *Miner. Eng.* 24(1), 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.09.020>.
- Cigagna, M., 2006. Applicazione delle tecniche elettrosmotiche alla consolidazione dei fanghi di risulta dei processi mineralurgici. University of Cagliari
- Cidu, R., Dadea, C., Desogus, P., Fanfani, L., Manca, P.P., Orrù, G., 2012. Assessment of environmental hazards at abandoned mining sites: A case study in Sardinia, Italy. *Applied Geochemistry* 27, 1795–1806. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.014>
- de Wet, J.R., Pistorius, P.C., Sandenbergh, R.F., 1997. The influence of cyanide on pyrite flotation from gold leach residues with sodium isobutyl xanthate. *International Journal of Mineral Processing* 49, 149–169. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00031-2)
- Dai, S., Yu, L., Hu, Z., 2014. Experiment study on recovering lead and zinc from a flotation tailings in Inner Mongolia by flotation. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research* 6 (5), 317 – 323.
- Deng, T., Zhang, B., Li, F., Jin, L., 2017. Sediment washing by EDTA and its reclamation by sodium polyamidoamine-multi dithiocarbamate. *Chemosphere* 168, 450–456. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.152>
- Dermont, G., Bergeron, M., Mercier, G., Richer-Laflèche, M., 2008. Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.* 152(1), 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.043>.
- Dino, G.A., Rossetti, P., Biglia, G., Coulon, F., Gomes, D., Wagland, S., Luste, S., Särkkä, H., Ver, C., Delafeld, M., Pizza, A., 2016. SMART GROUND Project: SMART Data Collection and Integration Platform to Enhance Availability and Accessibility of Data and Information in the EU Territory on Secondary Raw Materials. *Energy Procedia* 97, 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.10.010>

- Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D.M., Moran, C.J., 2014. Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production* 84, 411–420. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.079>
- Ejtemaei, M., Irannajad, M., Gharabaghi, M., 2011. Influence of important factors on flotation of zinc oxide mineral using cationic, anionic and mixed (cationic/anionic) collectors. *Minerals Engineering* 24, 1402–1408. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.05.018>
- Ejtemaei, M., Gharabaghi, M., Irannajad, M., 2014. A review of zinc oxide mineral beneficiation using flotation method. *Advances in Colloid and Interface Science* 206, 68–78. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.02.003>
- El-Shall, H.E., Elgillani, D.A., Abdel-Khalek, N.A., 2000. Role of zinc sulfate in depression of lead-activated sphalerite. *International Journal of Mineral Processing* 58, 67–75. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00055-1](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00055-1)
- Eurostat, 2018. Waste statistics for European Commission, Available at: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Waste_statistics
- Evdokimov, S.I., Evdokimov, V.S., 2014. Metal recovery from old tailings. *Journal of Mining Science* 50, 800–808. <https://doi.org/10.1134/S1062739114040206>
- Evdokimov, S.I., Maslakov, M.P., Evdokimov, V.S., 2016. Construction Materials Based on Wastes from Mining and Metallurgical Industries. *Procedia Engineering* 150, 1574–1581. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.120>
- Falciglia, P.P., Malarbì, D., Maddalena, R., Greco, V., Vagliasindi, F.G.A., 2017. Remediation of Hg-contaminated marine sediments by simultaneous application of enhancing agents and microwave heating (MWH). *Chemical Engineering Journal* 321, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.097>
- Falciglia, P.P., Malarbì, D., Roccaro, P., Vagliasindi, F.G.A., 2020. Innovative thermal and physico-chemical treatments for the clean-up of marine sediments dredged from the Augusta Bay

(Southern Italy). *Regional Studies in Marine Science* 39, 101426.
<https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101426>

Falciglia, P.P., Malarbì, D., Vagliasindi, F.G.A., 2016. Removal of mercury from marine sediments by the combined application of a biodegradable non-ionic surfactant and complexing agent in enhanced-electrokinetic treatment. *Electrochimica Acta* 222, 1569–1577.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.142>

Fečko, P., Janakova, I., Raclavská, H., Tora, B., 2009. Application of flotation in the decontamination of sediments from the Cerny prikop stream. *Polish Journal of Chemical Technology* 11, 8–11. <https://doi.org/10.2478/v10026-009-0003-4>

Finkelstein, N.P., 1997. The activation of sulphide minerals for flotation: a review. *International Journal of Mineral Processing* 52, 81–120. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00067-7](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00067-7)

Fosu, S., Skinner, W., Zanin, M., 2015. Detachment of coarse composite sphalerite particles from bubbles in flotation: Influence of xanthate collector type and concentration. *Minerals Engineering* 71, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.014>

Franks, D.M., Boger, D.V., Côte, C.M., Mulligan, D.R., 2011. Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resources Policy* 36, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2010.12.001>

Fuerstenau, M.C., Jameson, G.J., Yoon, R.H., 2009. *Froth flotation: a century of innovation*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo.

Gilchrist, S., Gates, A., Szabo, Z., Lamothe, P.J., 2009. Impact of AMD on water quality in critical watershed in the Hudson River drainage basin: Phillips Mine, Hudson Highlands, New York. *Environ Geol* 57, 397–409. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1310-4>

Golev, A., Lèbre, E., Corder, G., 2016. The contribution of mining to the emerging circular economy. *AusIMM Bull.* 2016, 30-32.

Grano, S.R., Ralston, J., Johnson, N.W., 1988. Characterization and treatment of heavy medium

slimes in the Mt. Isa mines lead-zinc concentrator. *Minerals Engineering* 1, 137–150.
[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(88\)90004-0](https://doi.org/10.1016/0892-6875(88)90004-0)

Güven, O., Burat, F., Bulut, G., Onal, G., 2010. Evaluation of lead zinc ore tailings by flotation. In: Gülsoy, O.Y., Ergün, L.S., Can, N.M., Çelik, I.B., (Eds.), *Proceedings of the 12th Int. Mineral Processing Symposium (IMPS)*, 6-8 October 2010, Cappadocia- Nevsehir, Turkey (2010).

Haywood, L.K., de Wet, B., de Lange, W., Oelofse, S., 2019. Legislative challenges hindering mine waste being reused and repurposed in South Africa. *The Extractive Industries and Society* 6, 1079–1085. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2019.10.008>

Heron Resources, 2016. Technical Report (Ni43-101) Feasibility Study for the Woodlawn Project New South Wales, Australia. Available at: <https://www.heronresources.com>

Heydari, G., Mehrabani, J.V., Bagheri, B., 2019. Selective separation of galena and sphalerite from pyrite-rich lead-zinc ores: A case study of the Kooshk mine, Central Iran. *International Journal of Mining and Geo-Engineering*. 53 – 1, 43 – 50.
<https://doi.org/10.22059/ijmge.2018253857.594723>

Huang, P., Cao, M., Liu, Q., 2013. Selective depression of sphalerite by chitosan in differential Pb-Zn flotation. *International Journal of Mineral Processing* 122, 29–35.
<https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.04.010>

Iannelli, R., Masi, M., Ceccarini, A., Ostuni, M.B., Lageman, R., Muntoni, A., Spiga, D., Polettoni, A., Marini, A., Pomi, R., 2015. Electrokinetic remediation of metal-polluted marine sediments: experimental investigation for plant design. *Electrochimica Acta* 181, 146–159.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.093>

Irannajad, M., Ejtemaei, M., Gharabaghi, M., 2009. The effect of reagents on selective flotation of smithsonite–calcite–quartz. *Minerals Engineering* 22, 766–771.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.01.012>

Islam, K., Murakami, S., 2021. Global-scale impact analysis of mine tailings dam failures: 1915–2020. *Global Environmental Change* 70, 102361.
<https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2021.102361>

- Jorjani, E., Shahbazi, B., 2007. Environmental assessment of Iranian Lead and Zinc tailing dams. In: Khosla, N.K., Jadhav, G.N. (Eds.), Proceedings of the international seminar on mineral processing technology with focus on industrial minerals and their processing for value addition. Allied Publishers Pvt Ltd., India.
- Jubilee Metals Group, 2019. Kabwe Lead, Zinc & Vanadium Project. Available at: <https://jubileemetalsgroup.com/kabwe-lead-zinc-vanadium-project/>
- Kawatra, S.K., Eisele, T.C., 1992. Froth Flotation – Fundamental Principles. Recovery of pyrite in coal flotation: entrainment or flotation, 1 – 30.
- Kinnunen, P.H.-M., Kaksonen, A.H., 2019. Towards circular economy in mining: Opportunities and bottlenecks for tailings valorization. Journal of Cleaner Production 228, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.171>
- Kirchherr, J., Piscicelli, L., Bour, R., Kostense-Smit, E., Muller, J., Huibrechtse-Truijens, A., Hekkert, M., 2018. Barriers to the Circular Economy: Evidence From the European Union (EU). Ecological Economics 150, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2018.04.028>
- Klimpel, R.R., Isherwood, S., 1991. Some industrial implications of changing frother chemical structure. International Journal of Mineral Processing 33, 369–381. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90064-P](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90064-P)
- Klimpel, R.,R., 1995. The influence of frother structure on industrial coal flotation. In: Kawatra (Ed.), High-efficiency Coal Preparation. SME, Littleton, CO, USA, pp. 141 – 151.
- Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G., Hudson-Edwards, K.A., 2014. Mine tailings dams: Characteristics, failure, environmental impacts, and remediation. Applied Geochemistry 51, 229–245. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.010>
- Laskowski, J.S., Liu, Q., Zhan, Y., 1997. Sphalerite activation: Flotation and electrokinetic studies. Minerals Engineering 10, 787–802. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00057-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00057-5)

- Laskowski, J.S., Tlhone, T., Williams, P., Ding, K., 2003. Fundamental properties of the polyoxypropylene alkyl ether flotation frothers. *International Journal of Mineral Processing* 72, 289–299. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(03\)00105-4](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00105-4)
- Laurence, D., 2011. Establishing a sustainable mining operation: an overview. *Journal of Cleaner Production* 19, 278–284. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.08.019>
- Lèbre, É., Corder, G., 2015. Integrating Industrial Ecology Thinking into the Management of Mining Waste. *Resources* 4, 765–786. <https://doi.org/10.3390/resources4040765>
- Lèbre, É., Corder, G.D., Golev, A., 2017. Sustainable practices in the management of mining waste: A focus on the mineral resource. *Minerals Engineering* 107, 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.12.004>
- Legislative Decree 03/04/2006 n. 152, Norme in materia ambientale. GU 88, 14/04/2006, Suppl. Ord. n. 96/L, 424 pp (in Italian).
- Li, C., Wen, Q., Hong, M., Liang, Z., Zhuang, Z., Yu, Y., 2017. Heavy metals leaching in bricks made from lead and zinc mine tailings with varied chemical components. *Construction and Building Materials* 134, 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.076>
- Lim, M., Han, G.-C., Ahn, J.-W., You, K.-S., Kim, H.-S., 2009. Leachability of Arsenic and Heavy Metals from Mine Tailings of Abandoned Metal Mines. *IJERPH* 6, 2865–2879. <https://doi.org/10.3390/ijerph6112865>
- Liu, J., Ejtemaei, M., Nguyen, A.V., Wen, S., Zeng, Y., 2020. Surface chemistry of Pb-activated sphalerite. *Minerals Engineering* 145, 106058. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106058>
- Liu, J., Wang, Y., Luo, D., Zeng, Y., 2018. Use of ZnSO₄ and SDD mixture as sphalerite depressant in copper flotation. *Minerals Engineering* 121, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.003>
- Liu, Q., Li, Y., Zhao, G., 2019. The Latest Research Progress of Green Building Materials in Lead and Zinc Tailings. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 267, 052024.

<https://doi.org/10.1088/1755-1315/267/5/052024>

- Liu, T., Tang, Y., Han, L., Song, J., Luo, Z., Lu, A., 2017. Recycling of harmful waste lead-zinc mine tailings and fly ash for preparation of inorganic porous ceramics. *Ceramics International* 43, 4910–4918. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.142>
- Liu, T., Li, X., Guan, L., Liu, P., Wu, T., Li, Z., Lu, A., 2016. Low-cost and environment-friendly ceramic foams made from lead–zinc mine tailings and red mud: Foaming mechanism, physical, mechanical and chemical properties. *Ceramics International* 42, 1733–1739. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.131>
- Lottermoser, B.G., 2011. Recycling, Reuse and Rehabilitation of Mine Wastes. *Elements* 7, 405–410. <https://doi.org/10.2113/gselements.7.6.405>
- Luo, X., Feng, B., Wong, C., Miao, J., Ma, B., Zhou, H., 2016. The critical importance of pulp concentration on the flotation of galena from a low grade lead–zinc ore. *Journal of Materials Research and Technology* 5, 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.10.002>
- Lv, C.C., Ding, J., Qian, P., Li, Q.C., Ye, S.F., Chen, Y.F., 2015. Comprehensive recovery of metals from cyanidation tailing. *Minerals Engineering* 70, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.007>
- Malarbì, D., Falciglia, P.P., Vagliasindi, F.G.A., 2015. Removal of Hg from Real Polluted Sediments Using Enhanced-EK Decontamination: Verification of Experimental Methods and Batch-Test Preliminary Results. *Journal of Chemistry* 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/270451>
- Malcoe, L.H., Lynch, R.A., Keger, M.C., Skaggs, V.J., 2002. Lead sources, behaviors, and socioeconomic factors in relation to blood lead of native american and white children: a community-based assessment of a former mining area. *Environmental Health Perspectives* 110, 221–231. <https://doi.org/10.1289/ehp.02110s2221>
- Manca, P.P., Desogus, P., Orrù, G., 2014. The reuse of abandoned Acquaresi mine voids for storage of the Masua flotation tailings. *Int J Coal Sci Technol* 1, 213–220. <https://doi.org/10.1007/s40789-014-0030-5>

- Manca, P.P., Massacci, G., Pintus, D., Sogos, G., 2021. The flotation of sphalerite mine tailings as a remediation method. *Miner. Eng.* 165, 106862. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106862>.
- Mankosa, M.J., Kohmuench, J.N., Christodoulou, L., Luttrell, G.H., 2016. Recovery of values from a porphory copper tailings stream. In: *Proceedings of the 28th International Mineral Processing Congress (IMPC)*, September 11-15, 2016, Quebec City Convention Center, Quebec, Canada (2016), paper 457, 10 pp.
- Medas, D., Cidu, R., De Giudici, G., Podda, F., 2013. Geochemical Behaviour of Rare Earth Elements in Mining Environments under Non-Acidic Conditions. *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 578–581. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.023>
- Miettinen, T., Ralston, J., Fornasiero, D., 2010. The limits of fine particle flotation. *Miner. Eng.* 23(5), 420–437. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.12.006>
- Mirzenami, M., Cawley, P., Finch, J.,A., 2012. Comparison of electrokinetic behaviour of pentandlite from various sources. In : *Proceedings of the 26th International Mineral Processing Congress (IMPC)*, New Delhi, India, Paper No. 987: 3412 – 3418.
- Misra, M., Miller, J.D., Song, Q.Y., 1985. The effect of SO₂ in the flotation of sphalerite and chalcopyrite. In: Forsberg, K.S.E. (Ed.), *Flotation of Sulphide Minerals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 175–196.
- Morris, G., Pursell, M.R., Neethling, S.J., Cilliers, J.J., 2008. The effect of particle hydrophobicity, separation distance and packing patterns on the stability of a thin film. *Journal of Colloid and Interface Science* 327, 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.08.007>
- Morseletto, P., 2020. Targets for a circular economy. *Resources, Conservation and Recycling* 153, 104553. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104553>
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2001. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology* 60, 193–207.

[https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(00)00101-0)

- Navidi Kashani, A.H., Rashchi, F., 2008. Separation of oxidized zinc minerals from tailings: Influence of flotation reagents. *Minerals Engineering* 21, 967–972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.04.014>
- New Century Resources, 2019. Macquarie Mining Forum Presentation. Available at: <https://newcenturyresources.com/wp-content/uploads/2019/08/Macquarie-Mining-Forum-Presentation-June-2019.pdf>
- Ou, X.L., Guo, Y.P., Zhong, G.H., Li, B.Q., Chen, Y., Cao, X.P., 2014. Manufacture of the Glass-Ceramics from the Lead-Zinc Tailings by Sintering. *AMR* 955–959, 2818–2823. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2818>
- Pan, Y., Bournival, G., Ata, S., 2021. The role of non-frothing reagents on bubble size and bubble stability. *Minerals Engineering* 161, 106652. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106652>
- Peres, A.E.C., Borges, A.A.M., Galery, M., 1994. The effect of the dispersion degree on the floatability of an oxidized zinc. *Mineral Engineering* 7 (11), 1435 – 439.
- Pinna, F., 2021. Emissione di particolato da bacini sterili esposti all'azione eolica. University of Cagliari.
- Quast, K., Hobart, G., 2006. Marmatite depression in galena flotation. *Minerals Engineering* 19, 860–869. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.022>
- Rahman, M.K.A.E.-, Maes, A., Cauwenberg, P., 1999. Removal of Heavy Metal Impurities from Dredged River Sediment. *Chem. Eng. Technol.* 22, 707–712. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4125\(199908\)22:8<707::AID-CEAT707>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4125(199908)22:8<707::AID-CEAT707>3.0.CO;2-Y)
- RAS, 2003. Regione Autonoma della Sardegna; Assessorato della Difesa dell'Ambiente. Dossier sui siti di interesse nazionale del Sulcis Iglesiente Guspinese. Legge 426/1998, Decreto Ministeriale 468/2001, Decreto 12 Marzo 2003.

- RAS, 2007. Regione Autonoma della Sardegna; Assessorato dell'Industria: PRAE (Piano Regionale delle Attività Estrattive); Relazione generale. Ottobre 2007
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy* 78, 3–20.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.01.001>
- Rulkens, W., 2005. Introduction to the Treatment of Polluted Sediments. *Rev Environ Sci Biotechnol* 4, 213–221. <https://doi.org/10.1007/s11157-005-2167-6>
- Salum, M.J.G., de Araujo, A.C., Peres, A.E.C., 1992. The role of sodium sulphide in amine flotation of silicate zinc minerals. *Minerals Engineering* 5, 411–419.
[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90220-4](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90220-4)
- Shang, Y., Tan, X., 2016. Study of New Process Technology for Low-grade Refractory Zinc Oxide Ore. *Procedia Environmental Sciences* 31, 195–203.
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.026>
- Shen, W.Z., Fornasiero, D., Ralston, J., 1998. Effect of collectors, conditioning pH and gases in the separation of sphalerite from pyrite. *Minerals Engineering* 11, 145–158.
[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00147-7](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00147-7)
- Sierra, C., Menéndez-Aguado, J.M., Afif, E., Carrero, M., Gallego, J.R., 2011. Feasibility study on the use of soil washing to remediate the As–Hg contamination at an ancient mining and metallurgy area. *Journal of Hazardous Materials* 196, 93–100.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.080>
- Soltani, F., Koleini, S.M.J., Abdollahy, M., 2014. Optimization of Cu–Zn Massive Sulphide Flotation by Selective Reagents. *Journal of The Institution of Engineers (India) Ser. D* 95, 125–134.
<https://doi.org/10.1007/s40033-014-0043-7>
- Shu, W.S., Ye, Z.H., Lan, C.Y., Zhang, Z.Q., Wong, M.H., 2001. Acidification of lead/zinc mine tailings and its effect on heavy metal mobility. *Environment International* 26, 389–394.
[https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(01\)00017-4](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(01)00017-4)

- Su, Z., Chen, Q., Zhang, Q., Zhang, D., 2019. Recycling Lead–Zinc Tailings for Cemented Paste Backfill and Stabilisation of Excessive Metal. *Minerals* 9, 710.
<https://doi.org/10.3390/min9110710>
- Sun, W., Su, J., Zhang, G., Hu, Y., 2012. Separation of sulfide lead-zinc-silver ore under low alkalinity condition. *J. Cent. South Univ.* 19, 2307–2315.
<https://doi.org/10.1007/s11771-012-1276-y>
- Taha, Y., Benzaazoua, M., 2019. Editorial for Special Issue “Towards a Sustainable Management of Mine Wastes: Reprocessing, Reuse, Revalorization, and Repository.” *Minerals* 10, 21.
<https://doi.org/10.3390/min10010021>
- Tayebi-Khorami, M., Edraki, M., Corder, G., Golev, A., 2019. Re-Thinking Mining Waste through an Integrative Approach Led by Circular Economy Aspirations. *Minerals* 9, 286.
<https://doi.org/10.3390/min9050286>
- Trahar, W.J., 1981. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *Int. J. Miner. Process.* 8(4), 289–327. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90019-3](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90019-3).
- USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1996. SW-846 Test Method 3052: Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices. 20 pp. Available at: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/3052.pdf> (accessed 04/11/2021).
- Vanthuyne, M., Maes, A., Cauwenberg, P., 2003. The use of flotation techniques in the remediation of heavy metal contaminated sediments and soils: an overview of controlling factors. *Minerals Engineering* 16, 1131–1141. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.06.012>
- Vare, L.L., Baker, M.C., Howe, J.A., Levin, L.A., Neira, C., Ramirez-Llodra, E.Z., Reichelt-Brushett, A., Rowden, A.A., Shimmiel, T.M., Simpson, S.L., Soto, E.H., 2018. Scientific Considerations for the Assessment and Management of Mine Tailings Disposal in the Deep Sea. *Front. Mar. Sci.* 5, 17. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00017>

- Veetil, D.P., Mercier, G., Blais, J.-F., Chartier, M., 2014a. Optimization of Operating Parameters for the Selective Flotation of Heavy Metals from Contaminated Fine Sediment Using Response Surface Model. *Soil Sediment Contam.* 23(2), 107–125. <https://doi.org/10.1080/15320383.2013.783556>.
- Xiao, H., Liu, Q.J., Jiang, M.G., Yang, J.L., 2012. Research of Refractory Oxidized Lead-Zinc Ore in Lanping. *AMR* 581–582, 1110–1114. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.581-582.1110>
- Wang, H., Wen, S., Han, G., Feng, Q., 2019. Effect of copper ions on surface properties of ZnSO₄-depressed sphalerite and its response to flotation. *Separation and Purification Technology* 228, 115756. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115756>
- Wills, B.A., Finch, J.A., 2016. *Wills' Mineral Processing Technology. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, eighth ed. Elsevier, Amsterdam.
- Wu, D., Wen, S., Deng, J., Liu, J., Mao, Y., 2015. Study on the sulfidation behavior of smithsonite. *Applied Surface Science* 329, 315–320. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.167>
- Yin, Z., Sun, W., Hu, Y., Zhang, C., Guan, Q., Wu, K., 2018. Evaluation of the possibility of copper recovery from tailings by flotation through bench-scale, commissioning, and industrial tests. *Journal of Cleaner Production* 171, 1039–1048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.020>
- Zhang, L., Xu, Z., 2018. A critical review of material flow, recycling technologies, challenges and future strategy for scattered metals from minerals to wastes. *Journal of Cleaner Production* 202, 1001–1025. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.073>
- Zhang, P., Ou, L., Zeng, L., Zhou, W., Fu, H., 2019. MLA-based sphalerite flotation optimization: Two-stage roughing. *Powder Technology* 343, 586–594. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.085>
- Zhao, Y., Zang, L., Li, Z., Qin, J., 2012. Discussion on the Model of Mining Circular Economy. *Energy Procedia* 16, 438–443. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.01.071>

Zhou, G.Y., Li, W.J., Chen, Y., Song, Y.S., 2014. Study on Recovery of Lead-Zinc Tailing Ore by Electrochemical Flotation. Applied Mechanics and Materials Vols 675–677, 1451–1454.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.675-677.1451>