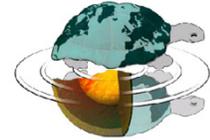




Università degli Studi di Milano  
Dipartimento di Scienze della Terra «A. Desio»



# **Strategie innovative per la gestione del rischio ambientale nel distretto minerario a rame dell'Albania Settentrionale**

**Giovanni Grieco**

COFIN2010-2011 “Mineral-biosphere interaction: consequences for the environment  
and human health”



## Tailing dumps

**L'analisi del flow sheet come approccio alla valutazione ambientale  
di tailing eterogenei ricchi in zolfo**

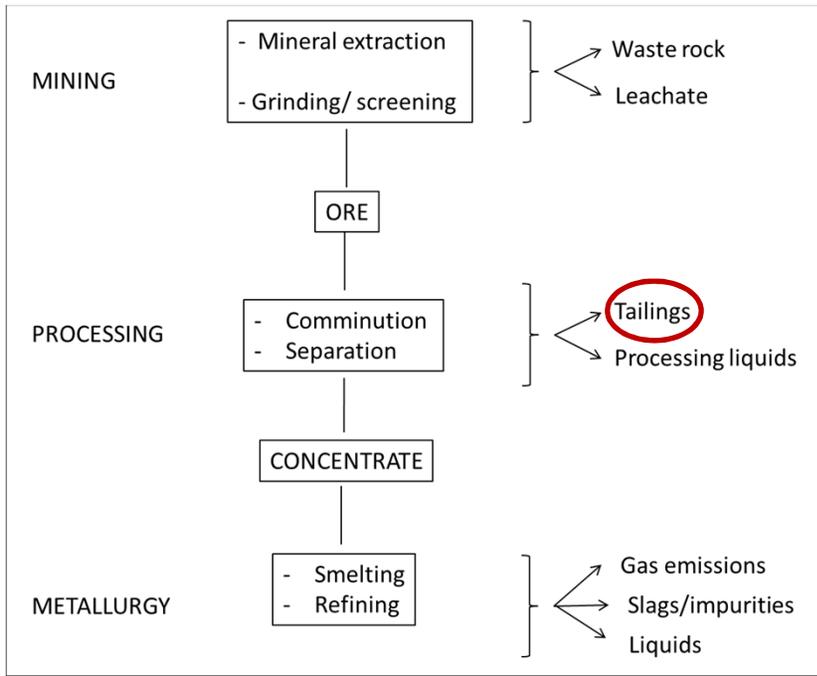


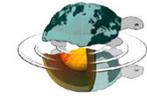
**Data processing**



**Gestione razionale dei tailings**

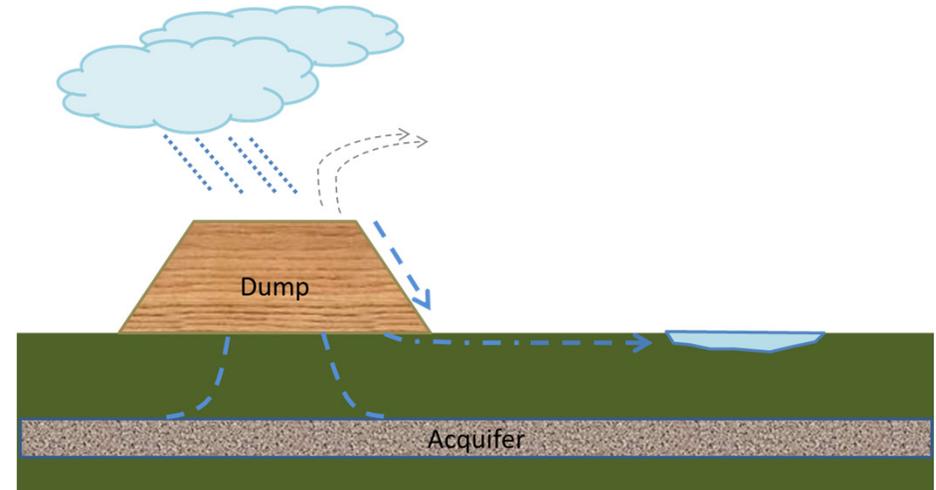






## Acid Mine Drainage (AMD)

- Produzione di acque acide
- Alterazione dei solfuri e rilascio di acido solforico
- Mobilizzazione dei metalli
- Analisi quantitative del fenomeno (ABA)

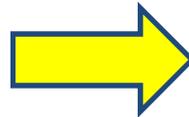


	Reactivity	Acidity
Pyrite ( $\text{FeS}_2$ )	↑	↑
Marcasite ( $\text{FeS}_2$ )	↑	↑
Pyrrhotite ( $(\text{Fe, Ni})_9\text{S}_8$ )	↑	↑
Covellite ( $\text{CuS}$ )	↑	↑
Galena ( $\text{PbS}$ )	↑	↑

## Discariche di tailings

### GESTIONE

**Caratterizzazione e  
analisi di rischio**



- Controllo a miniera aperta
- Remediation dopo la chiusura

## Eterogeneità

Diverse origini del minerale

Variazioni nel flow sheet

Variazioni nei prodotti

Evoluzione delle tecniche  
di separazione



## Tailing dumps

**L'eterogeneità – chiave per una remediation mirata**

**Quantificazione**



**Separazione**

**PROCESSING FLOWSHEET**

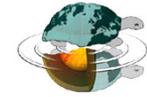
**GRAVITY PROCESSING METHOD**

**Benefici ambientali ed economici**

**Gestione specifica**

**Materie prime seconde**

# Pirite



- Nuovi mercati
- Nuove tecnologie



## Recycling

### Parametri

- Tecnici
- Ambientali
- Economici



### Prodotti

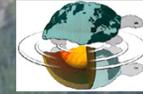
- Target
- Packaging
- Sicurezza

Analisi economica costi-benefici

## Tailings

- Già estratti e parzialmente lavorati
- Rilavorazione per la trasformazione in prodotto commerciale

**Separazione secondaria  
di pirite**



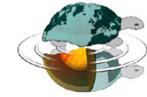
## Cu - mining districts of Northern Albania

- 2014 UE candidate
- Numerosi siti abbandonati
- Legislazione recente

USGS, 2013

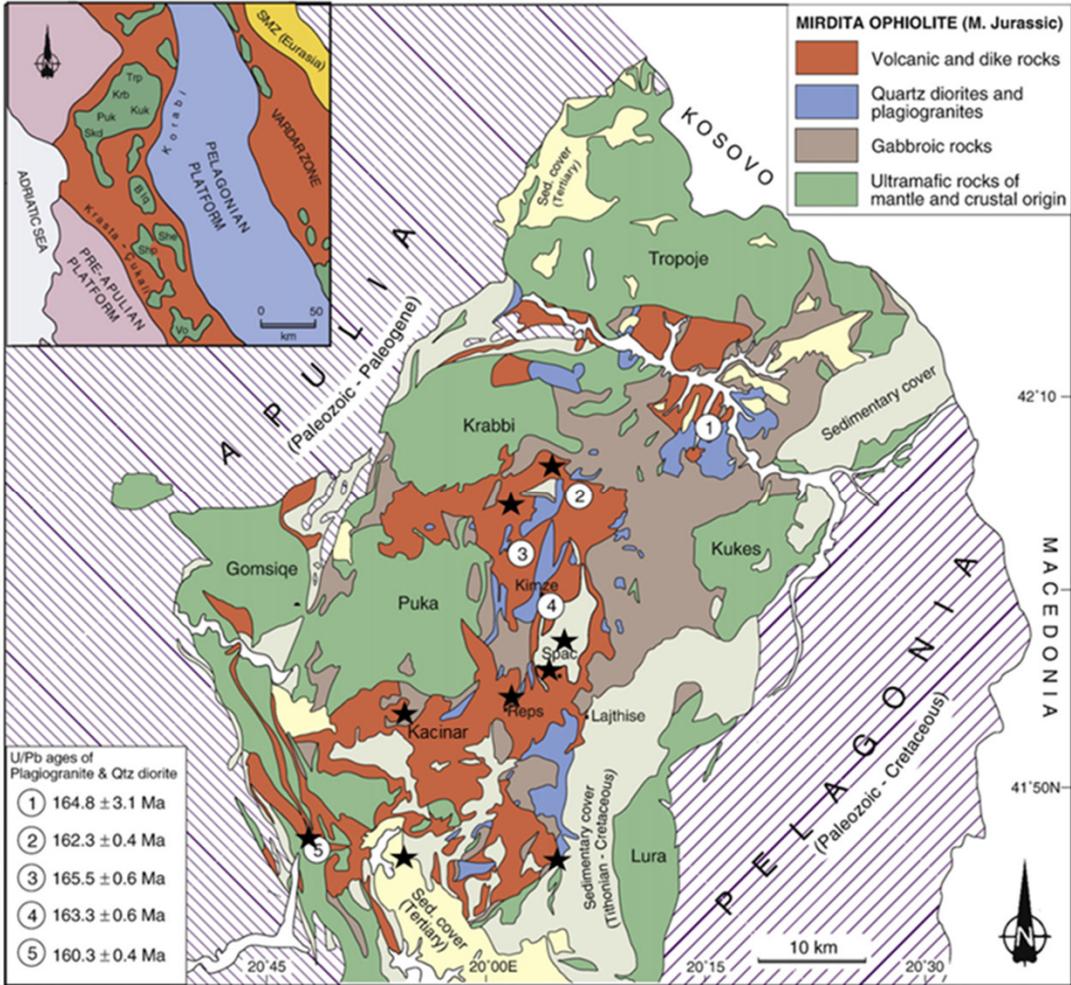
Commodity	u.m.	
Chromite ore (18-42% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	t	529 592
Cu ore ( 1.45% avg)	t	507 105
Fe, Fe alloys, Fe-chromium	t	24 692
Ni ore	t	215 086
Clay, caolin	10 <sup>3</sup> t	1 181
Gypsum	t	126 399
Lime	t	23 007
Limestone	m <sup>3</sup>	3 257 513
Silica sand	t	150
Natural gas	10 <sup>3</sup> m <sup>3</sup>	18 300
Crude petroleum	10 <sup>3</sup> 42-gallon barrels	7 937
Bitumen	t	169 800
Coke	t	10 000





# Cu – Il distretto minerario dell'Albania Settentrionale

- Mineralizzazioni vulcanogeniche e vulcano-sedimentarie a solfuri, prevalentemente stockwork e disseminati



Spaç



## Cu – Il distretto minerario dell'Albania Settentrionale

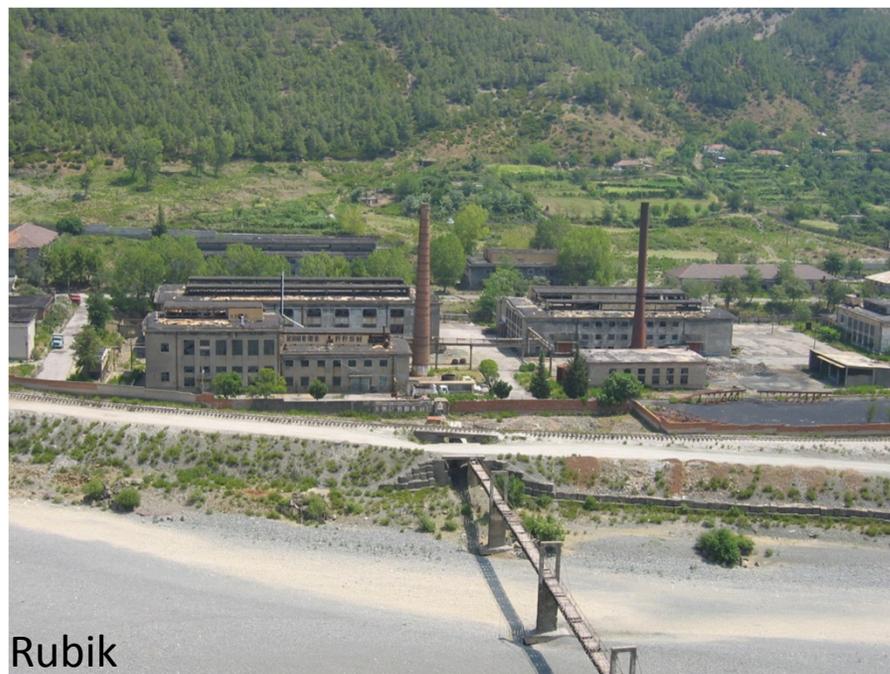


Spaç

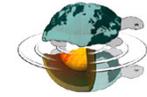
- 1935-presente
- Circa 25 miniere
- 4 impianti mineralurgici
- 1 impianto metallurgico



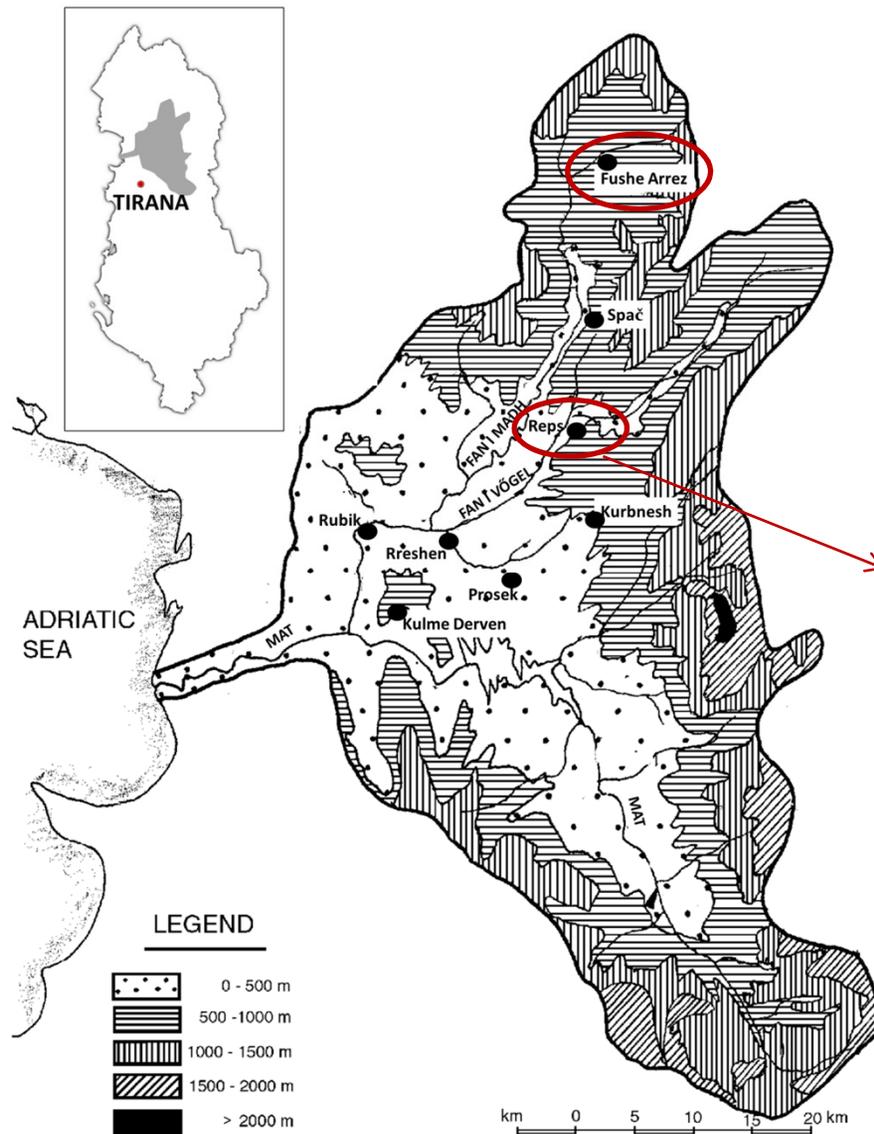
Fushe Arrez



Rubik

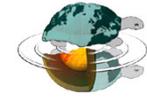


## Cu – Il distretto minerario dell'Albania Settentrionale



- **Reps**: sito abbandonato
  - Miniera
  - Impianto di separazione
- **Fushe Arrez**: sito operativo
  - Miniera di Munella
  - Miniera di Lak Roshi
  - Impianto di separazione





## **Cu – Il distretto minerario dell'Albania Settentrionale**

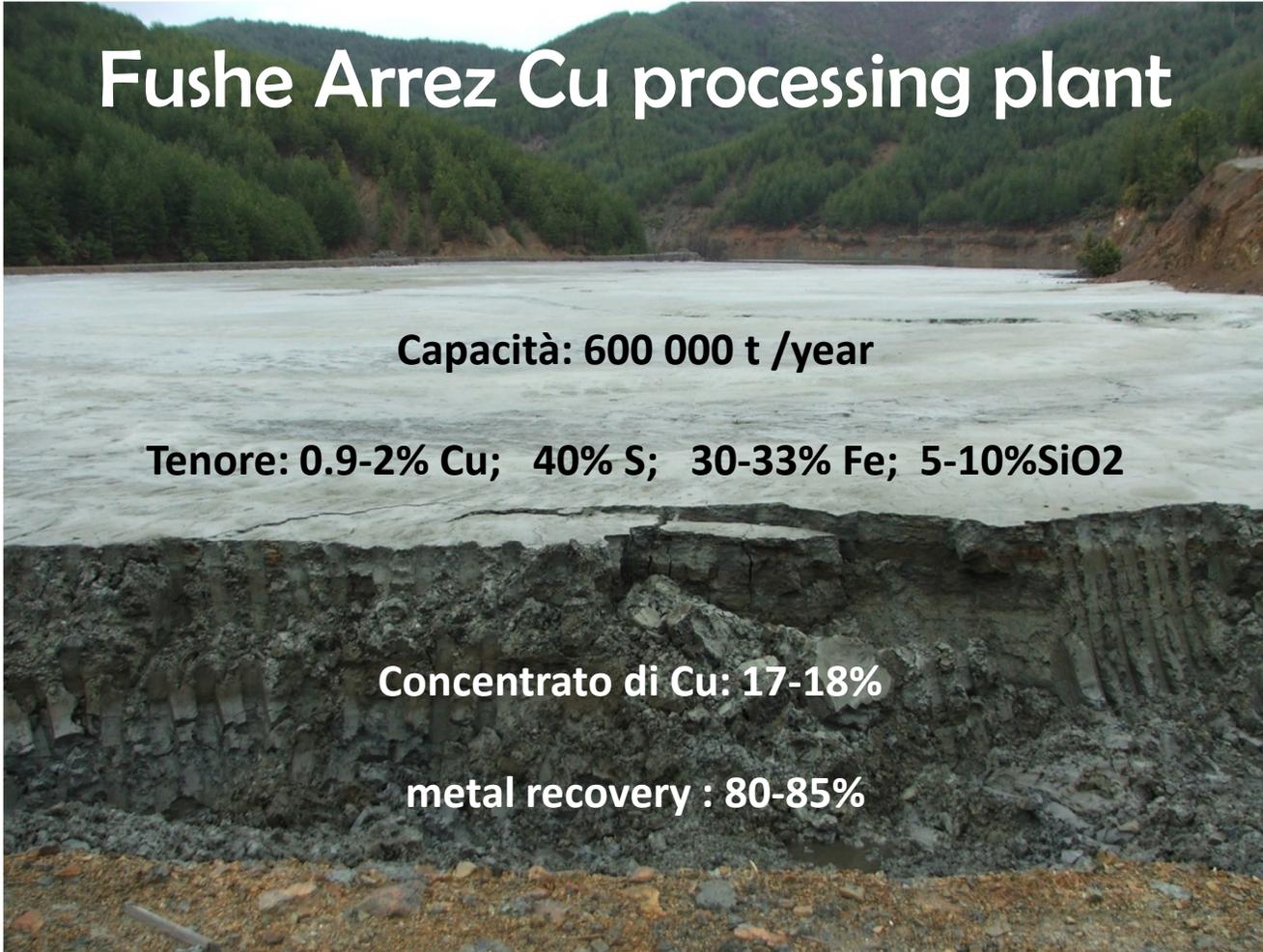
### **Fushe Arrez Cu processing plant**

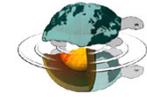
**Capacità: 600 000 t /year**

**Tenore: 0.9-2% Cu; 40% S; 30-33% Fe; 5-10%SiO<sub>2</sub>**

**Concentrato di Cu: 17-18%**

**metal recovery : 80-85%**

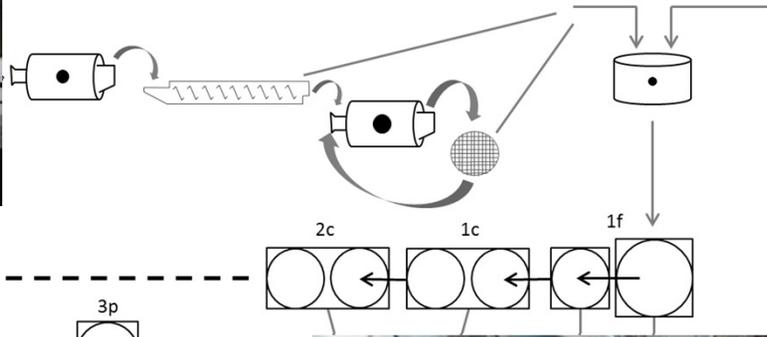




# Cu – Il distretto minerario dell’Albania Settentrionale



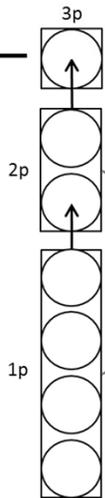
Impianto di Fushe Arrez

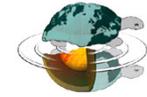


30-35%S

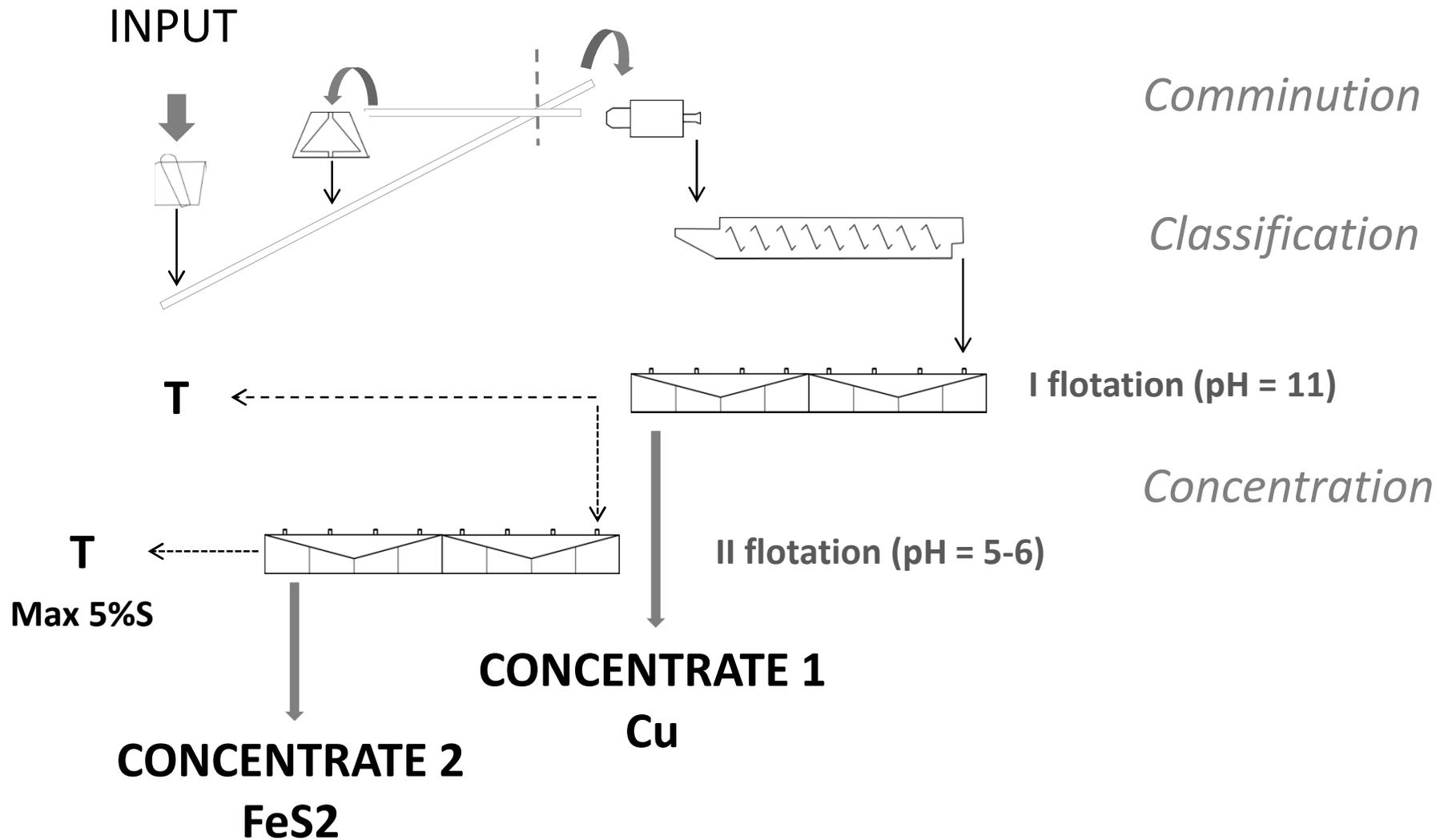
T

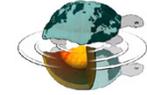
C





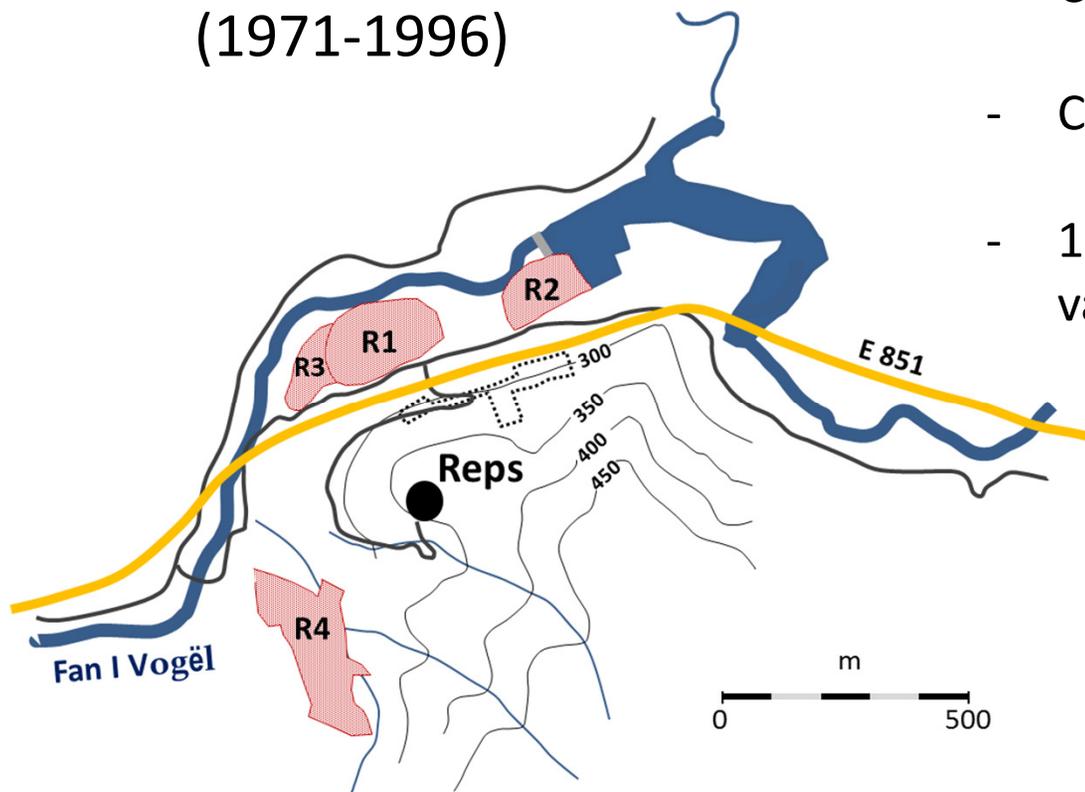
# Doppia flottazione





# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings

## Reps, Mirdita District (1971-1996)

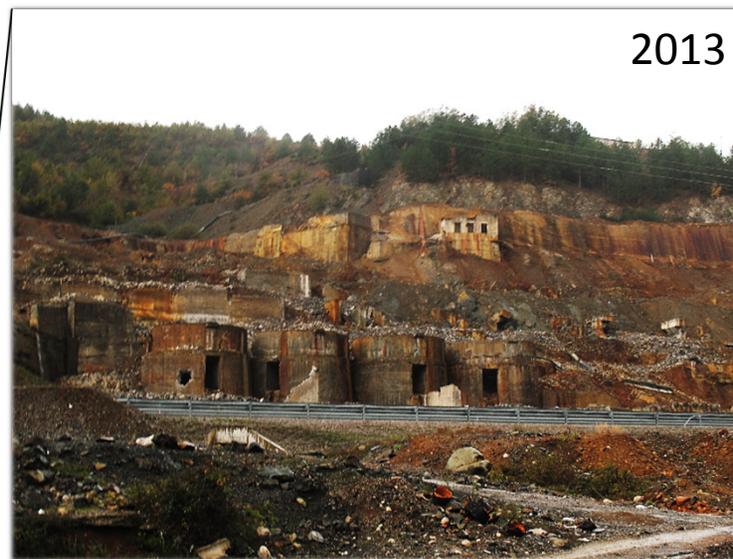


- Mining and processing site
- Cu concentrate (single flotation)
- Cu + Py concentrate (double flotation)
- 1 dry- stacked tailing dumps and 3 valley-fill impoundment

R1 and R2 selected as  
case- study



## Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings





## Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings





# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings



36 solid samples

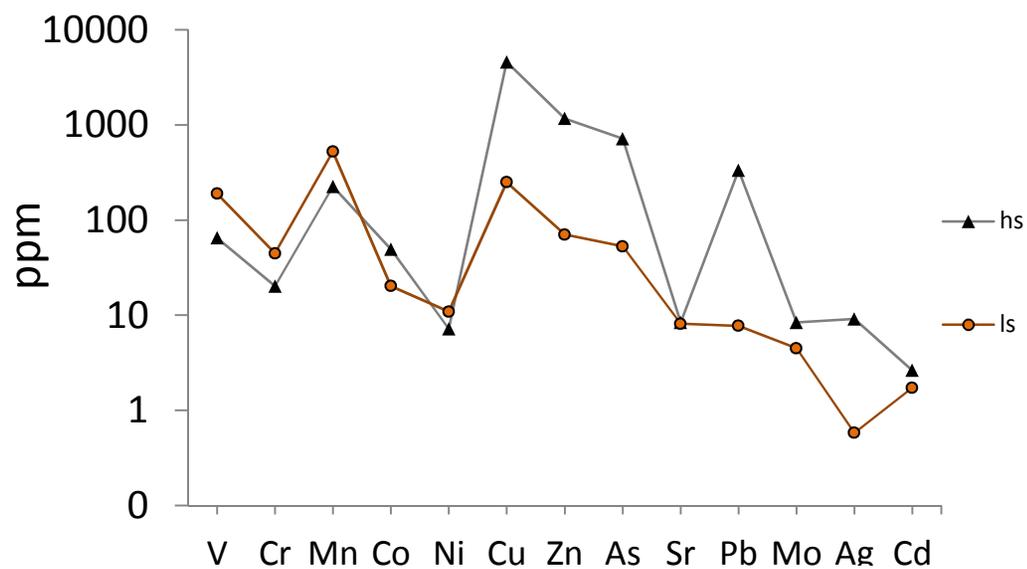
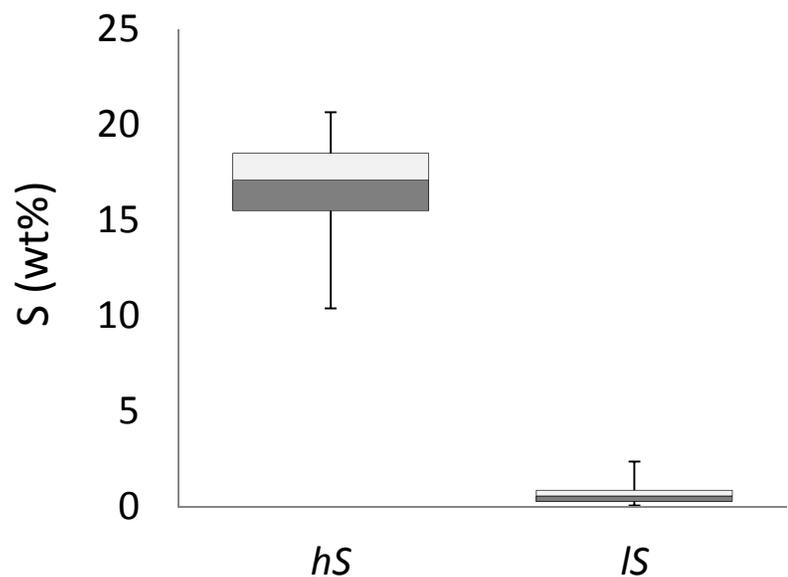


23 superficial water samples





## Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings



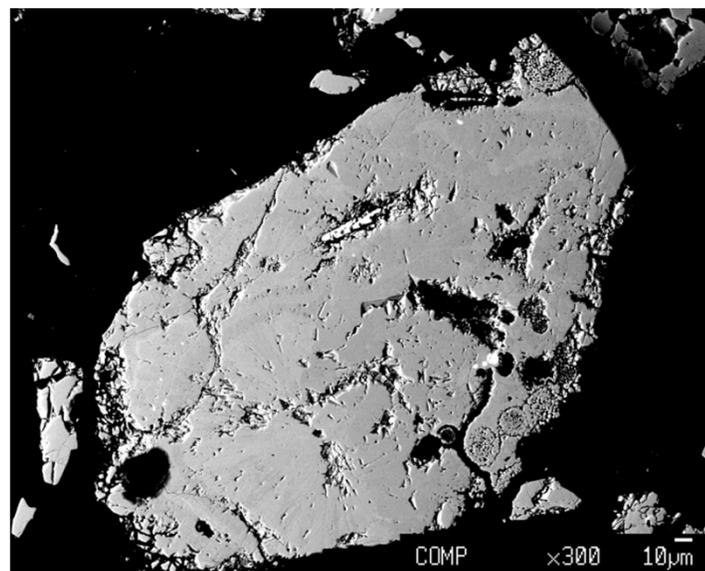
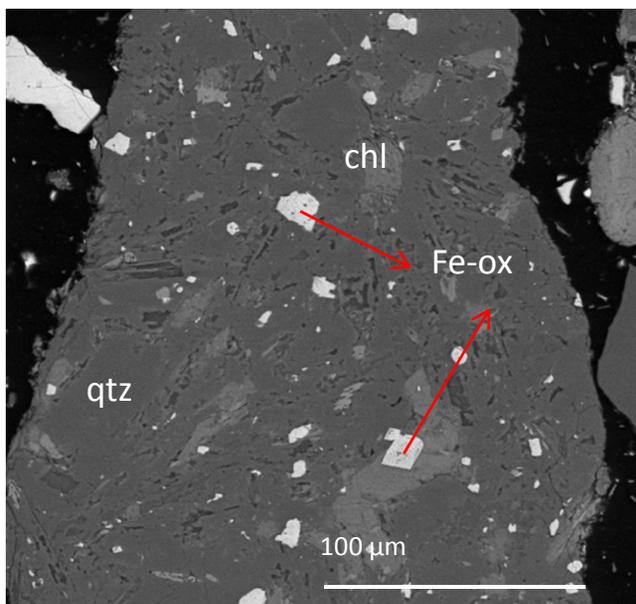


## Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings

### Sulfide paragenesis

Reps 2: pyrite, marcasite, minor chalcopyrite, sphalerite and Cu-As sulfo-salts.

Reps 1: sulfides < 1%.

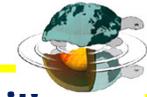


### Gangue

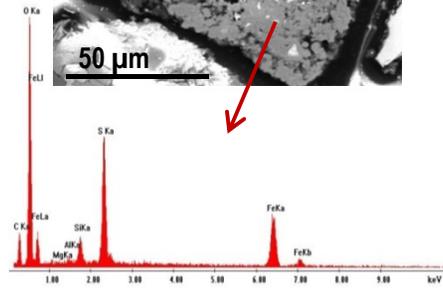
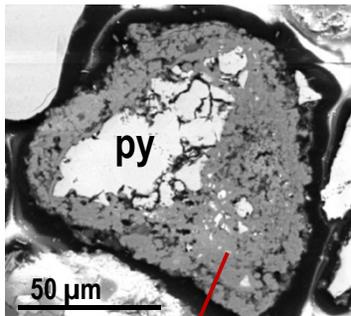
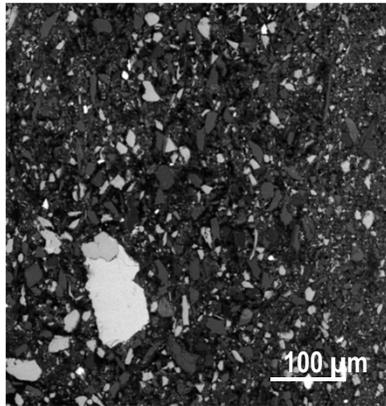
qz, chl, ep, feld,  
Fe and Fe-Mg spinels.

### Alteration phases

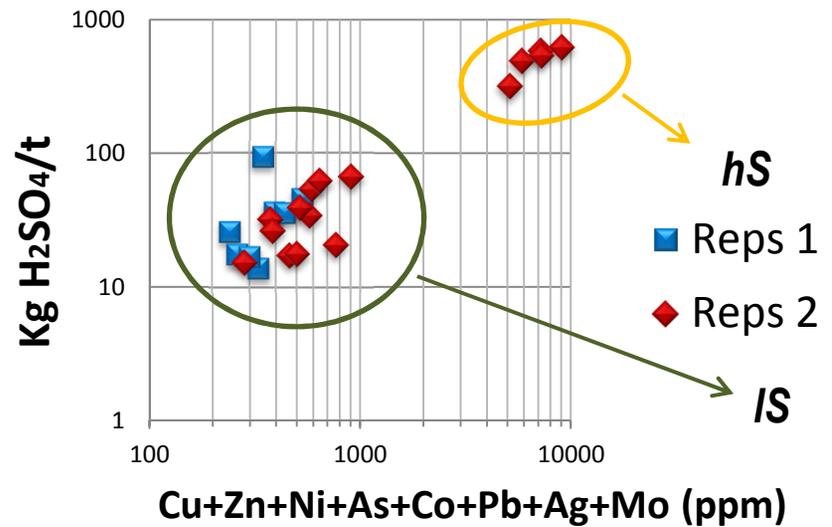
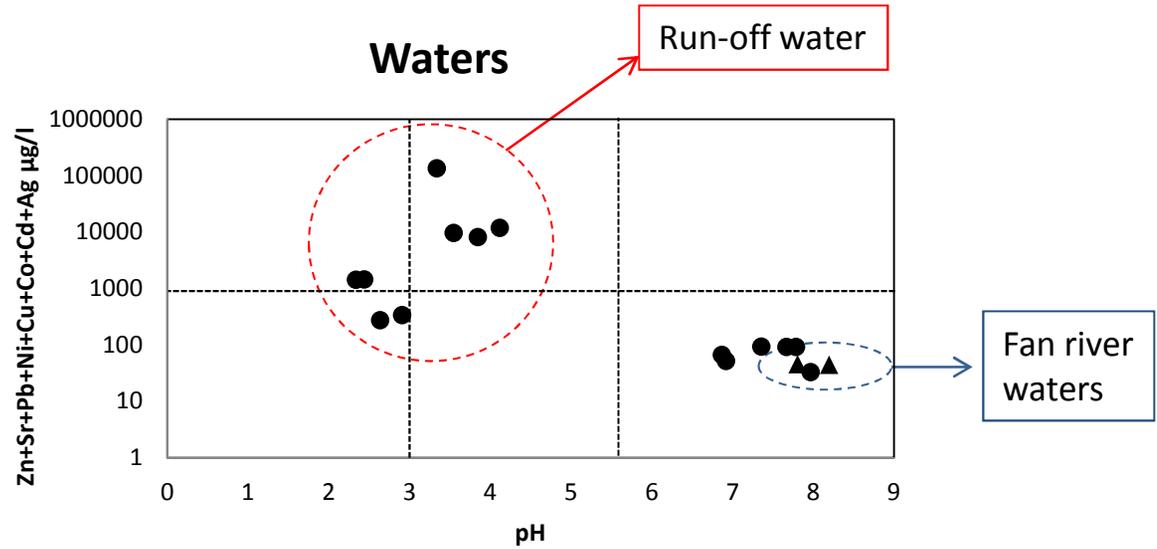
Hydrated Fe-sulfates and hydroxides.



# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings



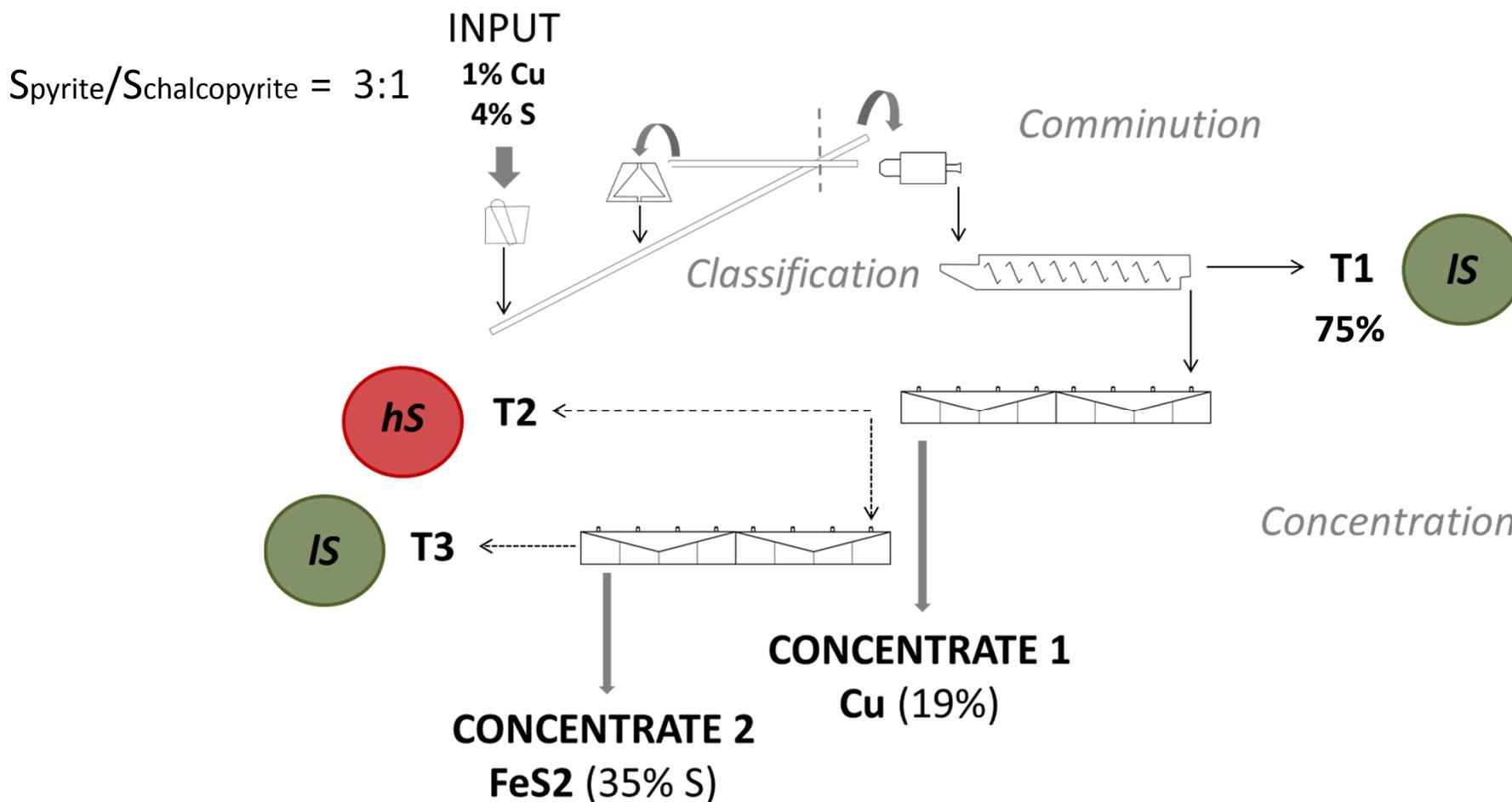
- Lack of buffering
- AD persistence:  $4 \cdot 10^3$  years





# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings

## Quantitative flow-sheet data and assumptions





## Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings

### Quantitative flow-sheet

$$(S_{\text{feed}} * F_{\text{feed}}) + (S_{\text{ls}} * T1) = S_{\text{ore}} \quad \longrightarrow \quad S_{\text{feed}} = 13.9\%$$

$$F_{\text{Cu}} * (C_{\text{Uout}}) + (1 - F_{\text{Cu}}) * (C_{\text{Uhs}}) = C_{\text{Uconc}} \quad \longrightarrow \quad F_{\text{Cu}} = 17.8\%$$

$$(F_{\text{py}} * S_{\text{conc}}) + (1 - F_{\text{py}}) * (S_{\text{ls}}) = S_{\text{feed}} \quad \longrightarrow \quad F_{\text{py}} = 54\%$$



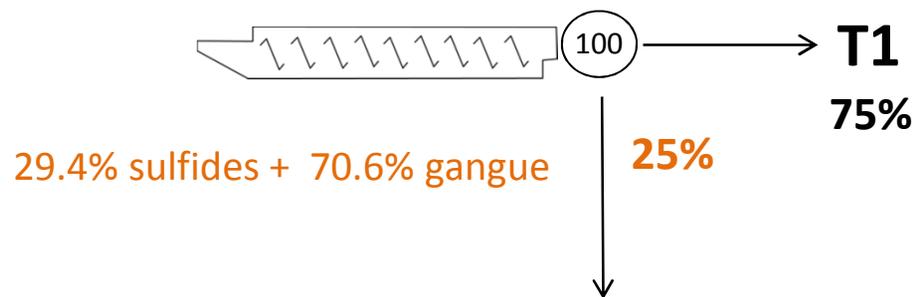
# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings

INPUT

1% Cu

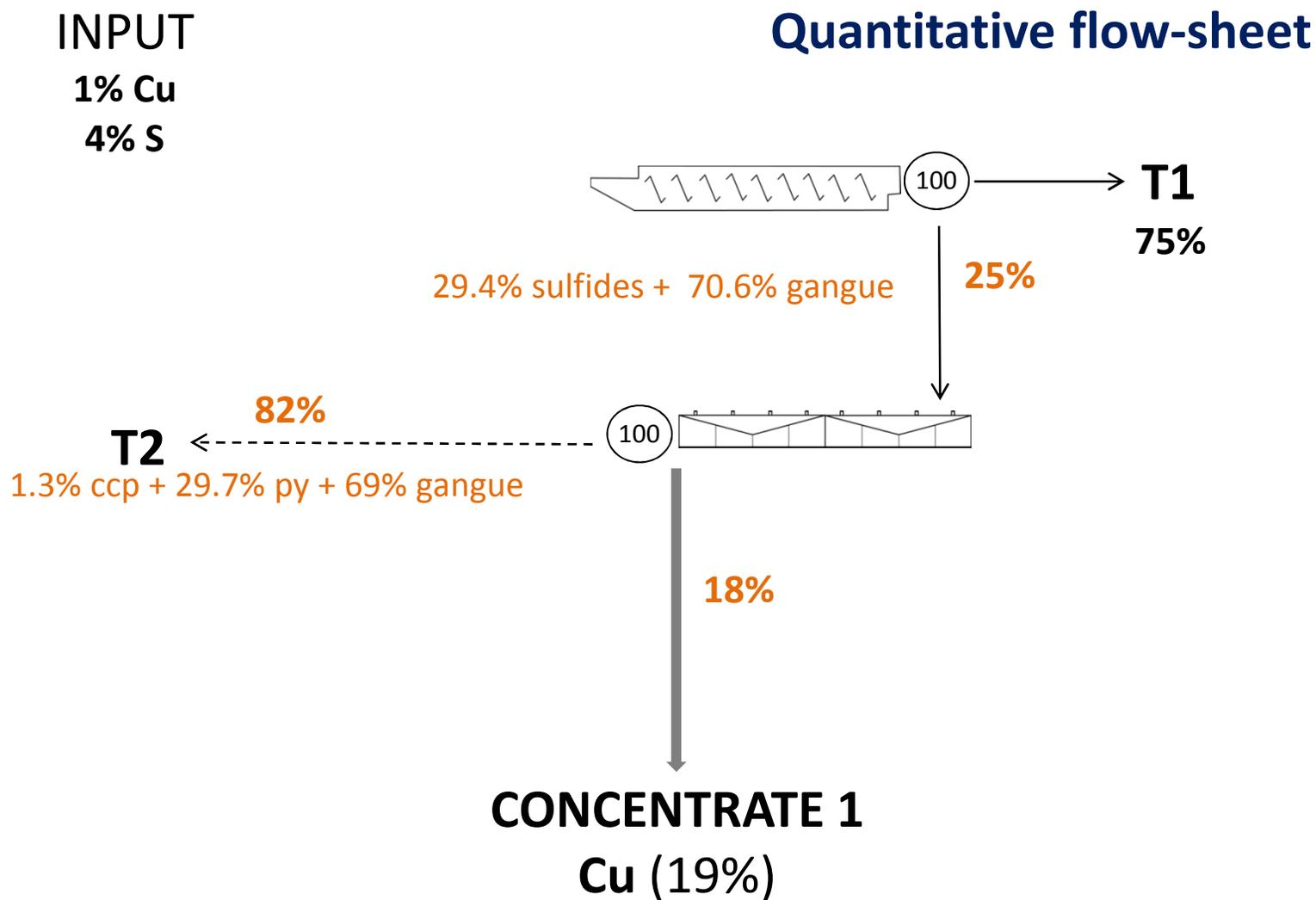
4% S

## Quantitative flow-sheet



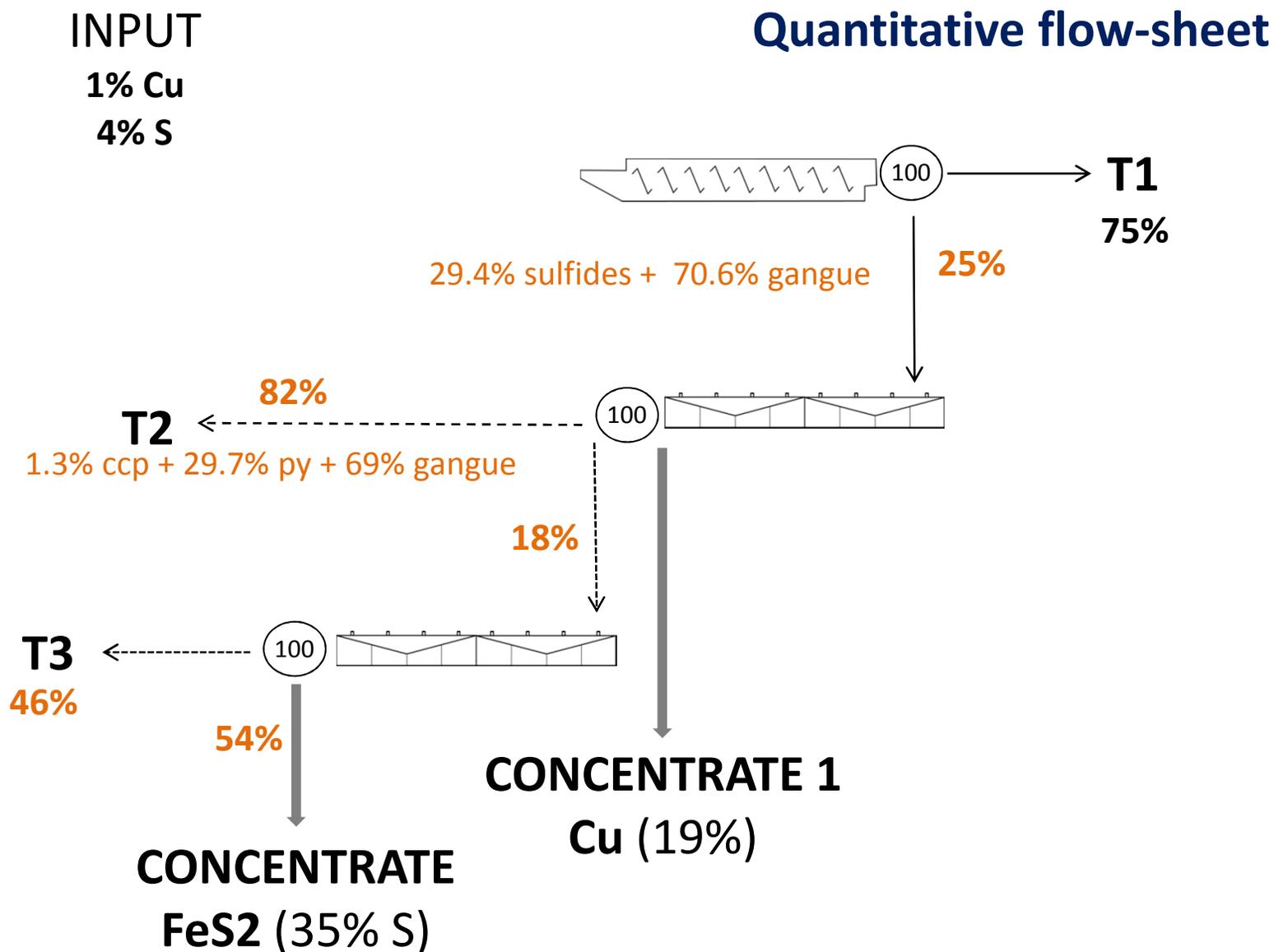


# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings



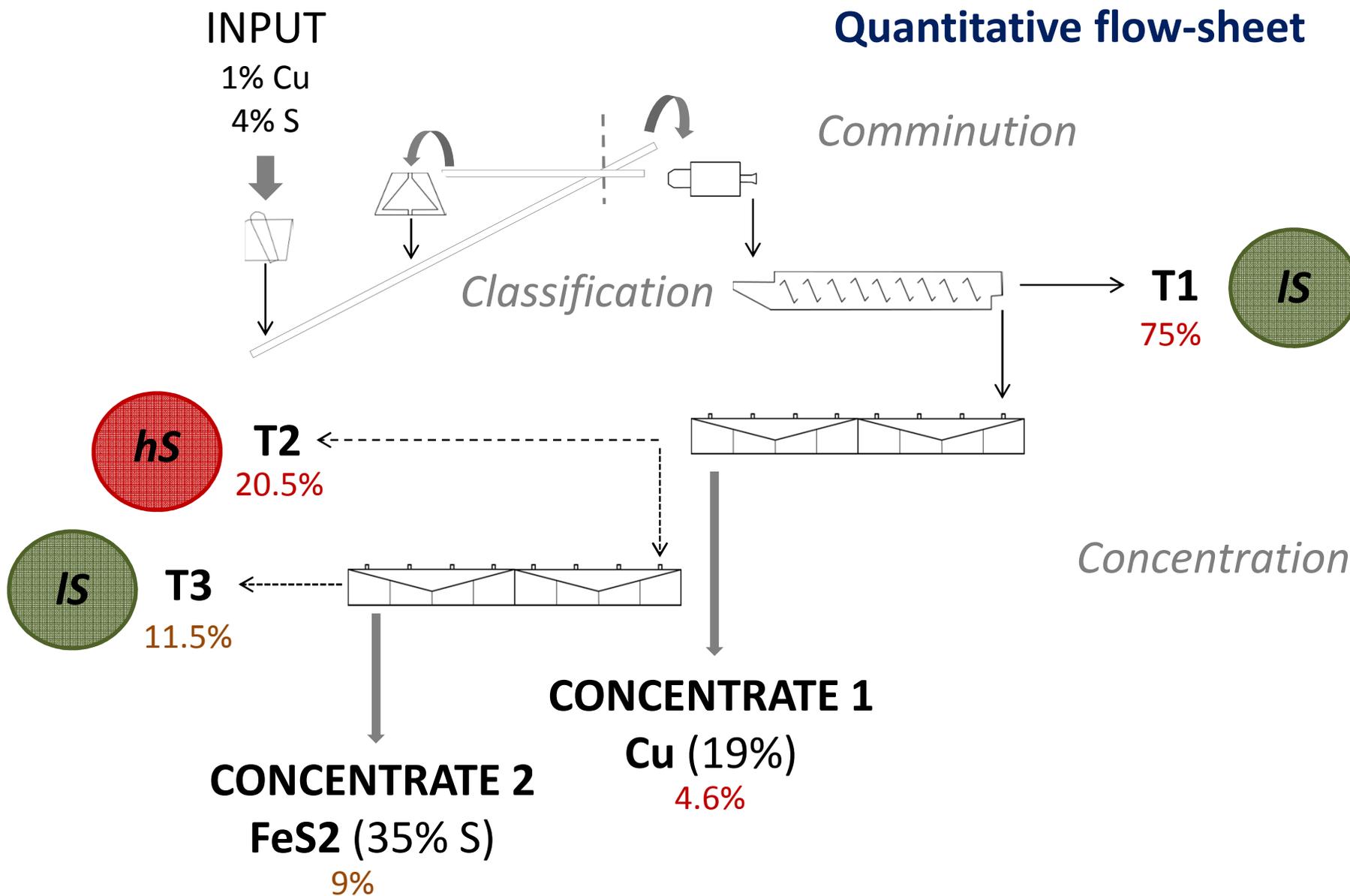


# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings





# Effects of pyrite separation on the environmental impact of Cu-processing tailings





## CONCLUSIONS 1

*IS tailing* ( $S < 3\%$ ) = over 80%

*hS tailing* ( $S > 10\%$ ) = about 18% of tailings



- is only localized in some areas of the R2 dump
- yields about 82% of the total evaluated  $H_2SO_4$  production

# *Approvvigionamento di prite da Albania e Kosovo*

Place	Quality	Export possibilities
<b>1 - Kosovo Trepce</b> <b>a - rock</b> <b>c - Artana</b>	<b>Good</b> <b>Low</b>	<b>Logistic problems of exploitation</b> <b>No interest</b>
<b>Albania Fusharrez</b> <b>a - rock</b> <b>b - flotated</b>	<b>Very good</b> <b>Good</b>	<b>Negotiation</b> <b>Negotiation</b>
<b>2 - Albania Spaç</b> <b>- Albania Spaç stock</b>	<b>Very good</b> <b>Very good</b>	<b>Negotiation for re-start mining</b> <b>Concluded</b>
<b>3 – Albania Lunik</b> <b>Librazhd</b>	<b>By hand selection</b> <b>Can be acceptable</b>	<b>Price negotiation</b> <b>No Logistic problem, easiest possibility</b>





Il primo passo è stato l'apertura di una società in Albania denominata MT Durres. La MT Durres ha poi acquisito attraverso un'asta pubblica lo stock di pirite della miniera di Spac. In seguito è stato organizzato il lavoro di selezione, carico, trasporto e stockaggio nel porto di Durazzo del minerale.





# Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials

**Recycling**

**PYRITE SEPARATION**

**Parameters**

- Grain size
- S, SiO<sub>2</sub>, Fe content
- Trace metal content

**Products**

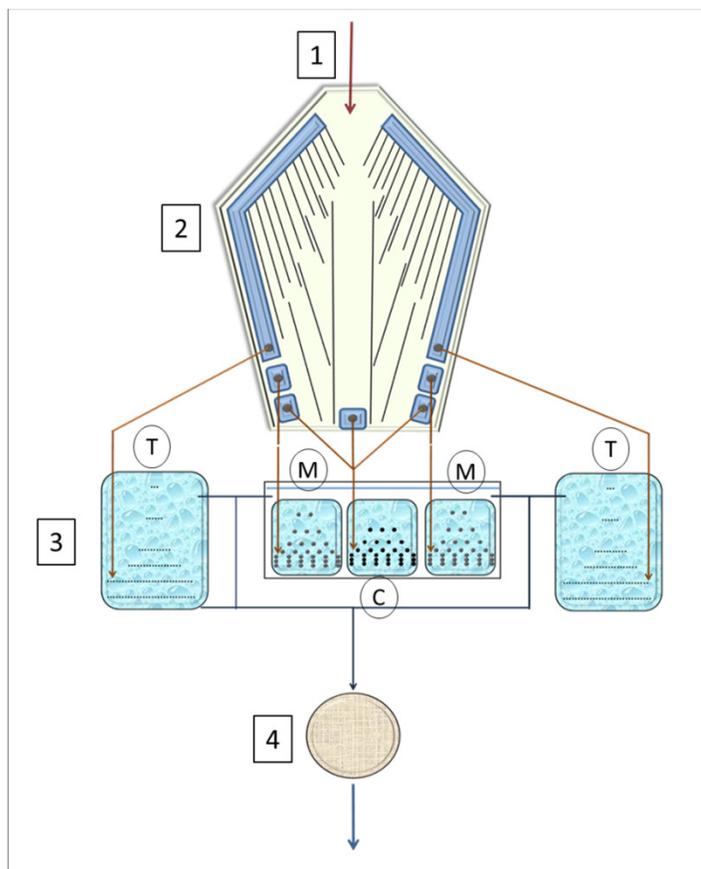
- Abrasive
- Re- sulfurizing agent
- Semi-conductor
- ...

- Economic benefits
- Reduced volumes

**Separate management**



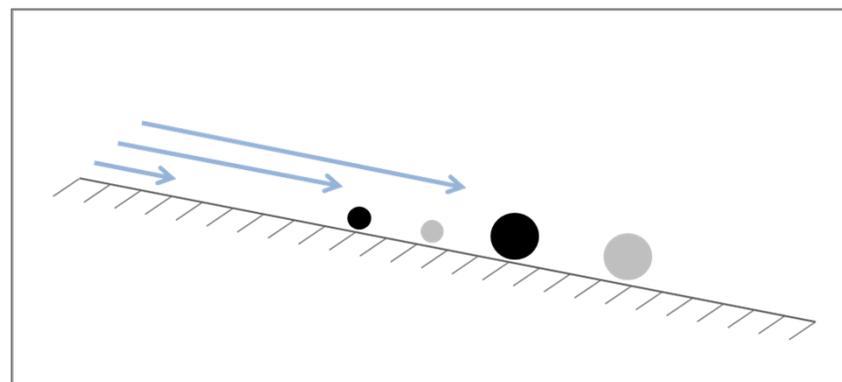
## Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials



T = tailing  
M = mix  
C = concentrate

## Water shaking Table

- high recovery/enrichment ratio
- suitable for low tonnage streams





## Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials

### Separation tests

**Feed<sub>1</sub>**: mix of hS samples. Closed circuit regrind (500  $\mu\text{m}$ )

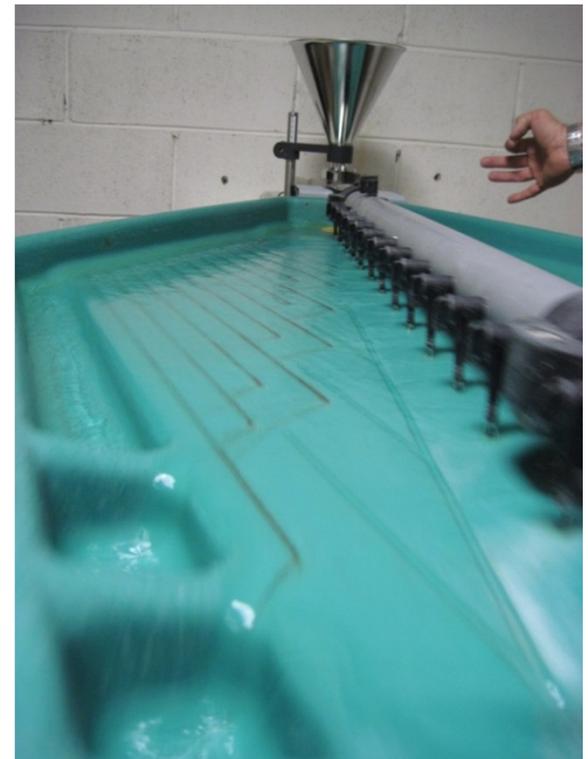
**Feed<sub>2</sub>**: mix of hS samples . 500 $\mu\text{m}$  screening.

**Feed<sub>3</sub>**: mix of hS and IS samples. Closed circuit regrind (500  $\mu\text{m}$ )

**Feed<sub>4</sub>**: mix of hS and IS samples. 500 $\mu\text{m}$  screening

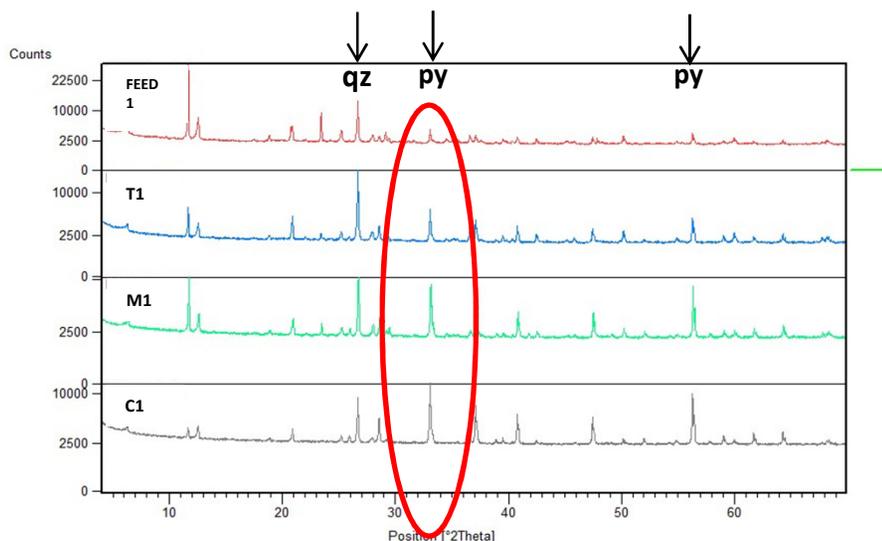
**R211**: hS horizon - no preliminary screening.

**R21<sub>63-500</sub>** : hS horizon - 63-500 $\mu\text{m}$  screening





# Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials



- 500µm screening



**Actual recovery**

$$ar = S_c * ac / S_{sm}$$

- hS materials is 20% of the R2 tailings and contains 80% of total sulfide

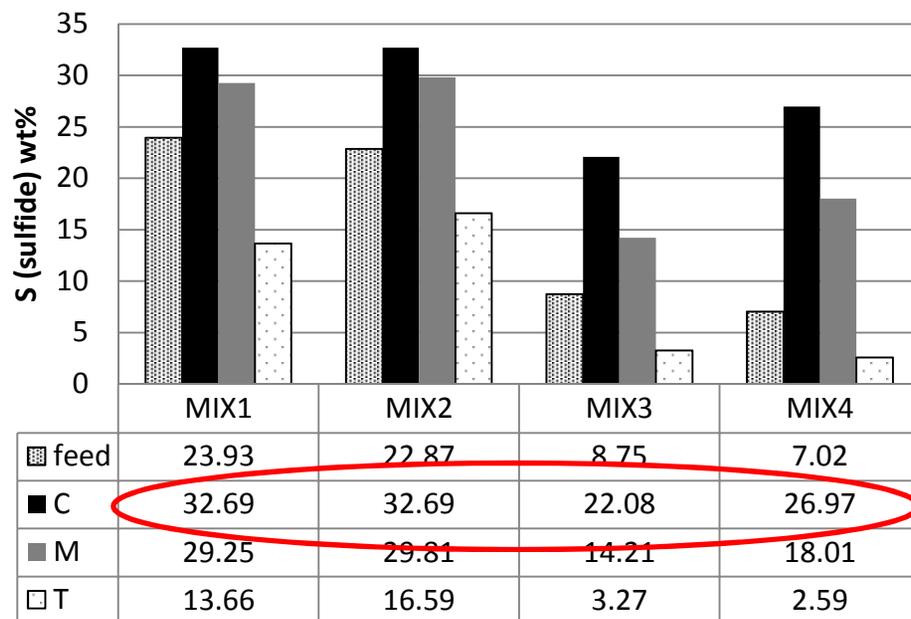


Further corrections

**S Recovery = 29-52%**

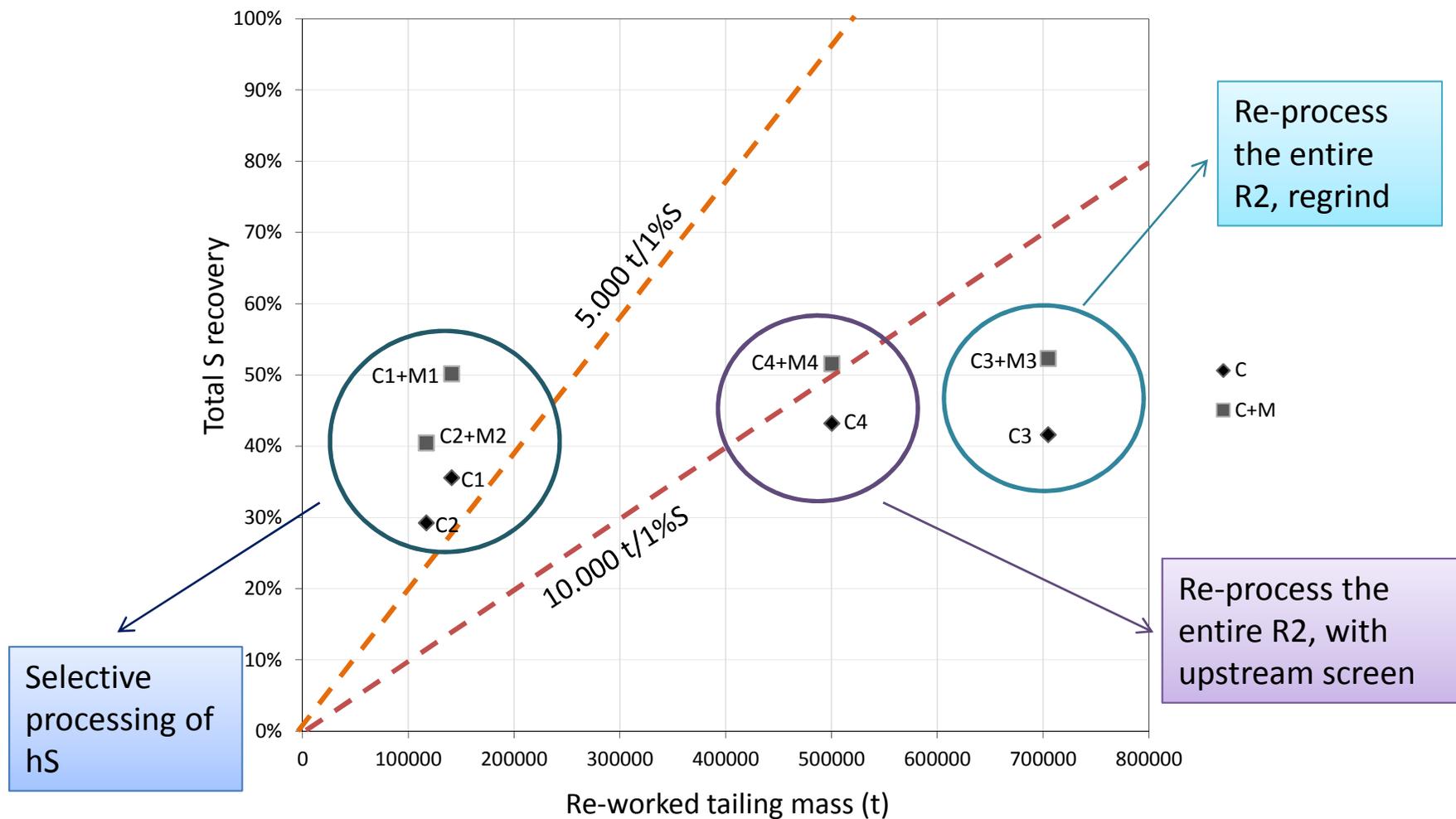
**R21<sub>63-500</sub> feed = 34.5%**

**R21<sub>63-500</sub> conc = 49.6%**





# Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials





## Evaluation of heterogeneous sulfide –rich tailings as secondary raw materials

**Selective extraction** and processing of **hS horizons**, with a (M+C) table setting



**up to 50% S** concentration values

	<b>Sulfex 06*</b>	<b>Py pow **</b>
<b>Fe (%)</b>	min 40	
<b>S (%)</b>	min 45	50; 48
<b>SiO2 (%)</b>		
<b>Grain size requirements</b>	> 6mm = max 10%	50-150µm

Glass, paper, abrasives industry



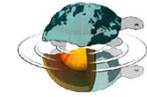
## CONCLUSIONS 2

- La rilavorazione dell'intero tailing produce la più alta S recovery (52%) miscelando concentrato e mix (M+C), ma ad elevate volume corrispondono elevate costi e il concentrato finale non è commerciale
- **Soluzione più efficiente: rilavorare solo i tailings hS con macinazione del sopravvaglio a 500 micron (50% S recovery)**
- **Possibilità di produrre un concentrato commerciale, almeno per le porzioni di hS più ricche in zolfo**
- Possibilità di migliorare l'efficienza della separazione separando le classi granulometriche

**Separation**



Smaller sulfide-rich dumps, with lower reclamation costs



# GENERAL CONCLUSIONS



**During plant activity**  
(management)

**After closure**  
(remediation)

**Economic benefit**



- Gain value from wastes
- Reduced footprint





***GRAZIE***

*Università degli Studi di Milano  
Dipartimento di Scienze della Terra «A.Desio»*

**TEST DI LISCIVIAZIONE E TAMPONAMENTO CON  
CARBONATO INDUSTRIALE IN PASTA, DI TAILINGS A  
SOLFURI (Fushë Arrëz, Albania)**

**GIOVANNI GRIECO**

# Scopo del lavoro

## PREMESSA

Distretto a Cu dell'Albania

↓  
Produzione di scarti a forte drenaggio acido

↙  
Passato

↓  
Separazione di  
pirite dallo scarto

↓  
Discarica FA4

↘  
Presente

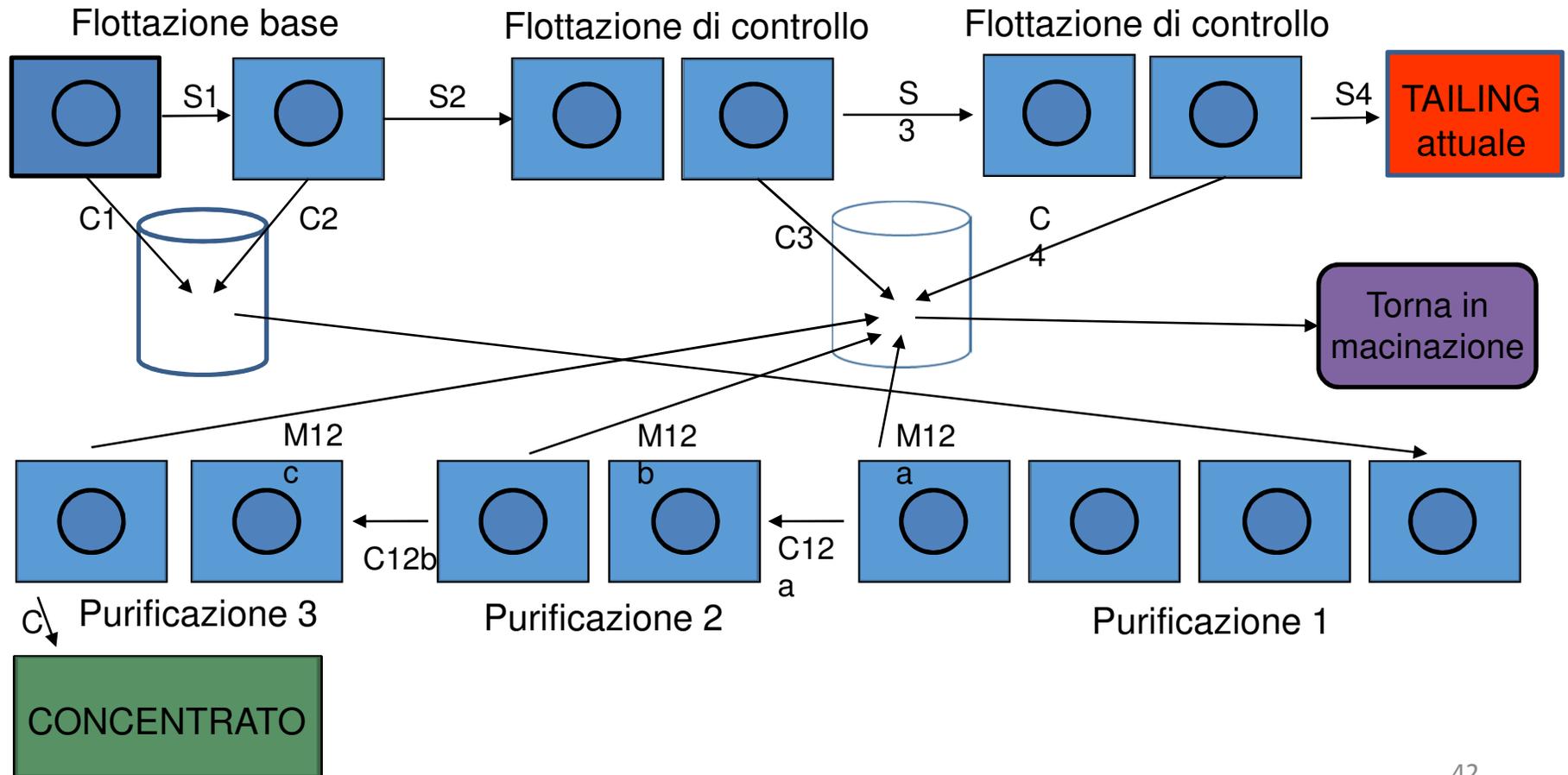
↓  
No separazione di  
pirite, aggravamento  
impatto ambientale

↓  
Discarica FA3

## OBIETTIVI

- 1) Caratterizzazione delle due discariche
- 2) Verifica della possibilità di rilascio di metalli nelle acque tramite test di lisciviazione
- 3) Verifica delle capacità di tamponamento di prodotti carbonatici industriali

# Flow sheet dell'impianto di flottazione attuale



# Campionamento - Tailing antico FA4

➤ S = 6%

➤ FeS<sub>2</sub> = 18%

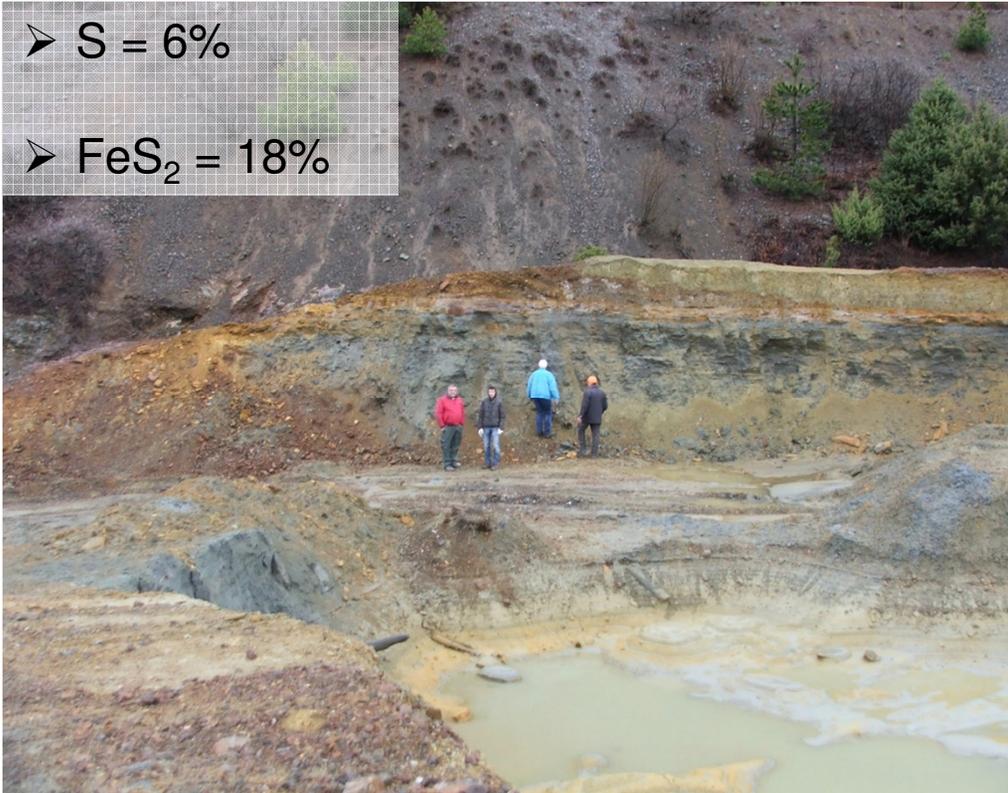


Fig.3: Discarica mineraria antica pre-2000

# Campionamento - Tailing attuale FA3

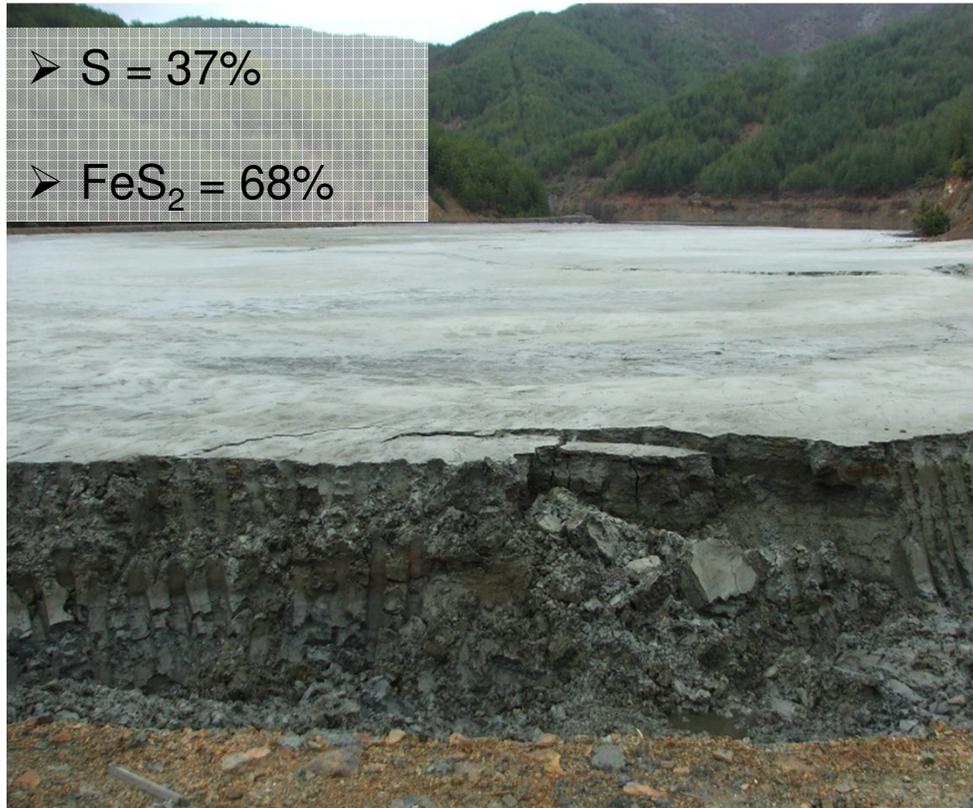


Fig.4: Discarica mineraria recente post-2004

# Materiali e metodi

## SPLP (Synthetic Precipitation Leaching Procedure)

- Frazione < 2 mm
- Acqua distillata acidificata (pH = 5,5)
- Rapporto campione/liquido = 1/20
- Agitazione con rotazione per 18 ore
- Centrifuga 5702 Eppendorf

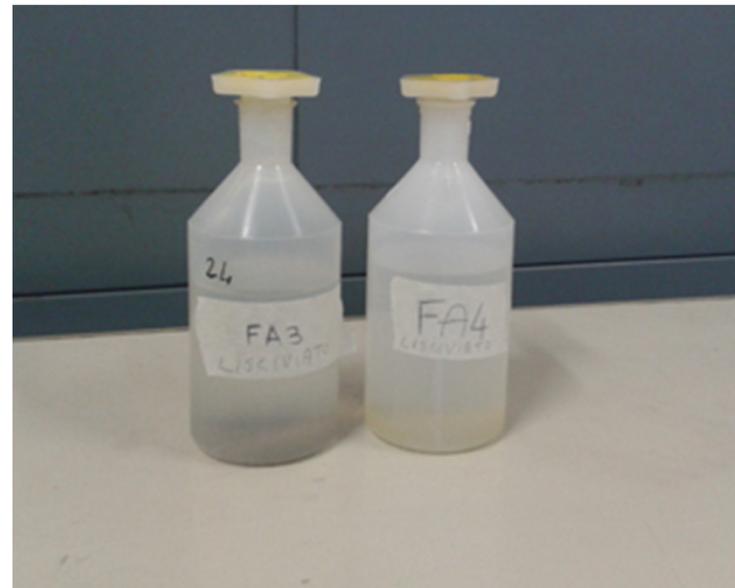


Fig.5: Lisciviati dei campioni FA3 e FA4

# Tamponamento di una soluzione acida – principi base

## Fasi della procedura:

1. Soluzione acida ricca in metalli pesanti
2. Aggiunta di carbonato di calcio in sospensione
3. Soluzione purificata e precipitato sul fondo

## Obiettivi:

- I. Annullamento degli effetti di drenaggio acido
- II. Minimizzazione delle quantità di tamponante

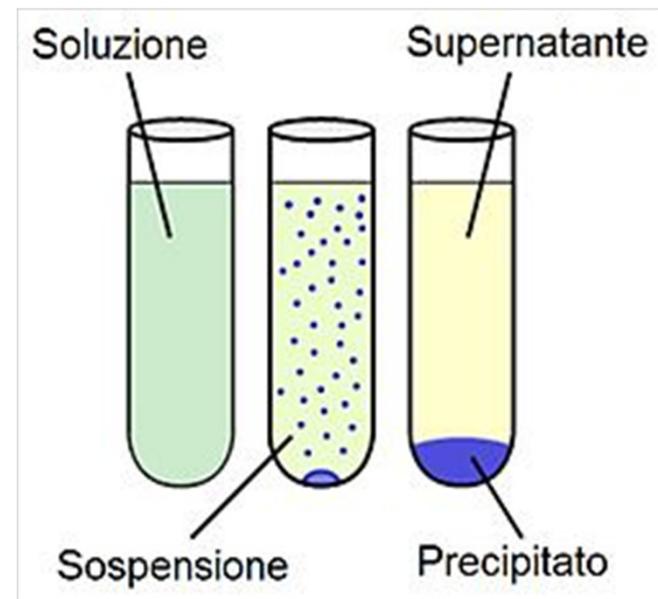


Fig. 6: Stadi del processo di precipitazione

# Materiale usato per il tamponamento

Carbonato di calcio in pasta, fornito dall'azienda Unicalce

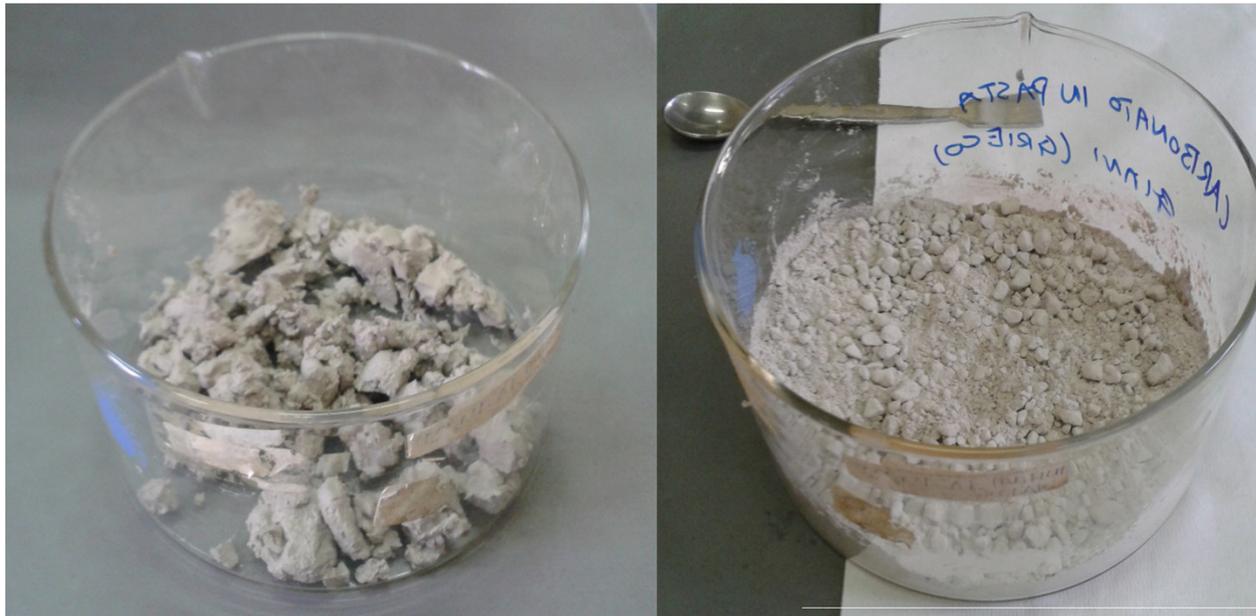
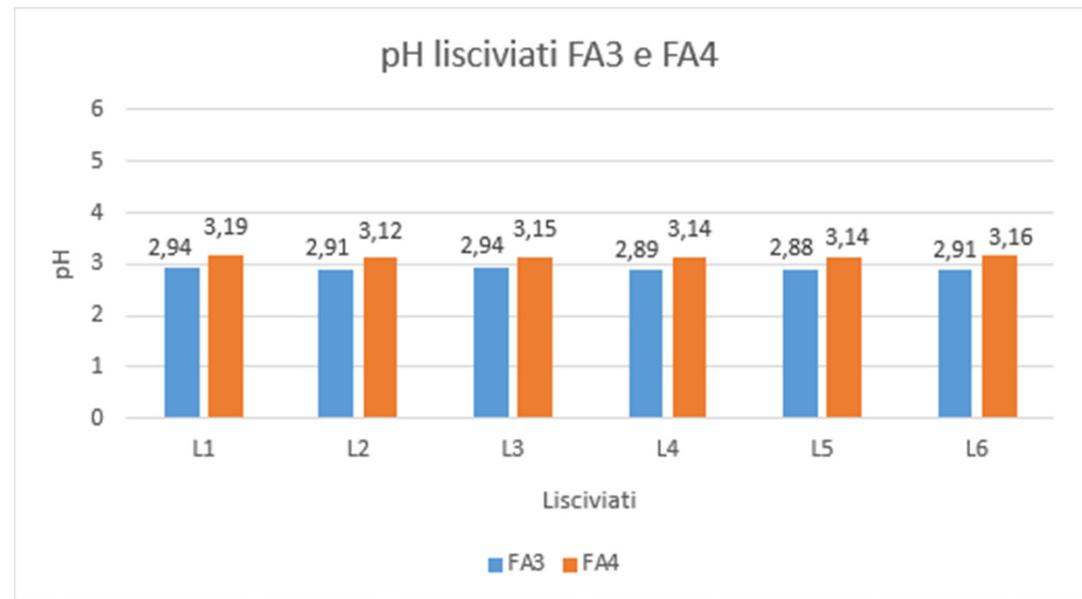


Fig. 7: Carbonato di calcio usato per il tamponamento.  
A sinistra: stato iniziale umido, pastoso. A destra: materiale essiccato.

# Risultati & Discussione

## Analisi del pH

Campione	pH FA3	pH FA4
L1	2,94	3,19
L2	2,91	3,12
L3	2,94	3,15
L4	2,89	3,14
L5	2,88	3,14
L6	2,91	3,16
Media	<b>2,91</b>	<b>3,15</b>
Rsd	0,85%	0,75%



# Analisi MP-AES

Confronto FA3-FA4 con i limiti di legge sugli scarichi industriali albanesi

Elemento	FA3-L1	FA4-L1	Limite di legge	Indicatore stato attuale
	mg/L	mg/L	mg/L	
Alluminio	39,63	80,58	* (1,0)	☹️
Arsenico	0,013	0,0074	0,1	😊
Ferro	360,38	38,38	3,5	☹️
Nichel	<50	<50	0,5	😐
Piombo	<50	<50	0,2	😐
Rame	4,61	11,31	0,5	☹️
Solfati	750	615	* (1000)	😊
Zinco	2,11	1,39	2	😐

\*: elementi non citati nella norma albanese. Il valore tra parentesi si riferisce al limite di legge italiano per le acque superficiali

# Modellizzazione del fenomeno di tamponamento (1)

## Ipotesi

- Acidità dei lisciviati interamente dovuta a  $H_2SO_4$

## Obiettivo

- Concentrazione di  $H_2SO_4$  iniziale ( $C_{iniz}$ ) necessaria per portare una soluzione acquosa al pH dei nostri lisciviati (noto)

## Equilibri:

- $H_2SO_4 \xrightarrow{forte} H^+ + HSO_4^-$
- $HSO_4^- \xrightleftharpoons{K_{as}} H^+ + SO_4^{2-}$
- $H_2O \xrightleftharpoons{K_w} H^+ + OH^-$

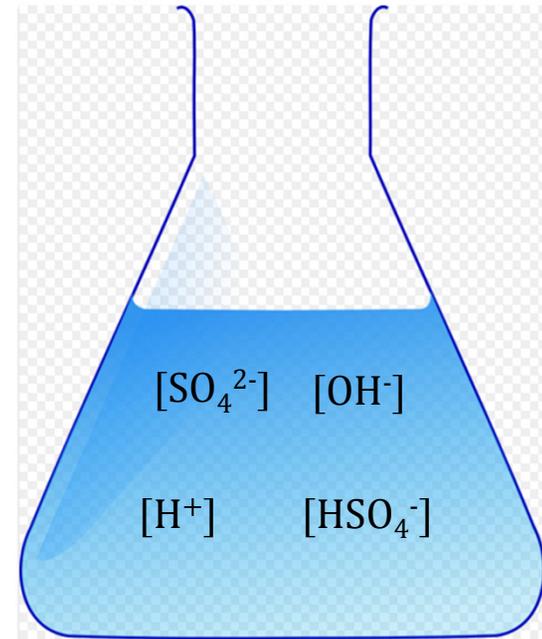
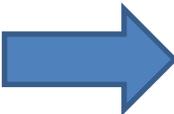


Fig. 8: Situazione iniziale, ioni presenti nei lisciviati di partenza

## Modellizzazione del fenomeno di tamponamento (2)

- Bilancio di massa:  $[C_{iniz}] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$
- Bilancio di carica:  $[H^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$
- Equilibrio  $HSO_4^-$ :  $K_{as} = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}$   Ioni aggiunti al modello:  
 $[Fe^{2+}]; [Fe^{3+}]; [Al^{3+}]; [Cu^{2+}]; [Ca^{2+}]$
- Equilibrio  $H_2O$ :  $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$

$$C_{iniz} = \frac{[H^+] + 2[Fe^{2+}] + 3[Fe^{3+}] + 3[Al^{3+}] + 2[Cu^{2+}] + 2[Ca^{2+}] - [OH^-]}{\left( \frac{[H^+] + 2K_{as}}{[H^+] + K_{as}} \right)}$$

# Tamponamento (1)

- Equilibri dei carbonati

$$\left\{ \begin{array}{l} [CaCO_3]_{iniz} = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \\ K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \\ K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \end{array} \right.$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

$$[HCO_3^-] = [CaCO_3]_{iniz} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a1}} + \frac{K_{a2}}{[H^+]}\right)^{-1}$$

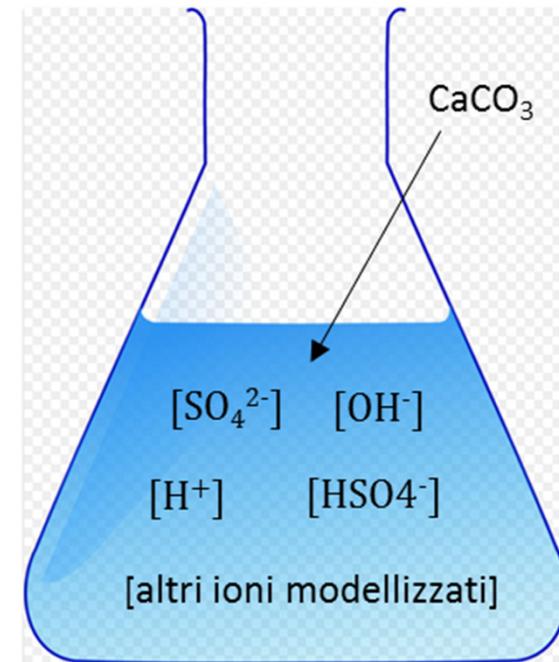
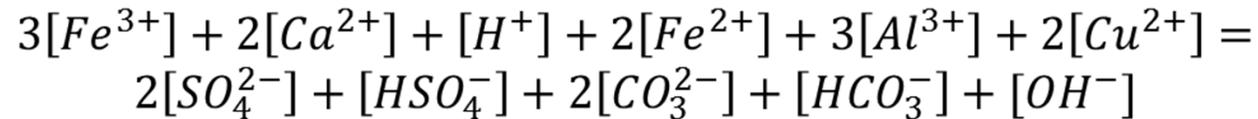


Fig. 9: Situazione iniziale, aggiunta di  $CaCO_3$

# Tamponamento (2)

Nuovo bilancio delle cariche:



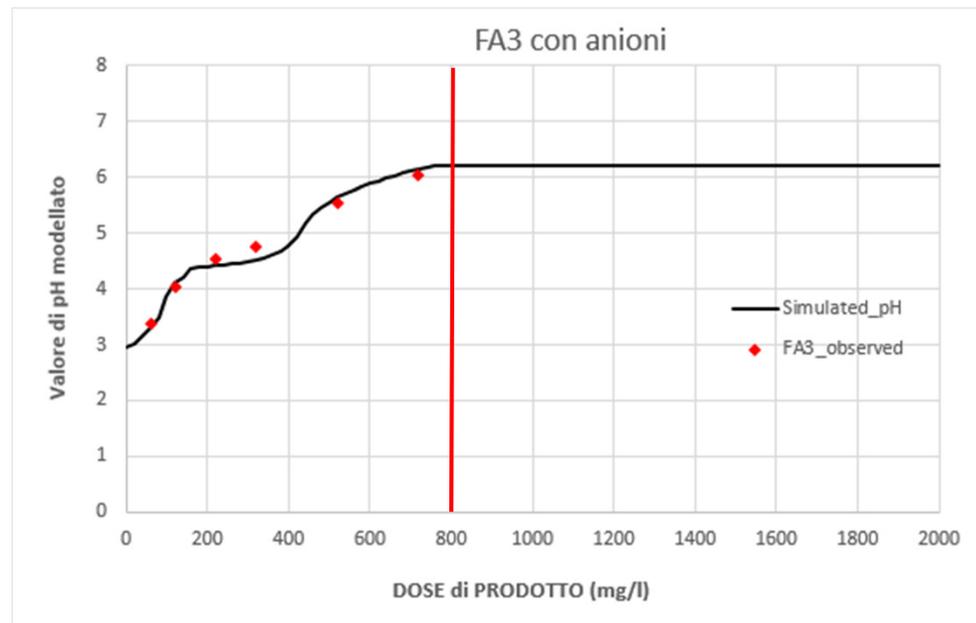
Risoluzione numerica:

- Discretizzazione del pH con passo 0,01
- Calcolo di ciascuno ione per ogni pH discretizzato
- SUM POS = SUM NEG
- Risoluzione del seguente problema di minimo:

$$[H^+] = \min_{pH} \left( \sum_i n_i \cdot [P^{n_i+}]_i - \sum_j m_j \cdot [N^{m_j-}]_j \right)^2$$

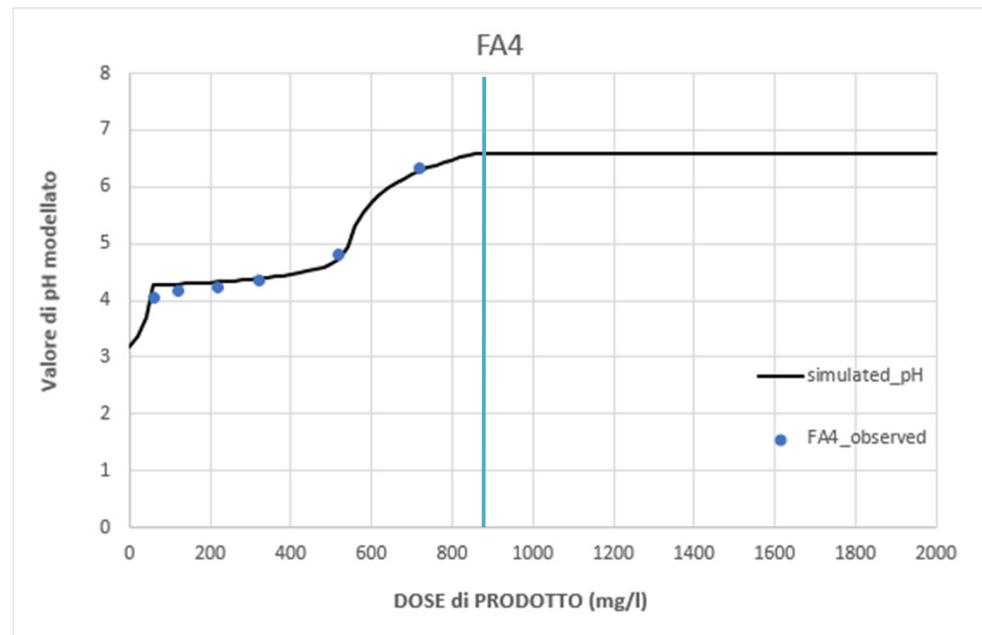
# Confronto curve teoriche con i dati sperimentali – FA3

DEFAULT PARAMETERS FA3		OBSERVED DATA FA3	
pH_iniziale	2,92	Dose (mg/L)	pH
[Fe <sub>tot</sub> ]	360 mg/L	0	2,92
[Fe <sup>3+</sup> ]/[FE <sub>TOT</sub> ]	0,05	60	3,39
[CaCO <sub>3</sub> ]/[Prodotto]	0,90	120	4,02
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/S <sub>tot</sub>	1	220	4,54
[Cu <sup>2+</sup> ]	4,5 mg/L	320	4,75
[Al <sup>3+</sup> ]	40 mg/L	520	5,52
[Ca <sup>2+</sup> ]	370 mg/L	720	6,04



# Confronto curve teoriche con i dati sperimentali – FA4

DEFAULT PARAMETERS FA4		OBSERVED DATA FA4	
pH_iniziale	3,18	Dose (mg/L)	pH
[Fe <sub>tot</sub> ]	30 mg/L	0	3,18
[Fe <sup>3+</sup> ]/[FE <sub>TOT</sub> ]	0,05	60	4,04
[CaCO <sub>3</sub> ]/[Prodotto]	0,90	120	4,16
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]/S <sub>tot</sub>	1	220	4,23
[Cu <sup>2+</sup> ]	11 mg/L	320	4,35
[Al <sup>3+</sup> ]	80 mg/L	520	4,80
[Ca <sup>2+</sup> ]	40 mg/L	720	6,33



# Analisi dei prodotti di tamponamento (1)

## Filtrazione e quantificazione del precipitato

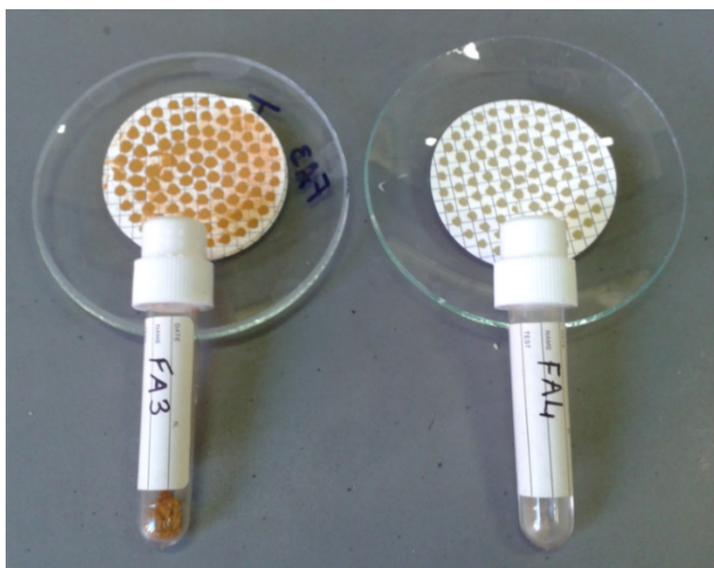


Fig. 10: Provette contenenti il materiale precipitato (raccolto dai filtri)

Campione	Filtro (g)	Precipitato_meas (g)	Precipitato_real (g)
FA3	0,0824	0,1050	0,0226
FA4	0,0819	0,1105	0,0286

$$\text{Precipitato FA3} = 0,0226 * 20 = 0,452 \text{ g/l}$$

$$\text{Precipitato FA4} = 0,0286 * 20 = 0,572 \text{ g/l}$$

# Analisi dei prodotti di tamponamento (2)

## Analisi MP-AES sulle soluzioni tamponate

### Campione FA3

Elemento	Zn	Fe	Cu	Al	As
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb
FA3-L	2,11	360,38	4,61	39,63	12,9
FA3-T	1,06	109,55	0,03	0,03	1,32
<b>Efficienza</b>	49,76%	69,60%	99,35%	99,92%	89,77%

$$Eff (\%) = \frac{C_{FA3L} - C_{FA3T}}{C_{FA3L}} * 100$$

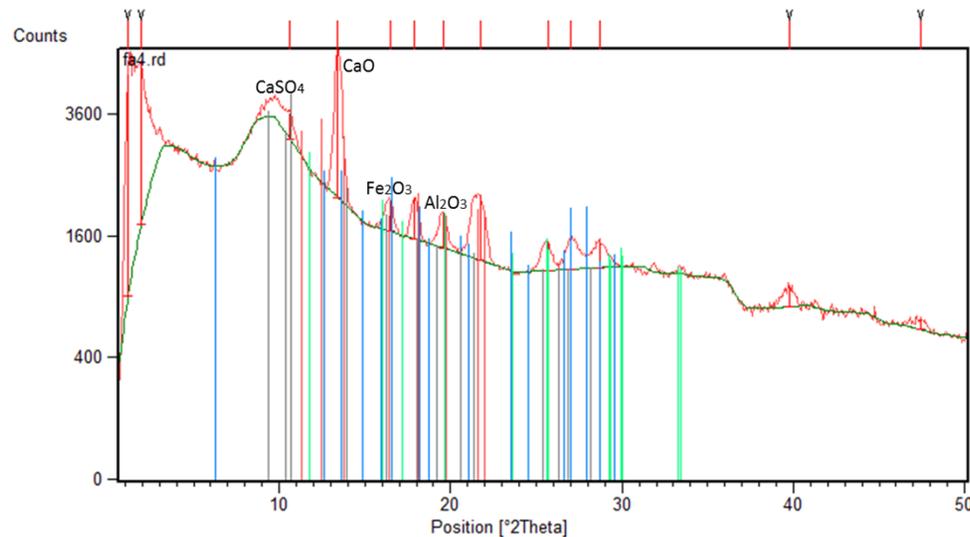
### Campione FA4

Elemento	Zn	Fe	Cu	Al	As
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb
FA4-L	1,39	31,9	11,31	80,58	7,39
FA4-T	0,46	0,71	0,15	0,04	0,64
<b>Efficienza</b>	66,91%	97,77%	98,67%	99,95%	91,34%

$$Eff (\%) = \frac{C_{FA4L} - C_{FA4T}}{C_{FA4L}} * 100$$

# Analisi dei prodotti di tamponamento (3)

## Analisi XRD dei precipitati



Percentuale in peso delle principali fasi presenti nei precipitati FA3 e FA4:

Campione	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	CaSO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	%	%	%	%
FA3	71	25	3	1
FA4	7	60	23	10

# Conclusioni

- Le discariche minerarie FA3 e FA4 sono caratterizzate da composizioni chimiche e mineralogiche differenti: la mancata separazione di pirite in tempi recenti aggrava l'impatto ambientale delle discariche di questo tipo.
- I test di lisciviazione indicano, per entrambe le discariche, la produzione di acque fortemente acide con contenuti di metalli fino a 100 volte superiori ai limiti di legge.
- I test di tamponamento indicano che i materiali carbonatici utilizzati sono efficaci nel ridurre l'acidità e i metalli contenuti:
  - Discariche antiche: tutte le concentrazioni rilevate dopo il tamponamento rimangono inferiori rispetto ai limiti di legge per gli scarichi industriali albanesi.
  - Discariche attuali: il ferro, nonostante l'esecuzione del tamponamento e pur riducendosi del 70%, rimane in concentrazioni molto superiori ai limiti di legge.
- Il precipitato prodotto, pari a circa 0,5 g/l per entrambi i lisciviati, prende in carico tutti i PTE in concentrazioni elevate e necessiterà di un trattamento di depurazione o di stoccaggio apposito.

***Grazie per l'attenzione***