

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

BJ10A0030 Kandidaatintyö ja seminaari

*Niina Hakala*

**BAUKSIITTIJÄTTEEN NEUTRALOINTI- JA STABILOINTIMENETELMÄT**

Tarkastaja: Tkt Teemu Kinnarinen

Pvm: 13.5.2015

## **Tiivistelmä**

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tekijä: Niina Hakala

Nimi: Bauksiittijätteen neutralointi- ja stabilointimenetelmät

Kandidaatintyö 2015

41 sivua, 3 taulukkoa, 10 kuvaa ja 42 yhtälöä

Työn ohjaaja ja tarkastaja: TkT Teemu Kinnarinen

Hakusanat: alumiini, bauksiittijäte, punalieju, neutralointi, stabilointi, raskasmetallit

Bauksiittijäte on alumiinin jalostuksessa syntyvä sivutuote, jonka alkalisuus on riski lähiympäristön ekosysteemeille. Alkalisuuden aiheuttamaan riskiin etsittiin ratkaisua perehtymällä bauksiittijätteen käsittelyyn.

Kandidaatintyössä esitettiin eri menetelmiä bauksiittijätteen neutraloimiseksi, stabiloimiseksi ja varastoimiseksi. Menetelmien periaatteet määritettiin kirjallisuudesta löytyvien tutkimusten pohjalta, joiden perusteella voitiin määrittää toimivimmat menetelmät bauksiittijätteen käsittelemiseksi.

Käytännöllisimmiksi käsittelymenetelmiksi osoittautuivat meriveden ja/tai hiilidioksidin lisääminen bauksiittijätteeseen sen neutraloimiseksi. Bauksiittijätteen stabiloimiseksi siihen tulee lisätä kiinteää materiaalia, kuten kalkkia, kiintoainepitoisuuden nostamiseksi sekä kovettuvien yhdisteiden muodostumiseksi.

## **Abstract**

Lappeenranta University of Technology

LUT School of Engineering Science

Degree Program of Chemical Engineering

Author: Niina Hakala

Title: Neutralization and stabilization methods of bauxite residue

Bachelor's Thesis 2015

41 pages, 3 tables, 10 figures and 42 equations

Supervisor: D.Sc (Tech) Teemu Kinnarinen

Keywords: aluminium, bauxite residue, red mud, neutralization, stabilization, heavy metals

Bauxite residue is a secondary product generated during the refining process of aluminium. Alkalinity of bauxite residue poses a great threat to the environment and its ecosystems. Solutions to this threat were sought in different treatment methods.

Different neutralization and stabilization methods of bauxite residue were presented. Principles of different treatment methods were defined and the most effective methods were determined using research found in literature.

Addition of seawater and/or carbon dioxide were found to be the most practical methods for neutralization of bauxite residue. Bauxite residue can be stabilized by adding solid material, such as lime, to the mixture. Addition of lime increases the solids concentration and it also reacts with bauxite residue forming curing compounds.

# Sisällys

Sisällys.....	4
1 Johdanto.....	5
2 Bauksiitti.....	6
3 Bayer-prosessi .....	7
4 Bauksiittijäte.....	9
5 Bauksiittijätteen neutralointimenetelmät .....	10
5.1 Bauksiittijätteen neutralointi merivedellä.....	10
5.2 Bauksiittijätteen neutralointi hiilidioksidilla .....	15
5.3 Muita bauksiittijätteen neutralointimenetelmiä .....	18
6 Bauksiittijätteen stabilointi .....	25
7 Metallien erotus bauksiittijätteestä .....	29
8 Bauksiittijätteen varastointimenetelmät .....	31
8.1 Bauksiittijätteen varastointi jätealtaisiin.....	31
8.2 Bauksiittijätteen laskeminen mereen .....	32
8.3 Bauksiittijätteen kuivaaminen ja kasaaminen.....	33
9 Johtopäätökset .....	33
10 Kirjallisuus .....	36

# 1 Johdanto

Alumiini on laajasti käytetty metalli, koska se on ominaisuuksiltaan kevyt ja vahva sekä sen rakenne sallii kierrättämisen. Sitä voidaan käyttää esimerkiksi kotitaloustarvikkeissa tai kulkuneuvoissa. Vuonna 2014 alumiinia tuotettiin 53 miljoonaa tonnia alumiinioksidista, jota saadaan jalostamalla bauksiitista Bayer-prosessilla (The International Aluminium Institute, 2015).

Bayer-prosessin aikana yhden alumiinioksiditonnin valmistuksessa muodostuu sivutuotteena 1 – 1,5 tonnia bauksiittijätettä eli punaliejua (engl. red mud) (Dilmore *et al.*, 2008). Bauksiittijäte on erittäin emäksinen ainetta, jonka pH vaihtelee 9 – 13 välillä. Sen koostumus riippuu käytetystä bauksiitista, mutta sen pääkomponentit ovat  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ja  $\text{CaO}$  (Singh *et al.*, 1996).

Bauksiittijäte on yksi alumiiniteollisuuden suurimmista ongelmista sen alkalisuuden ja raskasmetallien vuoksi. Koostumuksensa vuoksi bauksiittijäte on riski varastointialueiden lähiympäristön ekosysteemeille sekä pohjavedelle. Tehokkaalla käsittelyllä voidaankin vähentää ympäristön kuormitusta sekä mahdollistaa jätteen uudelleenkäyttö.

Neutraloinnin tarkoituksena on alentaa bauksiittijätteen pH välille 7 – 9. Päämenetelmät bauksiittijätteen neutralointiin ovat merivedellä ja hiilidioksidilla neutralointi. Neutraloinnin lisäksi bauksiittijäte tulee stabiloida, jotta jätteen varastointi olisi mahdollisimman turvallista. Bauksiittijätteellä on pozzolaanisia ominaisuuksia eli veden läsnäollessa se reagoi kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen kovettuvia yhdisteitä. Tämän vuoksi bauksiittijätettä voidaankin stabiloida lisäämällä jätteeseen esimerkiksi kalkkia tai lentotuhkaa.

Bauksiittijätevarastot kasvavat 120 miljoonan tonnin vuosivauhtia (Power *et al.*, 2011) ja arvioiden mukaan varastoidun bauksiittijätteen määrä tulee ylittämään neljä miljardia tonnia vuonna 2015 (Zhu *et al.*, 2015). Kasvavien jätemäärien ja sen ominaisuuksien vuoksi keinoja bauksiittijätteen käsittelyn tehostamiseksi on tutkittu laajasti. Haastetta tuottaa kuitenkin menetelmien taloudellisuus.

Tässä kirjallisuustyössä perehdytään erilaisiin bauksiittijätteen neutralointi- ja stabilointimenetelmiin. Työn tavoitteena on vertailla menetelmien toimivuutta teollisessa mittakaavassa.

## 2 Bauksiitti

Alumiinioksidia jalostetaan bauksiitista. Bauksiitti on malmi, jolla ei ole yhtä tiettyä koostumusta, vaan se koostuu erilaisista alumiinihydroksideista sekä liukenemattomista materiaaleista, kuten esimerkiksi kvartsista, hematitista ja götiitistä (Geology, 2015).

Bauksiitti voidaan luokitella siitä löytyvien alumiinihydroksidien perusteella. Näitä alumiinihydroksideja ovat böhmiitti ( $\gamma$ -AlO(OH)), diaspori ( $\alpha$ -AlO(OH)) ja giksiitti ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) (Geology, 2015). Näiden alumiinihydroksidien fyysiset ominaisuudet eroavat toisistaan, kuten taulukossa 1 on esitelty.

Taulukko 1 Bauksiitissa olevien alumiinihydroksidien fyysisiä ominaisuuksia (Habashi, 1999)

	Giksiitti	Böhmiitti	Diaspori
Kaava	$\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$	$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$	$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$
$\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{H}_2\text{O}$	1 : 3	1 : 1	1 : 1
Kiderakenne	Monokliininen	Rombinen	Rombinen
Kovuus (Moh)	2,5 - 3,5	3,5 - 4	6,5 - 7
Ominaistiheys	2,42	3,01	3,44
Taitekerroin	1,568	1,649	1,702

Bauksiittiesiintymä koostuu yleensä yhdestä alumiinihydroksidista ja muista eri metallien oksideista. Maailman bauksiittivarantojen arvioidaan olevan suuruudeltaan noin 55 – 75 miljardia tonnia, josta 32 %:a sijaitsee Afrikassa, 23 %:a Oseanian alueella, 21 %:a Etelä-Amerikassa ja Karibian alueella, 18 %:a Aasiassa ja 6 %:a muualla (USGS, 2015). Kuvassa 1 on esitelty maailman erityisen suurien bauksiittiesiintymien sijainti (Hao *et al.* (2010), viitattu Bogatyrev *et al.* (2009)).

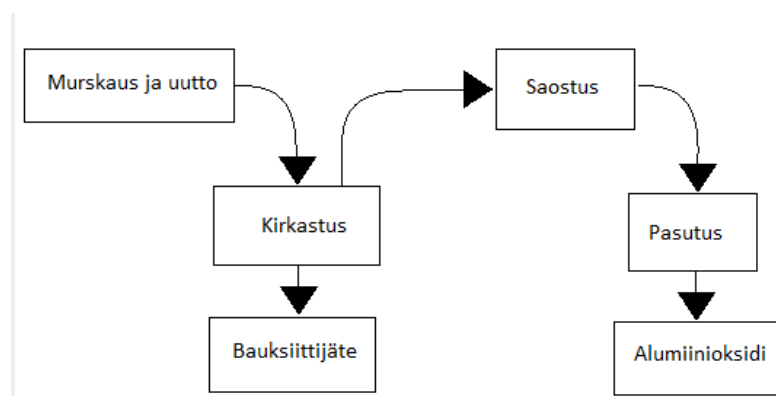


Kuva 1 Maailman erityissuuret bauksiittiesiintymät (Hao *et al.* (2010), viitattu Bogatyrev *et al.* (2009))

### 3 Bayer-prosessi

Karl Bayer kehitti Bayer-prosessin vuonna 1892. Prosessissa bauksiitti jalostetaan alumiinioksidiksi eli aluminaksi, joka sitten jatkojalostetaan Hall-Héroultin prosessilla alumiiniksi. Bayer-prosessissa käytetään noin kaksi tonnia bauksiittia yhden alumiinioksiditonnin valmistukseen. Yhdestä alumiinioksiditonista voidaan jalostaa 0,5 tonnia alumiinia. Lisäksi käytettäessä kaksi tonnia bauksiittia muodostuu noin tonni bauksiittijätettä, joka on Bayer-prosessissa muodostuva sivutuote. (Habashi, 1999)

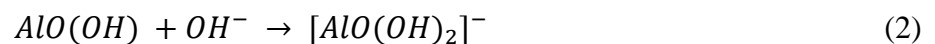
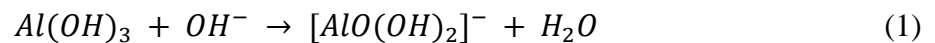
Bayer-prosessin vaiheet, jotka voidaan karkeasti luokitella murskaukseen ja uuttoon, kirkastukseen, saostukseen ja pasutukseen, on esitelty kuvassa 2.



Kuva 2 Bayer-prosessin vaiheet

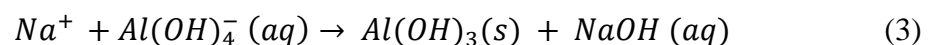
Ensimmäisessä vaiheessa bauksiitti murskataan ja hienonnetaan partikkeleiksi, joiden halkaisija on enintään 315 µm. Murskauksen jälkeen bauksiittiin lisätään emäksinen liuos, jossa on natriumhydroksidia (NaOH) sekä kalsiumoksidia (CaO) (liuoksen pH > 13 (Johnston *et al.*, 2010)), jotta saadaan pumpattava seos. (Alteo, 2015)

Seos pumpataan paineistettuihin säiliöihin kuumennettavaksi. Käytettävä lämpötila sekä paine riippuvat bauksiitissa olevasta alumiinihydroksidista. Gibsiitti uutetaan noin 140 °C:ssa ja käyttäen paineena 400 kPa, kun taas böhmiittiä tai diasporia sisältävät bauksiitit tarvitsevat uuttolämpötilaksi 180 °C:ta ja 800 kPa:n paineen kyllästääkseen liuoksen (Habashi, 1999). Alumiinihydroksidien reaktiot seuraavat yhtälöitä (1) ja (2).



Uuton jälkeen liete jäädytetään 106 °C:een sekä laimennetaan kirkastuksen helpottamiseksi. Kirkastuksen tavoitteena on erottaa kylläisestä liuoksesta liukenemattomat epäpuhtaudet eli bauksiittijäte sedimentoinnin avulla. Sedimentoinnissa hyödynnetään hydrosykloneita tai laskeutusaltaita, joissa laskeutumisen tehostamiseen voidaan käyttää flokkulantteja. Laskeutumisen jälkeen bauksiittijäte pestään ja käsitellään ennen varastointia. Kirkastettu ylikylläinen liuos taas suodatetaan ja siirretään saostukseen. (The International Aluminium Institute, 2012)

Kirkastuksessa liuos on jäähtynyt noin 75 °C:een (Tabereaux ja Peterson, 2014). Liuos pumpataan saostussäiliösarjan läpi, jossa kuhunkin säiliöön lisätään alumiinihydroksidikiteitä. Säiliöihin lisätyt kiteet tehostavat kiteytymistä mahdollistaen suurempien kiteiden muodostumisen. Saostuminen tapahtuu yhtälön (3) mukaan.





Muodostunut sakka pestään, suodatetaan ja siirretään pasutukseen. Saostusreaktiossa muodostuva natriumhydroksidi kierrätetään takaisin prosessiin (Hind *et al.*, 1999). Pasutus suoritetaan 950 – 1000 °C:ssa kemiallisesti sitoutuneen veden ja kosteuden haihduttamiseksi, jolloin tapahtuu reaktio (4).



Pasutuksen tuotteena saatava alumiinioksidi on lähes puhdasta, mutta se voi sisältää 0,01 – 0,02 p-% piitä (SiO<sub>2</sub>), 0,01 – 0,03 p-% rautaa (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sekä 0,3 – 0,6 p-% natriumia (NaO<sub>2</sub>) (Tabereaux ja Peterson, 2014).

## 4 Bauksiittijäte

Bauksiittijäte on erittäin emäksistä ainetta (pH 9 – 13), jonka korkean pH:n aiheuttaa Bayer-prosessissa käytetty kalsiumoksidi ja natriumhydroksidi. Bauksiittijätteen varastointia ja uudelleenkäyttöä ajatellen on tärkeää, että sen ominaisuudet tunnetaan ja, että se neutraloidaan tehokkaasti (Hind *et al.*, 1999).

Bauksiittijätteen koostumus riippuu käytetyn bauksiitin koostumuksesta. Bauksiittijätteen pääkomponentit ovat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30 – 60 p-%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10 – 20 p-%), SiO<sub>2</sub> (3 – 50 p-%), TiO<sub>2</sub> (< 25 p-%), Na<sub>2</sub>O (2 – 10 p-%) ja CaO (2 – 8 p-%) (Sutar *et al.*, 2014). Nämä ovat bauksiitin sisältämiä sekä Bayer-prosessin aikana muodostuvia yhdisteitä.

Bauksiittijäte sisältää myös pieniä määriä bariumia (Ba), fosforia (P), galliumia (Ga), hafniumia (Hf), kadmiumia (Cd), kaliumia (K), kromia (Cr), kuparia (Cu), lyijyä (Pb), mangaania (Mn), magnesiumia (Mg), nikkeliä (Ni), niobiumia (Nb), sinkkiä (Zn), strontiumia (Sr), toriumia (Th), uraania (U), zirkoniumia (Zr) ja vanadiinia (V) (Singh *et al.*, 1996). Eri jalostamoilla muodostuvan bauksiittijätteen pääkomponentit on esitelty taulukossa 2.

Taulukko 2 Eri jalostamoilla muodostuvan bauksiittijätteen koostumus (Sutar *et al.*, 2014)

Komponentti ( p-% )	Eurallumina (Italia)	ALCAN (Kanada)	AWAAK (Australia)	Alunorte (Brasilia)	Alcoa (Espanja)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35,2	31,6	28,5	45,6	37,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20,61	24	15,1	21,2
SiO <sub>2</sub>	11,6	8,89	18,8	15,6	4,4
TiO <sub>2</sub>	9,2	6,23	3,11	4,29	11,45
Na <sub>2</sub> O	7,5	10,26	3,4	7,5	3,6
CaO	6,7	1,66	5,26	1,16	5,51
Muut	9,8	20,75	16,93	10,75	16,34

## 5 Bauksiittijätteen neutralointimenetelmät

Bauksiittijätteen neutralointi vähentää sen aiheuttamia ympäristövaikutuksia sekä vähentää tarvetta varastoalueiden jatkuvalla huollolla. Neutralointi mahdollistaa myös bauksiittijätteen hyötykäytön, joka ei ole aiemmin ollut mahdollista sen korkean pH:n takia. Bauksiittijätteen pH:ta säädettyä optimiarvoon tulee myös ottaa huomioon sen sisältämien metallien liukoisuus, jotta voitaisiin taata bauksiittijätteen turvallinen varastointi. Päämenetelmät bauksiittijätteen neutraloimiseen ovat merivedellä ja hiilidioksidilla neutralointi.

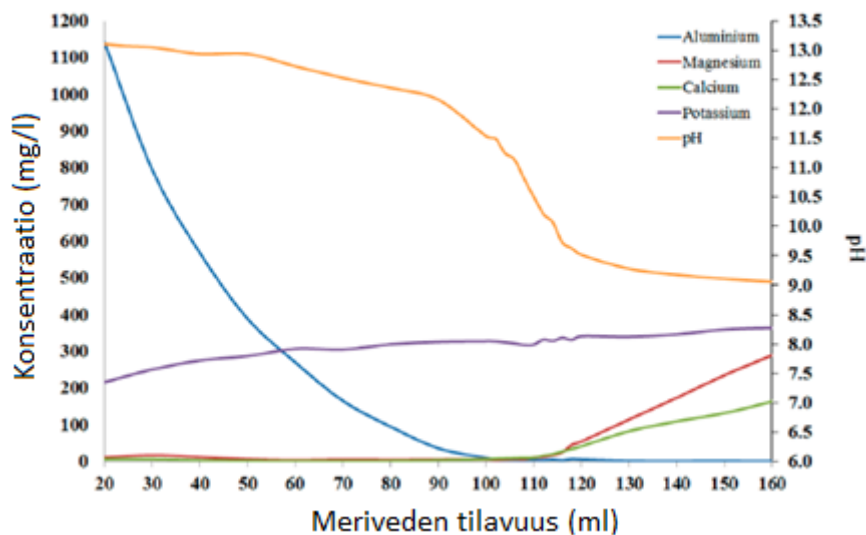
Muita mahdollisia menetelmiä ovat muun muassa kipsillä neutralointi sekä biouuttaminen. Nämä menetelmät osoittavat potentiaalia, mutta keinoja kehittää menetelmien taloudellisuutta tulee tutkia lisää.

### 5.1 Bauksiittijätteen neutralointi merivedellä

Bauksiittijätettä neutraloitaessa merivedellä hyödynnetään sen suolaisuutta (3,5 %), mikä koostuu 55 %:a kloridista (Cl<sup>-</sup>), 30,6 %:a natriumista (Na<sup>+</sup>), 7,7 %:a sulfaatista (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 3,65 %:a magnesiumista (Mg<sup>2+</sup>), 1,17 %:a kalsiumista (Ca<sup>2+</sup>), 1,13 %:a kaliumia (K<sup>+</sup>) ja 0,7 %:a muista suoloista (Oceanplasma, 2015).

Alumiiniteollisuudessa voidaan käyttää joko avointa tai suljettua kiertoa. Avoimessa kierrossa käsitelty jätevesi lasketaan takaisin mereen ja suljetussa kierrossa jätevesi varastoidaan tai kierrätetään takaisin jalostamoon.

Menetelmän ajava voima on magnesium- ja kalsiumionien konsentraatio käytetyssä vedessä. Nämä vähentävät bauksiittijätteessä olevien  $\text{OH}^-$  ja  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  -ionien konsentraatioita, koska nämä reagoivat vedessä olevien ionien kanssa saostaen muun muassa kalsiittia ja aragoniittia ( $\text{CaCO}_3$ ) sekä hydrotalsiitteja ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) (Grafe *et al.*, 2011). Kuvassa 3 on esitelty merivedessä olevien ionien konsentraation muutos, kun bauksiittijäte reagoi meriveden kanssa.



Kuva 3 Merivedessä olevien ionien konsentraation sekä bauksiittijätteen pH:n muutos, kun bauksiittijätettä neutraloidaan merivedellä. Bauksiittijätteen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -alkukonsentraatio on 5,9 g/l (Couperthwaite *et al.*, 2014).

Kuvasta voidaan nähdä, että pH laskee aluksi hitaasti ja tasaisesti, mikä viittaa puskuroivan aineen, kuten kalsiumkarbonaatin, läsnäoloon. Kuvasta nähdään myös, että alumiinin konsentraation lähestyessä  $0 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$ , magnesiumin konsentraatio kasvaa huomattavasti. Tämä vahvistaa hydrotalsiittien muodostumisen (Johnstone *et al.*, 2013).

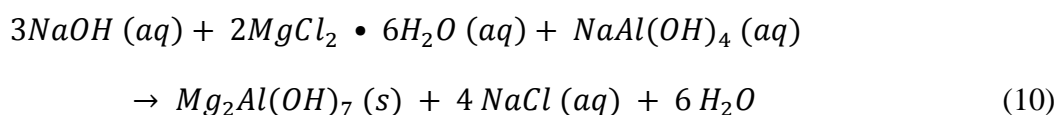
Neutralointiprosessin alussa saostuu brusiittia ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) ja portlandiittia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), jotka alentavat bauksiittijätteen pH:ta, seuraavien yhtälöiden mukaan



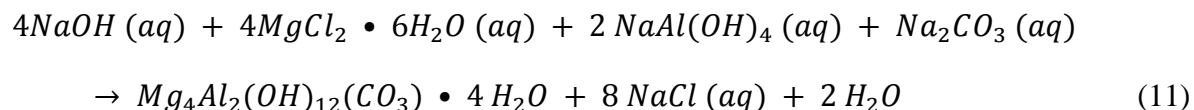
Liuoksessa olevan hydroksidikonsentraation laskiessa aluminaatti-ioni saostuu alumiinioksidina ja magnesium- ja kalsiumionit saostuvat karbonaatteina (Taylor *et al.*, 2011).



Liuoksen pH:n ollessa yli 10, saostuu magnesiumalumiinaattia ( $Mg_2Al(OH)_7$ ) seuraavasti (Johnstone *et al.*, 2013).

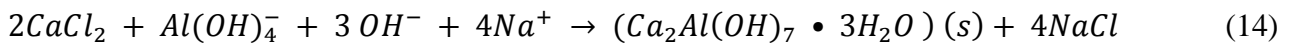
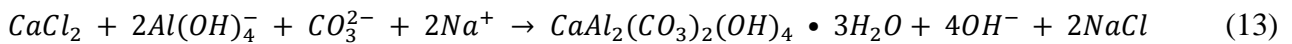
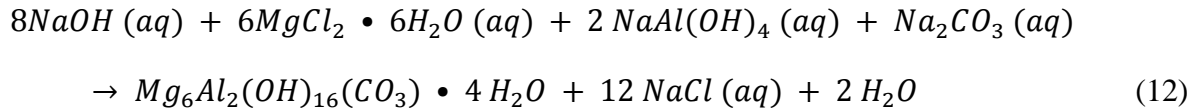


Emäksisissä olosuhteissa muodostuu myös bayer-hydrotalsiittia, jonka magnesiumin ja alumiinin konsentraatioiden suhde on 2 : 1. (Smith *et al.*, 2005)



Liuoksessa olevan hydroksidikonsentraation laskettua huomattavasti muodostuu tyypillisesti bayer-hydrotalsiittia, jonka Mg : Al suhde on 3 : 1 ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$ ), para-

aluminohydrotalsiittia ( $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ja hydrocalumiittia ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (Taylor *et al.*, 2011). Näiden yhdisteiden muodostuminen on esitetty seuraavissa yhtälöissä.

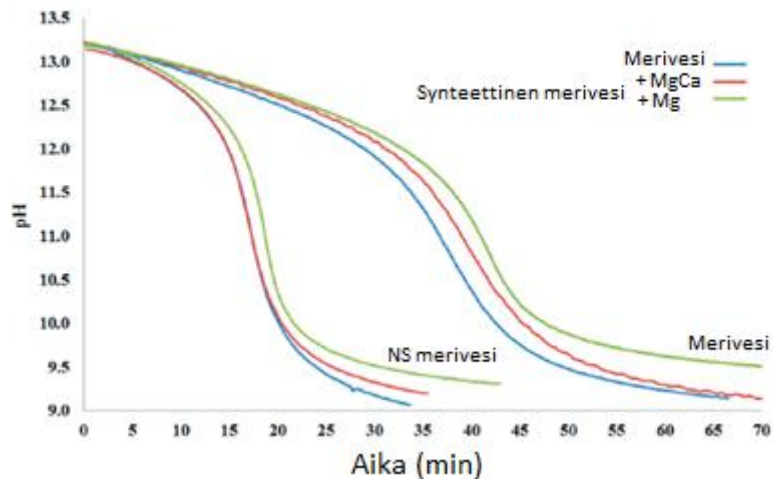


Saostuvat yhdisteet puskuroivat liuoksen pH:ta, jonka takia pH pysyy suhteellisen vakiona (Smith *et al.*, 2005). Saostumista ei tapahdu lisää, ellei liuokseen lisätä hydroksidi-ioneja.

Couperthwaite *et al.* (2014) ovat tutkineet bauksiittijätteen neutralointia käyttäen nanosuodatettua merivettä sekä käsittelemätöntä merivettä. Nanosuodatettu merivesi konsentroidiin poistamalla merivedestä puhdasta vettä. Tutkimuksessa käytetty merivesi nanosuodatettiin käyttämällä GE Power and Water:n DK membraania, jonka permeaattivuo oli  $30 \frac{1}{\text{m}^2\text{h}}$ . Edellä mainittua membraania käyttämällä nanosuodatetussa merivedessä oli 61 % enemmän magnesium- ja kalsiumioneja verrattuna käsittelemättömään meriveteen.

Nanosuodatun veden käyttö parantaa neutraloinnin tehokkuutta 50 % verrattuna käsittelemättömän meriveden käyttöön, koska nanosuodatettu merivesi sisältää enemmän  $\text{Mg}^{2+}$  ja  $\text{Ca}^{2+}$  -ioneja, jolloin edellä mainittuja yhdisteitä muodostuu enemmän. Toisaalta nanosuodatetun meriveden käyttö neutralointiprosessissa nostaa sen käyttökustannuksia sekä vaatii investointeja. (Couperthwaite *et al.*, 2014)

Kuvasta 4 nähdään bauksiittijätteen pH:n muutos, kun bauksiittijätettä neutraloidaan käyttäen merivettä ja synteettistä merivettä, joita ei ole käsitelty sekä käyttäen merivettä ja synteettistä merivettä, jotka on nanosuodatettu.



Kuva 4 Bauksiittijätteen pH:n muutos, kun sitä neutraloidaan käyttäen merivettä ja synteettistä merivettä, joita ei ole käsitelty sekä käyttäen merivettä ja synteettistä merivettä, jotka on nanosuodatettu. Bauksiittijätteen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -alkukonsentraatio on 5,9 g/l (Couperthwaite *et al.*, 2014).

Neutralointiprosessissa muodostuvat yhdisteet laskevat bauksiittijätelietteen pH:ta, jonka jälkeen liete voidaan varastoida. Muodostunut jätevesi käsitellään, jonka jälkeen se voidaan laskea takaisin vesistöihin. Jätevesien, jotka sisältävät raskasmetalleja, lasku vesistöihin aiheuttaa väistämättä haitallisia vaikutuksia alueen biodiversiteettiin (Vogt, 2012).

Merivedellä neutralointi on tehokas menetelmä, joka laskee bauksiittijätelietteen pH:n välille 8 – 9. Tarvittava vesimäärä on kuitenkin kaksikymmentäkertainen verrattuna bauksiittijätteen määrään (Couperthwaite *et al.*, 2014). Neutralointiprosessin jälkeen on havaittavissa myös pH:n palautuminen, jonka aiheuttaa bauksiittijätteessä olevien kiintoaineiden, kuten hydrocalumiitin ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ja portlandiitin ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) liukeneminen. Neutralointiprosessin olosuhteista riippuen neutraloidun bauksiittijätteen pH voi nousta jopa 10,5:een (Palmer *et al.*, 2012).

Uusia menetelmiä kehitellään käytetyn vesimäärän vähentämiseksi sekä vähentämään jätevesien vaikutusta vesistöjen ekosysteemeihin. Kuitenkin ainoa keino varmistaa ekosysteemien kestävyys on vähentää jätevesien laskemista vesistöihin.

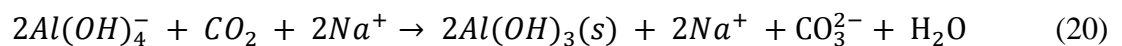
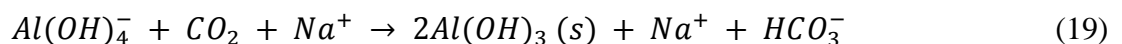
## 5.2 Bauksiittijätteen neutralointi hiilidioksidilla

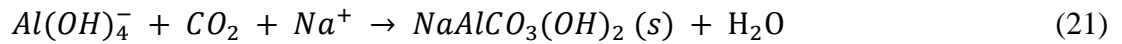
Kun bauksiittijätettä neutraloidaan hiilidioksidilla, absorboi se syötetyn hiilidioksidin muodostaen hiilihappoa. Hiilihappo taas neutraloi bauksiittijätteen sisältämiä emäksisiä komponentteja, kuten  $Al(OH)_4^-$ -ioneita. Kun bauksiittijätettä neutraloidaan hiilidioksidilla, on vesi välttämätön elementti neutraloinnin onnistumiseksi. Veden lisäys prosessiin edesauttaa karbonaattien saostumista, mutta liika vesimäärä haittaa hiilidioksidin diffuusiota lietteessä olevien kiintoainepartikkeleiden huokosissa (Yadav *et al.*, 2010).

Neutralointimenetelmä perustuu siis hiilidioksidin reaktioihin lietteen neste- ja kiintoainefaasissa. Hiilidioksidin reaktiot nestefaasissa on kuvattu seuraavissa yhtälöissä (Khaitan *et al.*, 2009).

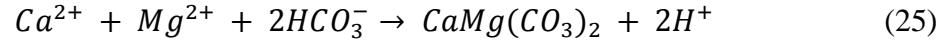
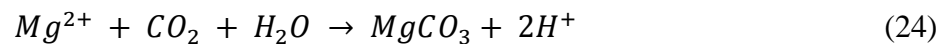
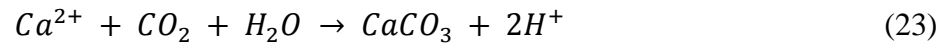
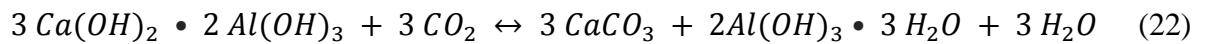


Hiilidioksidi reagoi myös aluminaatti-ionin kanssa muodostaen alumiinihydroksidia ja dawsoniittia seuraavien yhtälöiden mukaan.



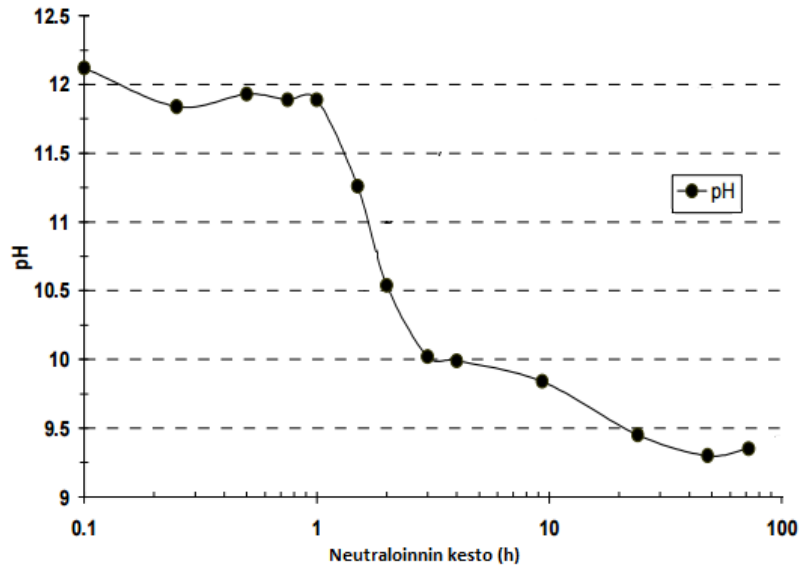


Edellä mainittujen yhdisteiden muodostuessa bauksiittijätteen pH laskee nopeasti. pH:n muutosta tehostaa erilaisten karbonaattiyhdisteiden, kuten esimerkiksi kalsiitin, magnesiitin ja dolomiitin saostuminen bauksiittijätteessä seuraavien yhtälöiden perusteella (Dilmore *et al.*, 2008).



Bartzas *et al.* (2010) ovat tutkineet hiilidioksidin pitkäaikaista varastointia käyttämällä bauksiittijätettä. Karbonaatiokokeet suoritettiin 21 °C:n lämpötilassa 2 l reaktorissa, jossa on 1,5 kg bauksiittijätettä. Bauksiittijätteeseen, minkä kiintoainepitoisuus on 34 p-%, syötetään hiilidioksidia ilmanpaineessa ja huoneenlämpötilassa nopeudella 1 l/min. Kuvassa 5 on esitelty bauksiittijätteen pH:n muutos laboratoriokokeen aikana. (Bartzas *et al.*, 2010)



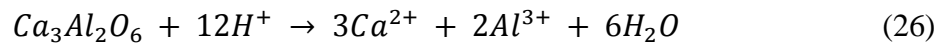


Kuva 5 Bauksiittijätteen pH:n muutos neutraloitaessa hiilidioksidilla. Hiilidioksidia syötetään ilmanpaineessa ja huoneenlämpötilassa nopeudella 1 l/min bauksiittijätteeseen, minkä kiintoainepitoisuus on 34 p-%. (Bartzas *et al.*, 2010)

Kuten kuvasta 5 voidaan nähdä, bauksiittijätteen pH pysyy neutralointiprosessin alussa hyvin emäksisenä (noin pH 12). Kuvassa nähtävä nopea pH:n lasku johtuu hiilidioksidin reaktiosta veden kanssa, jolloin muodostuu hiilihappoa ( $H_2CO_3$ ). Hiilihapon liukeneminen vapauttaa lietteeseen  $H^+$ -ioneja.

pH:n muutoksessa on havaittavissa kaksi hetkellistä tasapainotilaa, kun bauksiittijätettä neutraloidaan hiilidioksidilla. Tämä tarkoittaa sitä, että neutralointiprosessin ensimmäisessä vaiheessa hiilidioksidi reagoi nestefaasin kanssa alentaen pH:ta. pH saavuttaa hetkellisen tasapainoarvon 10, jonka jälkeen bauksiittijätteessä olevien yhdisteiden, kuten trikalsiumalumiinaatin, liukeneminen ja karbonaattiyhdisteiden saostuminen alkaa. Kiintoainefaasin reaktiot tapahtuvat huomattavasti hitaammin verrattuna nestefaasin reaktioihin. (Khaitan *et al.*, 2009)

Kuvan 5 olosuhteissa bauksiittijäte voidaan neutraloida niin, että sen minimi-pH on noin 9,25. pH ei kuitenkaan stabiloidu tähän arvoon, vaan lähtee hitaaseen nousuun. pH-arvo voi nousta jopa 10,5:een neutralointiprosessin jälkeen (Power *et al.*, 2009). Nousu johtuu lietteessä olevan hiilidioksidin vapautumisesta sekä kiintoainefaasin yhdisteiden, kuten trikalsiumalumiinaatin liukenemisestä seuraavan yhtälön mukaan.



Neutralointiprosessin aikana muodostuneet karbonaattiyhdisteet puskuroivat bauksiittijätteen pH:ta, joka vakiintuu välille 9 – 11 (Dilmore *et al.*, 2008). pH:n palautuminen on kuitenkin hyväksyttävissä rajoissa, minkä vuoksi hiilidioksia voidaan käyttää bauksiittijätteen neutraloimiseen teollisessa mittakaavassa (Sahu *et al.*, 2010).

Neutralointiprosessin tulisi olla mahdollisimman nopea ollakseen käytännöllinen teollisessa mittakaavassa. Hiilidioksidikaasua käytettäessä on kuitenkin mahdollista, että vain osa bauksiittijätteestä ehtii neutraloitua kokonaan aiheuttaen pH:n nousun neutralointiprosessin jälkeen. Tämän vuoksi onkin tutkittu korkeapaineisen ja nestemäisen hiilidioksidin käyttöä kaasun sijaan bauksiittijätteen neutraloimiseksi (Sai *et al.*, 2012).

Bauksiittijätteen neutralointi hiilidioksidilla on taloudellinen menetelmä, joka johtaa vakaiden yhdisteiden syntymiseen (Yadav *et al.*, 2010). Käytettäessä hiilidioksidia bauksiittijätteen neutralointiin vähennetään myös vuosittaista hiilidioksidipäästöjen määrää.

### 5.3 Muita bauksiittijätteen neutralointimenetelmiä

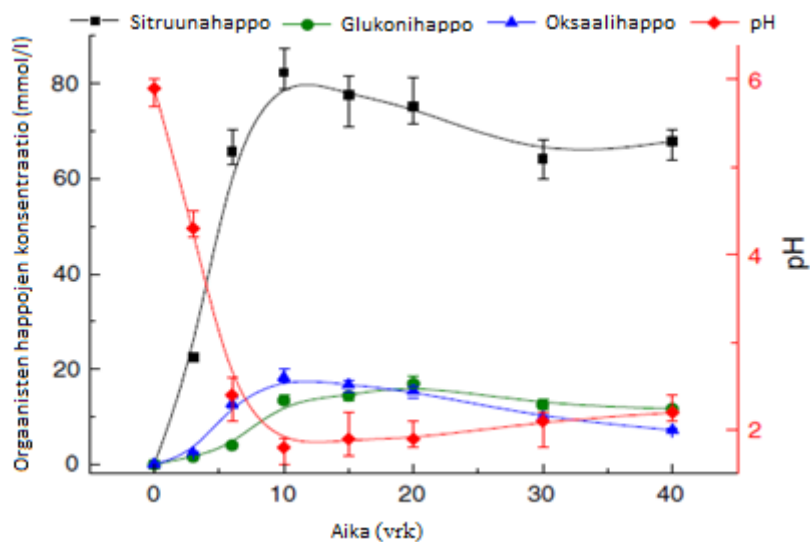
#### *Bauksiittijätteen neutralointi biouuttamalla*

Biouutossa bauksiittijätteeseen lisätään orgaanista substraattia, joka edesauttaa mikro-organismien kasvamista. Mikro-organismit taas tuottavat erilaisia orgaanisia happoja sekä mahdollisesti myös hiilidioksidia, jotka neutraloivat bauksiittijätettä (Hamdy and Williams, 2001). Biouuttoprosessissa saavutetaan kaksi tavoitetta kerralla. Ensinnäkin prosessissa bauksiittijätteestä saadaan talteen arvokkaita raskasmetalleja ja toisaalta pystytään vähentämään raskasmetallien aiheuttamaa myrkyllisyyttä (Qu *et al.*, 2013).

Biouuttamisessa hyödynnetään kolmea mikro-organismien pääryhmää: omatoimiset bakteerit (esimerkiksi *Thiobacilli*), heterotrofiset bakteerit (esimerkiksi *Pseudomonas*) ja heterotrofiset sienet (esimerkiksi *Aspergillus*) (Wu ja Ting, 2006). Tässä työssä perehdytään heterotrofisen sienen käyttöön biouutossa.

Jotkut heterotrofiset sienilajit, kuten *Aspergillus niger* ja *Penicillium*, ovat näyttäneet potentiaalia monien jättemateriaalien biouutossa, koska kyseisillä lajeilla on vahva sopeutumiskyky ja korkea metabolinen aktiivisuus sekä lajit tuottavat runsaasti orgaanisia happoja (Qu *et al.*, 2013).

Hemosyyttimittaria käyttäen *Aspergillus niger*-itiöiden määräksi arvioitiin  $10^7$  itiötä millilitrassa ennen biouuttokokeiden aloittamista. Kuvassa 6 näytetään pH:n muutos sekä orgaanisten happojen konsentraatio käytettäessä *Aspergillus niger* bauksiittijätteen biouuttamiseen 40 päivän ajan 30 °C:n lämpötilassa. Orgaanisten happojen konsentraatio kasvaa kokeen alussa nopeasti ja samaan aikaan bauksiittijätteen pH laskee. Minimiarvo pH:lle, joka on 1,8, saavutetaan kymmenentenä päivänä. Orgaanisten happojen konsentraatio sekä pH pysyvät suhteellisen vakiona tämän jälkeen. (Qu *et al.*, 2013)



Kuva 6 Orgaanisten happojen konsentraatio ja bauksiittijätteen pH ajan funktiona, kun jätettä neutraloidaan käyttäen *Aspergillus niger* neljäkymmenen päivän ajan 30 °C:n lämpötilassa. (Qu *et al.*, 2013)

Raskasmetallien uuttamiseen liittyy useita mekanismeja, joista tärkein on asidolyysi. Asidolyysissä metallikomponentin pinnalla olevat happiatomit protonoituvat nopeasti, jolloin metalli ja vesi reagoivat protonien kanssa vapauttaen happea. (Qu *et al.*, 2013)

Raskasmetallien biouuttamisen tehokkuus riippuu massatiheydestä sekä uuton menetelmästä eli käytetäänkö uutossa yhtä vai kahta askelta (Qu *et al.*, 2013). Kahden askeleen menetelmässä sienen

annetaan itää esimerkiksi kymmenen päivää ennen bauksiittijätteen lisäämistä. Yhden askeleen menetelmässä erillistä itämisyksikkoa ei ole.

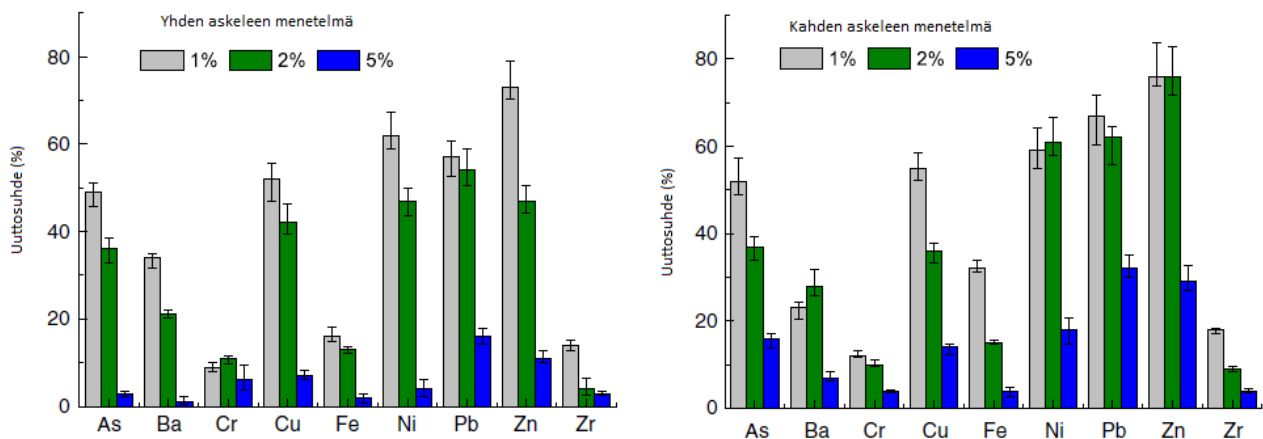
Qu *et al.* (2013) tekemän tutkimuksen mukaan raskasmetallien uuttotehokkuus bauksiittijätteestä laskevassa järjestyksessä yhden ja kahden askeleen menetelmille on seuraava:

$$Zn \approx Ni \approx Pb > Cu \approx As > Ba > Fe > Zr \approx Cr \quad (27)$$

$$Zn > Pb \approx Ni > Cu \approx As > Fe \approx Ba > Zr \approx Cr \quad (28)$$

Erot biouutossa johtuvat raskasmetallien ominaisuuksista sekä metalli-ionien ja orgaanisten happojen muodostamien kompleksien liukoisuuksista. (Wu ja Ting, 2006)

Kuvassa 7 on esitelty Qu *et al.* (2013) tekemän tutkimuksen tulokset käytettäessä yhden ja kahden askeleen menetelmää bauksiittijätteen sisältämien raskasmetallien uuttamiseen.

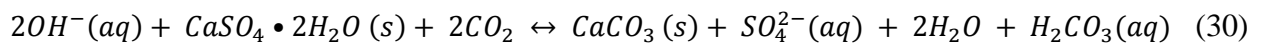
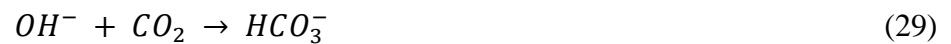


Kuva 7 Raskasmetallien uuttotehokkuus bauksiittijätteen eri massatiheyksillä (bauksiittijätteen massa suhteessa näytteen tilavuuteen) käyttäen yhden ja kahden askeleen uuttomenetelmää (Qu *et al.*, 2013)

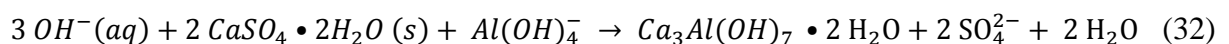
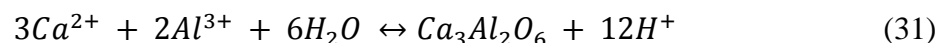
Biouuttaminen on tehokas neutralointimenetelmä, jonka kustannukset ovat matalat sekä se vaatii vähän energiaa. Mikro-organismien lisääntyminen vaatii kuitenkin huomattavan määrän ravinteita, joita ei löydy luonnostaan bauksiittijätteestä (Kirwan *et al.*, 2013). Tämän vuoksi biouuttaminen on parempi vaihtoehto kasviston palauttamiseen varastointialueille kuin bauksiittijätteen jatkuvaan neutralointiin.

### ***Bauksiittijätteen neutralointi kipsillä***

Kun bauksiittijätettä neutraloidaan kipsillä ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), vapautuu jätelietteeseen ylimäärä  $\text{Ca}^{2+}$ -ioneja (Lehoux *et al.*, 2013). Nämä ionit reagoivat jätelietteessä muodostaen kalsiittia. Ilmakehässä olevan hiilidioksidin ansiosta jätelietteeseen muodostuu vetykarbonaattia, joka tukee saostusreaktiota (Burke *et al.*, 2013). Reaktiot seuraavat yhtälöitä (29) ja (30).

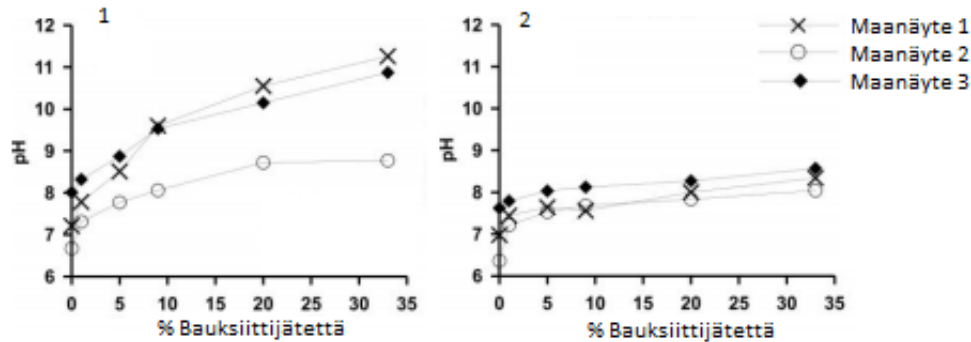


Kalsiitin lisäksi muita muodostuvia yhdisteitä ovat muun muassa trikalsiumaluminaatti ja hydrocalumiitti (Gräfe *et al.*, 2011).



Lehoux *et al.* (2013) ovat tutkineet bauksiittijätteen aiheuttamia vaikutuksia Unkarin maaperässä ja niiden neutralointia kipsiä käyttämällä. Kuvassa 8 on esitelty kolmen eri maanäytteen pH:n muutos kipsillä neutraloitaessa. Tilanteessa 1 näytteisiin on lisätty bauksiittijätettä ja tilanteessa 2

näytteisiin on bauksiittijätteen lisäksi lisätty 4 p-% kipsiä neutraloimaan bauksiittijätteen vaikutus pH-arvoon. (Lehoux *et al.*, 2013)



Kuva 8 Kolmen Unkarin maaperästä otetun maanäytteen pH. Tilanteessa 1 näytteisiin on lisätty bauksiittijätettä ja tilanteessa 2 näytteisiin on bauksiittijätteen lisäksi lisätty 4 p-% kipsiä neutraloimaan bauksiittijätteen vaikutus pH-arvoon. Pitoisuudet pohjautuvat kuiva-aineen massaan. (Lehoux *et al.*, 2013)

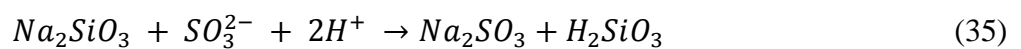
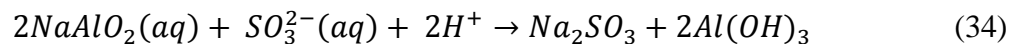
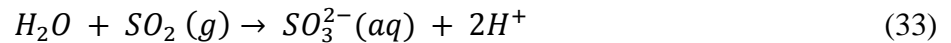
Kuvan 8 tuloksista voidaan nähdä, että kipsiä käyttämällä tyypillisesti saavutetaan noin pH 8. pH pysyy suhteellisen vakiona, joka viittaa siihen, että muodostuvat yhdisteet puskuroivat bauksiittijätteen pH:ta (Gräfe *et al.* (2011), viitattu Wong ja Ho (1992)).

Kipsin käyttö bauksiittijätteen neutraloinnissa on toimiva ja taloudellinen menetelmä, jota tänä päivänä käytetään enemmän bauksiittijätteen saastuttaman maaperän elvyttämiseen kuin jätteen jatkuvaan neutralointiin alumiinioksidin tuotannossa. Kipsin käytön ekologisia vaikutuksia tulee kuitenkin tutkia vielä lisää (Renforth *et al.*, 2012).

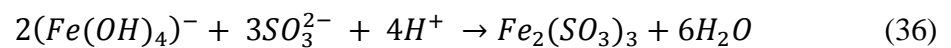
### ***Bauksiittijätteen neutralointi rikkidioksidilla***

Tilastojen mukaan pelkästään Kiinassa tuotetaan noin 24 miljoonaa tonnia rikkidioksidia vuosittain (Wang *et al.*, 2014). Rikkidioksidi on hapan kaasu, joka muistuttaa hiilidioksidia, ja bauksiittijätettä voidaankin käyttää sen poistamiseksi savukaasuista. Jalostamot Japanissa (Sumitomo) ja Italiassa (Eurallumina) ovat käyttäneet bauksiittijätettä rikkidioksidin poistamiseen savukaasuista jo 1970-luvulta lähtien (Lutpi *et al.*, 2009).

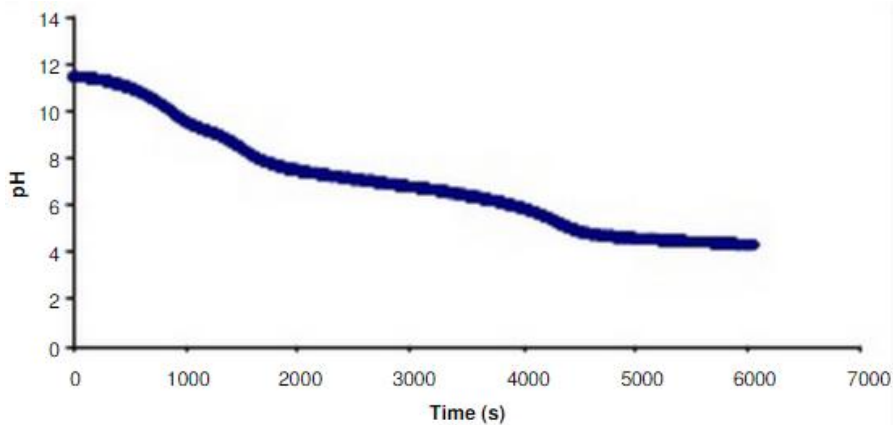
Bauksiittijätteen neutralointimenetelmä perustuu rikkidioksidin reaktioon lietteessä olevan veden kanssa, jolloin muodostuu sulfiittia. Reaktiot on esitelty seuraavissa yhtälöissä.



Muodostuva natriumsulfiitti ( $Na_2SO_3$ ) hapettuu hapen läsnäollessa edelleen natriumsulfaatiksi ( $Na_2SO_4$ ) (Power *et al.*, 2009). Tosin muiden suolojen, kuten rautasulfiitin ja kalsiumsulfiitin muodostuminen on mahdollista.



Lutpi *et al.* (2009) ovat tutkineet bauksiittijätteen toimivuutta adsorbenttina absorboitaessa rikkidioksidia savukaasuista. Lisäksi heidän tutkimuksessaan on perehdytty bauksiittijätteen neutralointiin rikkidioksidilla. Tutkimuksessa bauksiittijätelietteeseen syötettiin rikkidioksidia  $750 \frac{ml}{min}$  ja seosta sekoitettiin 360 rpm. Käytetyt bauksiittijätenäytteet valmistettiin lisäämällä 10 grammaan bauksiittijätettä ensin 500 ml tislattua vettä. Tästä seoksesta otettiin 2,5 grammaan näyte, joka sekoitettiin 250 ml:aan tislattua vettä kokeen suorittamiseksi. Kuvassa 9 on esitelty Lutpi *et al.* (2009) tekemässä laboratoriokokeessa käytetyn bauksiittijätteen pH:n muutos. (Lutpi *et al.*, 2009)



Kuva 9 Bauksiittijätteen pH:n muutos, kun sitä neutraloidaan rikkidioksidilla. Rikkidioksidia syötettiin lietteeseen 750 ml/min ja seosta sekoitettiin 360 rpm. (Lutpi *et al.*, 2009)

Kuvasta 9 voidaan nähdä, että käytettäessä rikkidioksidikaasua bauksiittijätteen neutralointiin, on mahdollista saavuttaa tasapaino-pH noin 4,5. Neutralointiprosessin tehokkuuteen vaikuttaa eniten rikkidioksidin konsentraatio. Mitä suurempi rikkidioksidin konsentraatio on, sitä suurempi reaktionopeus on ja sitä suurempi osa bauksiittijätteestä neutraloituu.

Menetelmä on tehokas rikkidioksidin poistamiseen savukaasuista, mutta sillä ei näytä olevan potentiaalia suurien bauksiittijättemäärien neutralointiin (Kirwan *et al.*, 2013). Tämä johtuu siitä, että bauksiittijätteen neutralointiin vaaditaan suuri määrä rikkidioksidikaasua, jolloin menetelmän taloudellisuus kärsii.

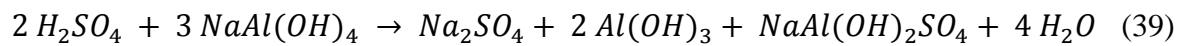
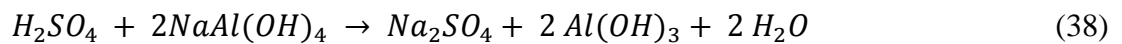
### ***Bauksiittijätteen neutralointi hapoilla***

Bauksiittijätettä voidaan myös neutraloida erilaisilla happamilla yhdisteillä, kuten esimerkiksi rikkihapolla tai happamalla teollisuusjätevedellä. Hapanta reagenssia tarvitaan kuitenkin paljon, jotta bauksiittijäte voitaisiin neutraloida kokonaan. Tällöin käyttökustannukset ovat korkeat, vaikka neutralointiprosessissa käytettäisiin jätehappoja (Sai *et al.*, 2012).

Happojen käyttö neutraloinnissa lisää myös epäpuhtauksia jätevirtaan. Rikkihappoa käytettäessä jätevirtaan muodostuu sulfaatteja ja suolahappoa käytettäessä klorideja (Sutar *et al.*, 2014). Muodustuvien yhdisteiden vuoksi jätevirta vaatii lisäkäsittelyä ennen jatkotoimenpiteitä (Rai *et al.*, 2012).



Esimerkiksi rikkihappoa käytettäessä bauksiittijätteen neutralointiin tapahtuu seuraavat reaktiot.



Neutraloinnin tehokkuus riippuu käytetyn hapon määrästä sekä bauksiittijätteessä olevien emäksisten yhdisteiden liukenemisestä (Kirwan *et al.*, 2013). Rai *et al.* (2012) ovat tutkineet bauksiittijätteen neutralointia peittausjätettä käyttäen. Optimiolosuhteet neutraloinnille olivat 135 minuutin sekoitusaika 40 °C:een lämpötilassa, kun neutraloidaan bauksiittijätettä, jonka kiintoainepitoisuus on 40 %. Näissä olosuhteissa bauksiittijätteen tasapaino-pH:ksi saatiin noin 7 (Rai *et al.*, 2012).

Happojen käyttäminen bauksiittijätteen neutraloimiseksi on tehokas menetelmä, mutta käyttökustannukset ovat korkeat. Happoja voidaankin käyttää muiden neutralointiprosessien yhteydessä lisäneutralointiaineena. Esimerkiksi Yarwunin jalostamolla Australiassa rikkihappoa käytetään neutraloimaan osa bauksiittijätteestä (Power *et al.*, 2009).

## 6 Bauksiittijätteen stabilointi

Stabilointivaihe on tarpeellinen bauksiittijätteen käsittelyssä, jotta jätteestä voitaisiin muodostaa mahdollisimman liukenematonta ja kiinteää massaa. Ympäristölle aiheutuvat riskit ovat pienemmät, mitä stabiilimpi bauksiittijättemassa on.

Bauksiittijätettä voidaan stabiloida lisäämällä siihen kuivaa materiaalia, jolloin seoksen kiintoainepitoisuus nousee nopeuttaen kovettumisprosessia. Stabilointiaineina käytettyjen materiaalien tulee olla taloudellisia sekä niitä tulee olla saatavissa suuria määriä. Bauksiittijätteen stabilointiin sopivia aineita ovat esimerkiksi kalkki, natriumkarbonaatti, lentotuhka sekä kipsi.

Bauksiittijätteellä on pozzolaanisia ominaisuuksia, eli veden läsnäollessa se reagoi kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen erilaisia kalsium-aluminaatti-silikaatti-hydraatteja, joilla on kovettuvia ominaisuuksia. Tällaisia kalsium-aluminaatti-silikaatti-hydraatteja ovat esimerkiksi xonotliitti ( $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ) ja stratlingiitti ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_{10} \cdot 2,5(\text{H}_2\text{O})$ ) (Pontikes ja Angelopoulos, 2013). Kalsium-aluminaatti-silikaatti-hydraatteja muodostuu ohut kerros bauksiittijätteen partikkeleiden pinnalle hydrataation yhteydessä. Esimerkiksi trikalsiumaluminaatin ( $\text{C}_3\text{A}$  eli  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) hydrataatio tapahtuu seuraavan yhtälön mukaan (Paria ja Yuet, 2006).



Trikalsiumaluminaatti muodostaa ensin metastabiilia hydraattia, joka hitaasti konvertoituu vakaiksi hydraateiksi  $\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $\text{Ca}_3(\text{Al}(\text{OH})_6)_2$ ) (Paria ja Yuet, 2006). Näiden kalsium-aluminaatti-silikaatti-hydraattien muodostuessa bauksiittijätteen ominaisuudet muuttuvat.

Bauksiittijätteen stabilointia sammutettua kalkkia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) käyttämällä ovat tutkineet Satyanarayana *et al.* (2012). Heidän tutkimuksessaan bauksiittijätenäytteisiin lisättiin 2 – 12 p-% kalsiumhydroksidia. Käsittelemättömän bauksiittijätteen ja eri seoksien ominaisuuksia, kuten puristuslujuutta, vertailtiin optimaalisen seossuhteen löytämiseksi.

Bauksiittijätteen sekä erilaisten seosten optimaalinen kosteussisältö ja sitä vastaava maksimaalinen kuivatiheys määritettiin käyttämällä Proctor-testiä. Satyanarayana *et al.* (2012) tutkimuksessa 12 p-% kalsiumhydroksidilisäys bauksiittijätteeseen laskee sen kuivatiheyttä  $1,42 \text{ g/cm}^3$ :sta  $1,36 \text{ g/cm}^3$ :iin. Tiheyden lasku johtuu partikkeleiden flokkulaatiosta bauksiittijäteliitteessä. Lisäksi kalsiumhydroksidin lisääminen nostaa bauksiittijätteen optimaalista kosteussisältöä 22 %:sta 24 %:iin (pitoisuudet pohjautuvat kuiva-aineen massaan). Kosteussisältö nousee, jotta partikkelien mobiliteetti bauksiittijätteessä olisi tehokasta edesauttaen näin flokkulaatiota. (Satyanarayana *et al.* 2012)

Bauksiittijätteen puristuslujuudella on suuri merkitys stabiloinnin kannalta, sillä mitä enemmän seos kestää puristusta, sitä vakaampi sen rakenne on. Satyanarayana *et al.* (2012) tutkimuksessa bauksiittijätenäytteet valmistettiin niin, että ne ovat optimaalisessa kuivatiheydessä ja kosteudessa. Näytteiden annettiin kovettua, jonka jälkeen puristuslujuus tutkittiin käyttäen kuormitusarvoa 1,25

$\frac{\text{mm}}{\text{min}}$ . Satyanarayana *et al.* (2012) tekemän puristuslujuuskokeen tulokset on esitelty taulukossa 3. (Satyanarayana *et al.* 2012).

Taulukko 3 Kovettuneiden bauksiittijäte- ja kalsiumhydroksidiseoksien puristuslujuudet käytettäessä kuormitusarvoa  $1,25 \frac{\text{mm}}{\text{min}}$  (Satyanarayana *et al.* 2012)

Kalkkilisäys	Kovettumisaika (vrk)			
bauksiittijätteeseen	1	3	7	28
(p-%)	Puristuslujuus ( kg/cm <sup>2</sup> )			
2	1,84	2,86	4,55	8,64
4	2,64	5,88	9,65	12,36
6	3,56	8,84	12,34	16,55
8	4,42	11,34	15,62	21,05
10	4,89	13,62	18,55	23,44
12	4,06	9,35	14,71	19,105

Taulukosta 3 voidaan nähdä huomattava kasvu puristuslujuudessa kovettumisaajan ja kalsiumhydroksidimäärän kasvaessa seoksessa. Puristuslujuusarvo kasvaa, koska bauksiittijätteen komponentit reagoivat kalsiumhydroksidin kanssa muodostaen kalsium-aluminaatti-silikaatti-hydraatteja. Taulukossa esitetyistä tuloksista voidaan myös nähdä, että bauksiittijätteen puristuslujuus on suurimmillaan, kun siihen on lisätty 10 p-% kalsiumhydroksidia.

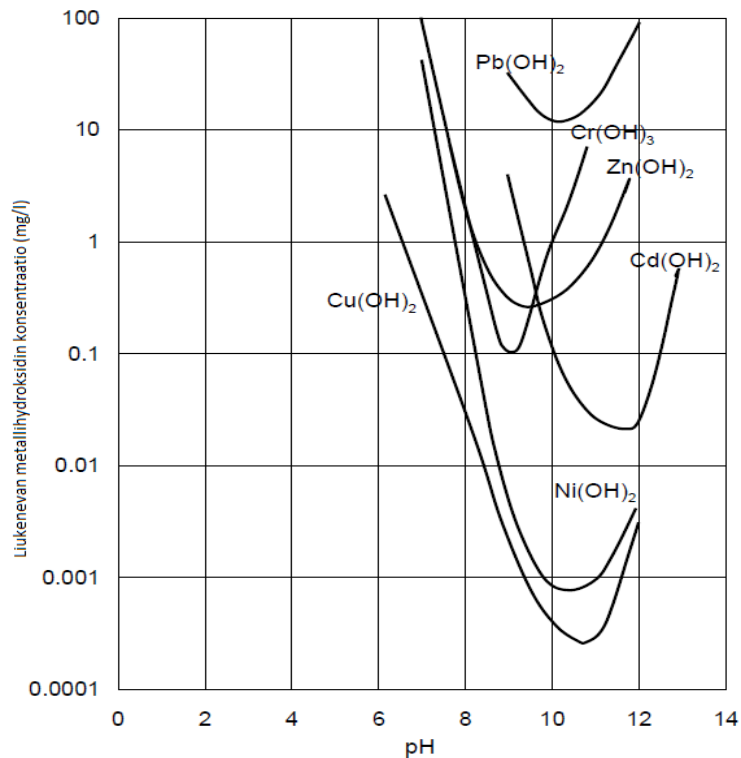
Jos kalsiumhydroksidia lisätään yli 10 p-%, puristuslujuuden arvo huononee. Tämä voi johtua siitä, että seoksessa on kalsiumhydroksidiylimäärä. Lisäksi mitä enemmän kalsiumhydroksidia lisätään bauksiittijätteeseen, sitä enemmän siihen tulee myös lisätä vettä tukemaan tapahtuvia reaktioita. Tämän vuoksi 10 p-% kalsiumhydroksidilisäystä voidaan pitää optimaalisena arvona bauksiittijätteen stabiloimiseksi. Satyanarayana *et al.* (2012) tuloksia tukee myös Deelwal *et al.* (2014) tutkimus, jossa suurin puristuslujuuden arvo saatiin bauksiittijätteseoksella, johon lisättiin 8 p-% kalkkia (CaO) (pitoisuudet pohjautuvat kuiva-aineen massaan).

Bauksiittijätteen sisältämien raskasmetallien, kuten kromin, kuparin, nikkelin ja lyijyn kovettuminen jätteessä perustuu eri yhdisteiden muodostumiseen sekä yhdisteiden kapsulointiin.

Kuparia voidaan immobilisoida esimerkiksi käyttämällä agglomerointiainetta, kuten natriummetasilikaattia (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>•9H<sub>2</sub>O). Kromi taas reagoi bauksiittijätteessä muodostaen kalsium-kromi-aluminaatteja, joilla on kovettuvia ominaisuuksia ja nikkelin stabiloinnin päämekanismi on

metallihydroksidien kapsulointi. Suurin vaikuttava tekijä raskasmetallien stabiloinnissa on kuitenkin bauksiittijätteen pH. Esimerkiksi lyijyn liukoisuus on matala pH:n ollessa välillä 9 – 11, mutta pH:n ollessa yli 11 sen liukoisuus kasvaa (Paria ja Yuet, 2006).

Raskasmetallit immobilisoidaan bauksiittijättematriisiin pääasiassa muodostamalla liukenemattomia metallihydroksideja, joiden liukoisuus riippuu suuresti pH:sta. Kuvassa 10 on esitelty eri metallihydroksidien liukoisuus eri pH-arvoilla.



Kuva 10 Eri metallihydroksidien liukoisuus eri pH-arvoilla (Paria ja Yuet, 2006)

Stabilointi perustuu stabilointiaineen ja bauksiittijätteen komponenttien reagoimiseen, jolloin muodostuu kovettuvia yhdisteitä, kuten xonotliittia. Bauksiittijätteen sisältämiä raskasmetalleja voidaan stabiloida lisäaineilla, kuten natriummetasilikaatilla tai konvertoimalla ne hydroksideiksi. Kuvan 10 perusteella metallihydroksidien liukoisuus on alhaisin pH:n ollessa  $10 \pm 1$ , joka olisi bauksiittijätteen stabiloinnin kannalta optimaalisin pH.

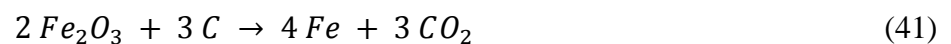
## 7 Metallien erotus bauksiittijätteestä

Bauksiittijätteessä olevien pääkomponenttien ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  ja  $\text{CaO}$ ) lisäksi jätteessä on pieniä määriä harvinaisia metalleja, kuten galliumia (60 – 80 g/t) ja skandiumia (60 – 120 g/t) (Smirnov ja Molchanova, 1996). Koska bauksiittijätettä on varastoitu suuri määrä, sillä on potentiaalia muodostua tärkeäksi sekundääriseksi metallien lähteeksi.

Bauksiittijätteen korkean rautapitoisuuden (30 – 60 p-% (Binnemans *et al.*, 2013)) vuoksi sen erottaminen bauksiittijätteestä voi olla taloudellisesti kannattavaa. Tyypillisen rautamalmin rautapitoisuus vaihtelee 60 – 73 p-% välillä (Myers, 1995), mutta malmin louhiminen on taloudellisesti kannattavaa rautapitoisuuden ollessa yli 25 p-% (U.S. EPA, 1994).

Ennen raudan ja muiden metallien erottamista, poistetaan bauksiittijätteestä alumiinioksidit sintraamalla. Bauksiittijätettä, johon on lisätty kalsiumhydroksidia, lämmitetään 1000 – 1050 °C:ssa noin 30 – 40 minuuttia. Pasutuksen yhteydessä muodostuu natriumaluminaattia, mikä uutetaan liuokseen. Emäksinen liuos pestään ja kierrätetään takaisin Bayer-prosessiin. Optimaalisissa olosuhteissa bauksiittijätteen sisältämästä alumiinioksidista saadaan erotettua 85 – 90 %. (Liu *et al.*, 2009)

Päämenetelmät raudan erottamiseen bauksiittijätteestä perustuvat pyrometallurgisiin menetelmiin (Liu ja Naidu, 2014). Bauksiittijätteessä oleva rautaoksidi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) voidaan pelkistää raudaksi tai kuten Liu *et al.* (2014) tutkimuksessa on esitetty, bauksiittijätettä voidaan kuumentaa pyriitin ( $\text{FeS}_2$ ) kanssa, jolloin muodostuu magnetiittia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Liu *et al.*, 2014). Bauksiittijätettä kuumennettaessa koksen kanssa 800 – 1350 °C:n lämpötilassa, raudan pelkistysreaktio tapahtuu seuraavasti (Agatzini-Leonardou *et al.*, 2008).



Bauksiittijätteessä olevan raudan reaktio pyriitin kanssa anaerobissa olosuhteissa, vähintään 600 °C:n lämpötilassa on seuraava.



Rauta tai magnetiitti (sekä pieniä määriä epäpuhtauksia) voidaan erottaa magneettisesti. Liu *et al.* (2014) tuloksien mukaan rautasisältö ei-magneettisessa osassa on alle 2 % (Liu *et al.*, 2014).

Magneettisen erotuksen lisäksi rauta voidaan erottaa sulattamalla. Bauksiittijätettä kuumennetaan koksen kanssa uunissa noin 1550 °C:n lämpötilassa, jolloin muodostuu takkirautaa sekä kuonaa, joka koostuu muun muassa titaanista. Tämän jälkeen rauta voidaan erottaa kuonasta. (Ghorbani ja Fakhariyan, 2013)

Bauksiittijätteessä oleva titaani voidaan erottaa suoraan bauksiittijätteestä tai raudan erotuksessa muodostuvasta kuonasta hapoilla. Agatzini-Leonardou *et al.* (2008) ja Ergac ja Apak (1997) ovat tutkineet titaanin erottamista bauksiittijätteestä.

Agatzini-Leonardou *et al.* (2008) tutkimuksessa bauksiittijätteessä oleva titaani uutettiin rikkihapon avulla. Tutkimuksessa bauksiittijäte- ja rikkihapposeosta sekoitettiin vakionopeudella neljä tuntia 60 °C:n lämpötilassa. Parhaat tulokset saatiin käyttäen happoa, jonka normaalius on 6 N, kiintoaine/neste suhteen ollessa 5 %. Optimoiduissa olosuhteissa bauksiittijätteestä saadaan erotettua 64,5 % titaanista, 46 % raudasta sekä 37 % alumiinista. (Agatzini-Leonardou *et al.*, 2008)

Ergac ja Apak (1997) tutkimuksessa bauksiittijätteeseen lisättiin dolomiittia ja koksia. Seos pelletoitiin sekä sintrattiin 1100 °C:ssa. Sintrauksen jälkeen lämpötila nostettiin 1550 °C:een, jolloin muodostuu takkirautaa ja kuonaa, joka sisältää titaania. Titaanin erottamiseksi kuonaa uutettiin rikkihapolla (30%) 90 °C:een lämpötilassa. Titaanin erotustehokkuus kuonasta oli 84,7 %. (Ergac ja Apak, 1997)

Kuten titaaninkin erotuksessa, myös harvinaisten metallien, kuten skandiumin, erotuksessa hyödynnetään raudan erotuksessa muodostuvaa kuonaa. Nämä metallit voidaan erottaa kuonasta käyttämällä erilaisia happoja, kuten esimerkiksi rikkihappoa. Ochsenkühn-Petropulu *et al.* (1995 ja 1996) ovat perehtyneet näiden metallien erotukseen bauksiittijätteestä.

Ochsenkühn-Petropulu *et al.* (1996) tutkimuksen perusteella optimaaliset olosuhteet metallien uutolle 25 °C:n lämpötila, kiintoaine/neste suhteen ollessa 1 : 50. Optimaalinen uuttoaika on 24 tuntia ja käytetyn hapon konsentraatio on 0,5 mol/l. Tutkimuksen mukaan parhaat lopputulokset saatiin käyttämällä typpihappoa. Typpihappoa käytettäessä optimaalisissa olosuhteissa 80% skandiumista, 90 % yttriumista, 70 – 30% lantanoideista saatiin talteen kuonasta. (Ochsenkühn-Petropulu *et al.*, 1996)

Ochsenkühn-Petropulu *et al.* (1995) ovat myös tutkineet ioninvaihtomenetelmän käyttöä skandiumin, yttriumin sekä lantanoidien erottamiseksi bauksiittijätteestä. Tutkimuksessa bauksiittijätettä sekoitettiin tunnin ajan typpihapon (konsentraatio 0,6 mol/l) kanssa kiintoaine/neste suhteen ollessa 1 : 200. Metallien erotustehokkuus vaihteli 50 – 75 % välillä. (Ochsenkühn-Petropulu *et al.*, 1995)

## **8 Bauksiittijätteen varastointimenetelmät**

Bauksiittijätettä muodostuu sivutuotteena vuosittain 120 miljoonaa tonnia (Power *et al.*, 2011). Bauksiittijäte on hyvin emäksistä materiaalia, minkä takia jätteen hävittäminen ei ole kustannustehokasta sekä vaatii suuret maa-alueet. Bauksiittijätettä varastoidessa tulee ottaa huomioon sen mahdollisesti aiheuttamat ongelmat ja estää ne, kuten kuivien pintojen pölyäminen tai bauksiittijätteen liukeneminen lähiympäristöön ja pohjaveteen (Power *et al.*, 2011).

Tiettyä varastointimenetelmää valittaessa tulee ottaa huomioon paikallinen sademäärä, saatavilla oleva maa-ala sekä sen pinnanmuodot, käytettävän bauksiitin koostumus, jalostamon koko ja lainsäädäntö (The International Aluminium Institute, 2013). Mahdollisia varastointimenetelmiä on neljä: bauksiittijäte voidaan levittää maa-alueelle kuivumaan, laskea mereen tai altaisiin tai kuivata ennen varastointialueelle siirtoa.

1970 - luvulla 10 suurinta alumiinioksidin tuottajaa Yhdysvalloissa, Australiassa ja Euroopassa varastoivat 70 – 80 % bauksiittijätteestä joko jätealtaisiin tai mereen. Bauksiittijätteen kuivavarastointimenetelmien kehittämisen jälkeen jalostamot ovat siirtyneet vähitellen näiden menetelmien käyttöön, koska ne aiheuttavat pienemmän riskin ympäristölle. Vuonna 2008 25 %:a bauksiittijätteestä varastoitiin jätealtaisiin, 15 %:a pumpattiin mereen ja 60 %:a kuivattiin ja varastoitiin kasoihin. (Bánvölgyi *et al.*, 2008)

### **8.1 Bauksiittijätteen varastointi jätealtaisiin**

Bauksiittijäte voidaan pumpata kuivumaan tekoaltaisiin tai esimerkiksi kuivattuihin järviin, jotka on vuorattu savella. Savi erottaa jätteen maaperästä, mutta kerroksien eheyttä on hankala taata (Cooling, 2006). Menetelmä on helppo eikä lietettä tarvitse sakeuttaa ennen pumppaamista altaisiin.

Altaiden käytössä on kuitenkin huonot puolensa, sillä bauksiittijätteen alhainen kiintoainepitoisuus ja runsas sademäärä rasittavat altaiden seinämiä.

Altaan murtuminen voi aiheuttaa vakavia vahinkoja ympäristölle sekä ihmisille, kuten tapahtui vuonna 2010 Timföldgyárin tehtaalla Unkarissa. Tekoaltaan tukimuuri murtui vapauttaen noin 1 000 000 m<sup>3</sup> bauksiittijätettä. Vapautunut bauksiittijätealto tuhosi läheisiä kyliä ja aiheutti 10 ihmisen kuoleman. Bauksiittijätteen aiheuttamia vaikutuksia tehtaan ympäristöön ja Tonavan ekosysteemiin on vaikea arvioida. (Gelencsér *et al.*, 2011)

Nykyään jätealtaat vuorataan savella tai polymeerikalvolla. Polymeerikalvona voidaan käyttää esimerkiksi polyeteeniä (HDPE), joka kestää hyvin emäksisissä olosuhteissa (Bánvolgyi *et al.*, 2008). Vuorauksen tehokkuutta voidaan lisätä käyttämällä useita kerroksia. Varastoinnin aikana bauksiittijätteen emäksisyyden aiheuttamia ongelmia voidaan vähentää lisäämällä jätealtaisiin merivettä tai happoa (Power *et al.*, 2011).

## **8.2 Bauksiittijätteen laskeminen mereen**

Mereen laskeminen on yksinkertaisin menetelmä bauksiittijätteen varastoimiseksi. Maa-alaa ei tarvitse varata varastoalueille eikä bauksiittijätettä tarvitse käsitellä ennen mereen laskemista. Meriveden ionit neutraloivat bauksiittijätteen, mutta sen sisältämät raskasmetallit sedimentoituvat meren pohjaan vaikuttaen paikallisiin ekosysteemeihin.

International Maritime Organisation (2012) on tutkinut bauksiittijätteen vaikutusta merenpohjaan ja todennut, että bauksiittijäte ei ole vaikuttanut veden laatuun. Alueiden ekosysteemi on kuitenkin järkkynyt ja eliöiden määrä on vähentynyt (International Maritime Organisation, 2012). Bauksiittijätteestä voi mahdollisesti vapautua myrkyllisiä metalleja sekä saostuvat magnesium- ja alumiinikomponentit aiheuttavat turbulentsuutta meren pohjassa (Rai *et al.*, 2012).

Mereen laskemisen vaikutusta ekosysteemeihin on vaikeaa arvioida. Vuonna 1989 tehdyn YK:n päätöksen myötä bauksiittijätteen varastointia vesistöihin tulee pitää viimeisenä vaihtoehtona, kun muita varastointikeinoja ei ole käytettävissä (Power *et al.*, 2011).



### 8.3 Bauksiittijätteen kuivaaminen ja kasaaminen

Bauksiittijäte voidaan kasata kahdella tavalla, joko kuivaamalla ensin mahdollisimman kuivaksi kakuksi ennen varastointia tai levittää bauksiittijättepasta kerroksittain kuivumaan maa-alueelle.

Jotta bauksiittijäte voitaisiin levittää maa-alueelle, tulee se ensin saostaa pastaksi, jonka kiintoainepitoisuus on 48 – 55 %. Muodostuva pasta on tiksotrooppinen, jolloin sitä voidaan pumpata sen segregoitumatta. Bauksiittijäte voidaan levittää varastointialueelle ohuiksi kerroksiksi, jos putken kulma on 2 – 6 astetta horisontaalitasosta. Kerroksen annetaan kuivua ennen toisen kerroksen levittämistä. Kerroksien kuivuttua seos vakautuu ja kiintoainepitoisuus nousee 65 %:iin (Cooling, 2006). Nesteiden dekantoitumisen ja haihtumisen myötä kasan kiintoainepitoisuus nousee 70 %:iin. Nykyään bauksiittijätteen kuivumista tehostetaan imeyttämällä nestettä kasan alta sekä sprinklereitä käytetään estämään kasan pölyntymistä. (Power *et al.*, 2009)

Toisessa menetelmässä ennen varastointia bauksiittijäteliitteestä poistetaan mekaanisesti mahdollisimman paljon nestettä, jolloin saavutetaan yli 65 %:n kiintoainepitoisuus. Korkea kiintoainepitoisuus saavutetaan painesuodatuksen avulla. Painesuodatuksessa käytetään kuuden barin paine-eroa, joka on optimaalinen arvo otettaessa huomioon käyttökustannukset sekä kakun kosteus (Power *et al.*, 2009).

Kuivaamisen jälkeen kakku voidaan siirtää varastointialueelle. Etuina muihin menetelmiin nähden on kuivan materiaalin käyttö, joka vaatii vähemmän maa-alaa. Kuivan materiaalin käyttö vähentää myös mahdollisia ympäristöriskejä. (Power *et al.*, 2011)

## 9 Johtopäätökset

Alumiinin tuotanto sekä kulutus ovat kasvaneet ja bauksiittijätettä muodostuukin vuosittain noin 120 miljoonaa tonnia. Varastoidun bauksiittijätteen määrä tulee ylittämään neljä miljardia tonnia vuonna 2015. Kasvavien jätemäärien ja bauksiittijätteen koostumuksen vuoksi vuoksi keinoja bauksiittijätteen käsittelyn tehostamiseksi ja ympäristöriskien vähentämiseksi on tutkittu laajasti. Bayer-prosessissa muodostuva bauksiittijäte on erittäin emäksistä materiaalia (pH 9 – 13) ja se sisältää lukuisia eri metallioksiedeja, kuten rauta- ja titaanioksiedeja sekä pieniä määriä muita metalleja. Jotta se voitaisiin varastoida ja uudelleenkäyttää turvallisesti, tulee bauksiittijäte käsitellä

mahdollisimman hyvin. Erilaisia bauksiittijätteen neutralointi- ja stabilointimenetelmiä on tutkittu vuosia ja useita toimivia ratkaisuja on ehdotettu. Menetelmien käyttöönottoa rajoittaa kuitenkin taloudellisuus sekä menetelmien käytännöllisyys neutraloitaessa suuria määriä bauksiittijätettä. Bauksiittijätteen koostumuksen vuoksi myös sen sisältämien metallien liukoisuus asettaa haasteita käsittelyprosesseille.

Yleisimmissä neutralointimenetelmissä hyödynnetään merivettä ja/tai hiilidioksidia. Meriveden ja/tai hiilidioksidin käyttö neutralointiprosessissa on halpa ja tehokas vaihtoehto, mutta kestävän kehityksen kannalta menetelmiä voidaan parantaa. Bauksiittijätteen neutralointiin käytettävää merivettä voidaan nanosuodattaa tehostaen neutralointiprosessia, mutta meriveden käsittely vaatii investointeja. Toisaalta investointien kannattavuutta tulisi tutkia lisää, koska nanosuodatetun meriveden käyttö voi pidemmällä ajanjaksolla parantaa neutralointiprosessin tehokkuutta ja vähentää jätevesien määrää, jolloin prosessin aiheuttama ympäristökuormitus vähenee huomattavasti. Menetelmien avulla bauksiittijätteen pH voidaan säätää välille 7 – 9, mutta neutralointiprosessin jälkeen pH voi nousta jopa 10,5:een. Nousu on kuitenkin hyväksyttävissä rajoissa ja menetelmiä voidaan käyttää teollisessa mittakaavassa.

Käytössä olevien menetelmien kehittämisen lisäksi on tutkittu myös uusia mahdollisia menetelmiä bauksiittijätteen neutralointiin. Nämä menetelmät, kuten esimerkiksi bauksiittijätteen biouuttaminen, osoittavat potentiaalia neutralointiprosessissa. Menetelmien toteuttaminen teollisessa mittakaavassa on kuitenkin haasteellista ja toistaiseksi niitä on käytetty kasvustojen palauttamiseen maa-alueille sekä saastuneiden maa-alueiden hoitoon.

Bauksiittijätteen stabilointiin ei ole yksittäistä menetelmää, sillä bauksiittijätteen koostumus vaihtelee paljon. Bauksiittijätteen ominaisuuksien vuoksi sitä voidaan stabiloida lisäämällä siihen kiinteää materiaalia, kuten kalkkia. Bauksiittijätteessä olevat komponentit reagoivat kalkin kanssa muodostaen kovettuvia yhdisteitä. Lisäksi kalkkilisäyksen avulla nostetaan seoksen kiintoainepitoisuutta, jolloin bauksiittijätteseoksesta tulee vakaampi. Bauksiittijätteen koostumuksen vuoksi siihen voidaan lisätä myös lisäaineita parantamaan raskasmetallien immobilisointia. Raskasmetallit voidaan myös konvertoida metallihydroksideiksi, jolloin bauksiittijätteen pH:ta säätämällä voidaan vaikuttaa metallien liukoisuuteen. pH  $10 \pm 1$  on sopiva pH-arvo bauksiittijätteen stabiloinnin kannalta, mutta optimi-pH tulee kuitenkin arvioida tapauskohtaisesti. Tehokkaan stabiloinnin tulisi pyrkiä säilyttämään bauksiittijäte mahdollisimman kiinteänä ja liukenemattomana massana ja bauksiittijätteen koostumuksen vuoksi stabiloinnissa tapahtuvia reaktioita olisi hyvä tutkia lisää, jolloin voitaisiin taata jätteen turvallinen hyötykäyttö tulevaisuudessa.

Neutraloinnin ja stabiloinnin lisäksi bauksiittijätteestä voidaan erottaa monia metalleja, kuten rautaa, titaania sekä harvinaisia metalleja, kuten skandiumia. Bauksiittijäte voi sisältää enintään 60 p-% rautayhdisteitä ja 20 p-% titaaniyhdisteitä, joten se voi olla tulevaisuudessa tärkeä sekundäärinen lähde metalleille metalliesiintymien ehtyessä. Näiden metallien erottaminen bauksiittijätteestä voi myös lisätä käsittelymenetelmien taloudellisuutta. Lisäksi näiden metallien erottaminen vähentää bauksiittijätteen aiheuttamia ympäristöriskejä sekä vähentää varastoidun bauksiittijätteen määrää. Bauksiittijätettä varastoidaan tänä päivänä eniten kuivamenetelmillä, mutta tulevaisuuden kannalta jätteen hyötykäyttö on tärkeä tutkimuskohde varastoidun bauksiittijättemäärän vähentämiseksi. Bauksiittijätettä käytetään esimerkiksi rakennusteollisuuden raaka-aineena, mutta käsittely- ja kuljetuskustannukset vaikeuttavat menetelmien yleistymistä.

Nykyisin käytettävät bauksiittijätteen käsittelymenetelmät ovat toimivia, mutta tulevaisuutta ajatellen menetelmissä löytyy myös kehitettävää. Bauksiittijätteen käsittelyyn kohdistuva mielenkiinto ja ympäristölainsäädännön tiukentuminen todennäköisesti tuo esille uusia vaihtoehtoisia käsittelymenetelmiä sekä keinoja kehittää jo käytössä olevia menetelmiä.

## 10 Kirjallisuus

Alteo, 2015. Alumina refining. [online], saatavilla: <http://alteo-alumina.com/en/alumina-refining>, [viitattu 14.02.2015]

Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Markopoulos, C., 2008. Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure, *Journal of Hazardous Materials*, 157, s. 579-586

Bánvölgyi, G., Huan, T., 2008. De-watering, disposal and utilization of red mud: state of the art and emerging technologies, *The International Committee for the Study of Bauxite Alumina, Aluminium: Newsletter*, 2, s. 14-27.

Bartzas, G., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2010. Carbon dioxide sequestration using bauxite residue slurry: experimental and modeling studies, 10th Conference on Protection and Restoration of the Environment, 5 - 9 heinäkuuta, Corfu, Kreikka

Binnemans, K., Pontikes, Y., Jones, P., van Gerven, T., Blanpain, B., 2013. Recovery of rare earths from industrial waste residues: a concise review, 3rd International Slag Valorisation Symposium - the Transition to sustainable materials management, Leuven, 19-20 maaliskuuta

Bonenfant, D., Kharoune, L., Sauvé, S., Hausler, R., Niquette, P., Mimeault, M., Kharoune, M., 2008. CO<sub>2</sub> Sequestration by aqueous red mud carbonation at ambient pressure and temperature, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, s.7617-7622.

Burke, I., Peacock, C., Lockwood, C., Stewart, D., Mortimer, R., Ward, M., Renforth, P., Gruiz, K., Mayes, W., 2013. Behavior of aluminum, arsenic and vanadium during the neutralization of red mud leachate by HCl, gypsum or seawater, *Environmental Science and Technology*, 47, s. 6527-6535.

Cooling, D.J., 2006. Improving the sustainability of residue management practices - Alcoa World Alumina Australia, Australian Centre for Geomechanics

Couperthwaite, S., Johnstone, D., Mullet, M., Taylor, K., Millar, G., 2014. Minimization of bauxite residue neutralization products using nanofiltered seawater, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53, s. 3787-3794

Deelwal, K., Dharavath, K., Kulshreshtha, M., 2014. Stabilization of red mud by lime, gypsum and investigating its possible use as a geotechnical material in the civil construction, *International Journal of Advances in Engineering and Technology*, Vol 7 nro 4, s. 1238- 1244

Dilmore, R., Lu, P., Allen, D., Soong, Y., Hedges, S., Fu, J., Dobbs, C., Degalbo, A., Zhu, C., 2008. Sequestration of CO<sub>2</sub> in mixtures of bauxite residue and saline wastewater, *Energy and Fuels*, 22, s. 343-353

Ergac, E., Apak, R., 1997. Furnace smelting and extractive metallurgy of red mud: recovery of TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and pig iron, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 70, s. 241 - 246

European Aluminium Association, 2009. Aluminium Production Process. [online], saatavilla: <http://www.alueurope.eu/about-aluminium/production-process/>, [viitattu 17.02.2015]

Gelencsér, A., Kováts, N., Turóczy, B., Rostási, Á., Hoffer, A., Imre, K., Nyirö-Kósa, I., Csákberényi-Malasics, D., Tóth, Á., Czitrovsky, A., Nagy, A., Nagy, S., Ács, A., Kovács, A., Ferincs, Á., Hartyáni, Z., Pósfai, M., 2011. The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust, *Environmental Science and Technology*, 45 (4), s. 1608 - 1615

Ghorbani, A., Fakhariyan, A., 2013. Recovery of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> from bauxite processing waste (red mud) by using combination of different acids, *Journal of Basic and Applied Scientific Research*, 3(1s), s. 187- 191

Habashi, F., 1999. Textbook of hydrometallurgy, 2nd edition. Québec: Métallurgie Extractive Québec, s. 241 - 248

Hamdy., M.K., Williams, F.S., 2001. Bacterial amelioration of bauxite residue waste of alumina plants, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 27, s. 228-233.

Hao, X., Leung, K., Wang, R., Sun, W., Li, Y., 2010. The geomicrobiology of bauxite deposits, *Geoscience Frontiers*, 1, s. 81-89

Hind, A., Bhargava, S., Grocott, S., 1999. The surface chemistry of bayer process solids: a review, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, s. 359-374

Johnston, M., Clark, M.W., McMahon, P., Ward, N., 2010. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization, *Journal of Hazardous Materials*, 182, s. 710-715.

- Johnstone, D., Couperthwaite, S., Mullett, M., Millar, G., 2013. Improvements to bauxite residue neutralisation efficiency through the use of alternative feed sources, In Chemeca 2013: Challenging Tomorrow, Engineers Australia, Brisbane Convention & Exhibition Centre, Queensland, s. 107-113
- Khaitan, S., Dzombak, D., Lowry, G., 2009. Mechanisms of neutralization of bauxite residue by carbon dioxide, *Journal of Environmental Engineering*, 135, s. 433- 438
- Kirwan, L., Hartshorn, A., McMonagle, J., Fleming, L., Funnel, D., 2013. Chemistry of bauxite residue neutralisation and aspects to implementation, *International Journal of Mineral Processing*, 119, s. 40-50.
- Lehuox, A., Lockwood, C., Mayes, W., Stewart, D., Mortimer, R., Gruiz, K., Burke, I., 2013. Gypsum addition to soils contaminated by red mud: Implications for aluminium, arsenic, molybdenum and vanadium solubility, *Environmental Geochemistry and Health*, 35 (5), s.643 - 656
- Liu, Y., Zhao, B., Tang, Y., Wan, P., Chen, Y., Lv, Z., 2014. Recycling of iron from red mud by magnetic separation after co-roasting with pyrite, *Thermochimica Acta*, 588, s. 11 - 15
- Liu, Y., Naidu, R., 2014. Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals, *Waste Management*, 34, s. 2662 - 2673
- Liu, W., Yang, J., Xiao, B., 2009. Review on treatment and utilization of bauxite residues in China, *International Journal of Mineral Processing*, 93, s. 220- 231
- Lutpi, N., Munro, L., Zhu, J., 2009. Red mud as sorbent for SO<sub>2</sub> gas cleaning, 2nd CUTSE International Conference.
- Myers, J.C., 1995. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Minerals Recovery and Processing*, a Wiley-interscience Publication, Canada.
- Oceanplasma, 2015. Chemistry of Seawater. [online], saatavilla: <http://oceanplasma.org/documents/chemistry.html>, [viitattu 16.02.2015]
- Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Parissakis, G., 1995. Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange / solvent extraction method, *Analytica Chimica Acta*, 315, s. 231 - 237

- Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., Ochsenkühn, K.M., Parissakis, G., 1996. Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching, *Analytica Chimica Acta*, 319, s. 249 - 254
- Palmer, S., Smith, M., Frost, R., 2012. Implication of calcium hydroxide in the seawater neutralisation of bauxite refinery liquors, 9th International Alumina Quality Workshop, Perth, 18-22 maaliskuuta
- Paria, S., Yuet, P., 2006. Solidification/stabilization of organic and inorganic contaminants using Portland cement: a literature review, *Environmental Reviews*, vol 14, s. 217- 255
- Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N., 2013. Bauxite residue in cement and cementitious applications: Current status and possible way forward, *Resources, Conservation and Recycling*, 73, s. 53-63
- Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., 2009. Review of current bauxite residue management, disposal and storage: practises, engineering and science. DMR-3608, CSIRO Minerals, Asia-Pasific Partnership, s. 1-52
- Power, G., Grafe, M., Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices, *Hydrometallurgy*, 108, s. 33-45.
- Qu, Y., Lian, B., Mo, B., Liu, C., 2013. Bioleaching of heavy metals from red mud using *Aspergillus niger*, *Hydrometallurgy*, 136, s.71-77.
- Rai, S., Wasewar, K.L., Mukhopadhyay, J., Yoo, C.K., Uslu, H., 2012. Neutralization and utilization of red mud for its better waste management, *Archives of Environmental Science*, 6, s. 13-33
- Rai, S., Wasewar, K., Lataye, D., Mishra, R., Puttewar, S., Chaddha, M., Mahindiran, P., Mukhopadhyay, J., 2012. Neutralization of red mud with pickling waste liquor using Taguchi's design of experimental methodology, *Waste Management and Research*, 30 (9), s. 922 - 930
- Rai, S., Wasewar, K.L., Lataye, D.H., Mukhopadhyay, J., Yoo, C.K., 2013. Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology, *International Journal of Environmental Science and Tenchnology* , 10, s. 305-314
- Renforth, P., Mayes, W.M., Jarvis, A.P., Burke, I.T., Manning, D.A.C., Gruiz, K., 2012. Contaminant mobility and carbon sequestration downstream of the Ajka (Hungary) red mud spill: The effects of gypsum dosing, *Science of the Total Environment*, 421-422, s. 253-259

Sahu, R., Patel, R., Ray, B., 2010. Neutralization of red mud using CO<sub>2</sub> sequestration cycle, *Journal of Hazardous Materials*, 179, s. 28 -34.

Satyanarayana, P.V.V, Naidu, G., Adishesu, S., Hanumanth Rao, CH.V., 2012. Characterization of lime stabilized red mud mix for feasibility in road construction, *International Journal of Engineering Research and Development*, Vol 3 nro 7, s. 20 - 26

Schwarz, M., Lalík, V., 2012. Possibilities of exploitation of bauxite residue from alumina production, *Recent Researches in Metallurgical Engineering - From Extraction to Forming*, InTech

Singh, M., Upadhyay, S.N., Prasad, P.M., 1996. Preparation of special cements from red mud, *Waste Management*, vol 16, nro 8, s.665-670

Smirnov, D.I., Molchanova, T.V., 1997. The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the red mud of alumina production, *Hydrometallurgy*, 45, s. 249-259

Smith, H., Parkinson, G., Hart, R., 2005. In situ absorption of molybdate and vanadate during precipitation of hydrotalcite from sodium aluminate solutions, *Journal of Crystal Growth*, 275, s. 1665 - 1671

Sutar, H., Mishra, S., Sahoo, S., Prasad, A., Maharana, H., 2014. Progress of red mud utilization: an overview, *American Chemical Science Journal*, 4 (3), s. 255- 279.

Tabereaux, A., Peterson, R., 2014. Aluminum Production, *Treatise on Process Metallurgy*, vol 3, kpl 2.5

Taylor, K., Mullett, M., Fergusson, L., Adamson, H., Wehrli, J., 2011. Application of nanofiltration technology to improve sea water neutralization of bayer process residue, *The Mineral, Metals and Materials Society's 140th Annual Meeting and Exhibition (TMS 2011)*, San Diego, CA, 27 helmikuuta - 3 maaliskuuta.

The International Aluminium Institute, 2012. Refining Process. [online], saatavilla: <http://bauxite.world-aluminium.org/refining/process.html>, [viitattu 13.02.2015]

The International Aluminium Institute, 2013. Bauxite Residue Management. [online], saatavilla: [http://www.aluerope.eu/wp-content/uploads/2011/08/bauxite-residue-management-best-practice\\_may-2013.pdf/](http://www.aluerope.eu/wp-content/uploads/2011/08/bauxite-residue-management-best-practice_may-2013.pdf/), [viitattu 06.03.2015]



The International Aluminium Institute, 2015. Current IAI statistics. [online], saatavilla: <http://www.world-aluminium.org/statistics/>, [viitattu 15.02.2015]

The Aluminum Association, 2015. History of Aluminum. [online], saatavilla: <http://www.aluminum.org/aluminum-advantage/history-aluminum>, [viitattu 12.02.2015]

U.S. Environmental Protection Agency (EPA), Office of Solid Waste, 1994. Technical Resource Document, Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals; Iron, volume 3

USGS (United States Geological Survey), 2015. Mineral Commodity Summaries: Bauxite and Alumina. [online], saatavilla: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2015-bauxi.pdf>, [viitattu 01.03.2015]

Vogt, C., 2012. International Assessment of Marine and Riverine Disposal of Mine Tailings, 34th Meeting of the London Convention and the 7th Meeting of the London Protocol, Lontoo, 1 Marraskuuta

Wang, X., Zhang, Y., Lv, F., An, Q., Lu, R., Hu, P., Jiang, S., 2015. Removal of alkali in the red mud by SO<sub>2</sub> and simulated flue gas under mild conditions, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, vol. 34, nro 1.

Wu, H., Ting, Y., 2006. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash - chemical leaching and fungal bioleaching, *Enzyme and Microbial Technology*, 38, s. 839 - 847.

Yadav, V., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S.S., Singh, M., Raju, C.B., 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud, *Journal of Hazardous Materials*, 176, s. 1044-1050.

Zhu, X., Li, W., Guan, X., 2015. An active dealcalization of red mud with roasting and water leaching, *Journal of Hazardous Materials*, 286, s. 85-91.