



Via PEC

Spett.le

**Ministero dell'Ambiente e della Tutela
del Territorio e del Mare**
Direzione generale per le valutazioni e le
autorizzazioni ambientali (DVA)

e p.c.

Commissione Istruttoria IPPC

ISPRA

FPo - Rosignano, 23 ottobre 2017

Oggetto: PIC ID 127/1096: risposta alla richiesta come da punto d)

**Riferim.: PIC prot.n. CIPPC-495 del 07/04/2017(prot. DVA n. 8456 del
07/04/2017)**

La Scrivente, in data 29 settembre 2016, ha presentato richiesta di modifica non sostanziale tra cui per l'aumento del valore limite di emissione di NOx nei camini emissivi dei "lavator colonna" dell'Unità Produttiva Sodiera e Cloruro di calcio (1A/L4, 1A/L5, 1A/ L6 e 1A/L7), la quale istanza ha aperto un procedimento (ID127/1096) di riesame dell'autorizzazione, conclusosi, per tale aspetto, nell'aumento del valore limite da 350 a 450 mg/Nm³ (come sotto riportato nel PIC):

2) *l'aumento da 350 mg/Nm³ a 450 mg/Nm³ dei valori limite di emissione di NOx dei camini dei 'lavatori colonna' 1A/L4, 1A/L5, 1A/ L6 e 1A/L7', dell'Unità Produttiva Sodiera e Cloruro di Calcio dello stabilimento della Solvay Chimica Italia S.p.A. di Rosignano Marittimo (LI).*

All'interno del PIC è stata inserita la seguente prescrizione:

d. il Gestore, entro tre mesi dalla notifica del presente Parere Istruttorio, relativamente al punto 2), debba trasmettere all' Autorità di Controllo una relazione, integrativa e di conferma, di quanto dichiarato in sede istruttoria, contenente in particolare la dettagliata descrizione dei meccanismi di reazione che intervengono nelle variazioni di quantità e qualità delle materie prime utilizzate nei forni a calce (coke, antracite, calcare) e che danno origine ad un surplus di NOx nei gas di scarico.

In risposta a quanto richiesto, il Gestore allega la relazione tecnica di dettaglio.

Cordiali saluti.

Il Referente A.I.A.
(POSAR dr. Francesco)



Allegati: *c.s.d.*

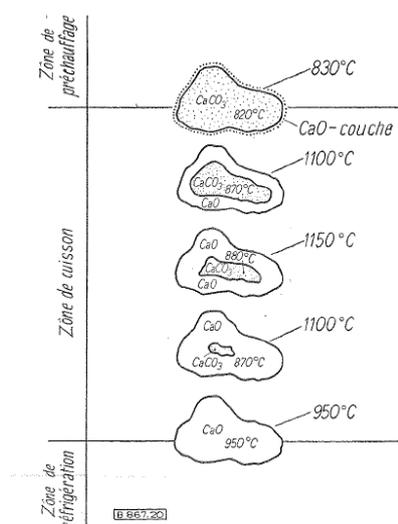
CONCENTRAZIONE NOx gas Forni a Calce

Premessa

Il presente documento ha lo scopo di rispondere al punto 5.d Parere Istruttorio Conclusivo (Procedimento istruttorio ID1096) fornendo una ulteriore descrizione tecnica al fine di esplicitare le ragioni per cui la concentrazione degli NO_x varia in funzione delle materie prime utilizzate (calcare e carbone).

Forni a Calce

La decarbonatazione del CaCO₃ contenuto nel calcare è un processo endotermico il cui calore di reazione è di 3180 MJ/t CaO. La pressione parziale dell'anidride carbonica (da ora CO₂) in equilibrio con il CaCO₃ è di un bar a 900°C circa. Di conseguenza, per decarbonatare fino al centro la pietra di calcare occorre una temperatura superiore a 900°C nella zona di decarbonatazione di un forno secondo la figura semplificata di cui sotto:



Per il processo di decarbonatazione si utilizzano appunto i forni a calce.

I suddetti sono utilizzati in diverse tipologie di produzioni:

- calce
- cemento
- zucchero
- carbonato di sodio

Generalmente i forni a calce sono progettati per avere una qualità della calce elevata, mentre il tenore della CO₂ nei gas risulta essere un aspetto secondario.

Nel caso della produzione di carbonato di sodio con il processo Solvay, invece, i forni a calce sono progettati per avere un gas ad alto tenore in CO₂, mentre la calce risulta essere un sottoprodotto e come tale la sua reattività e il suo tenore in CaCO₃, entro certi limiti, non coprono un ruolo di primaria importanza.

L'uso diretto in Sodiera di gas a basso tenore in CO₂ conduce ad una degradazione delle condizioni di marcia delle colonne di precipitazione del bicarbonato grezzo in termini di:

- diminuzione della temperatura di reazione nelle colonne;
- riduzione del diametro medio dei grani del bicarbonato grezzo e difficoltà di filtrazione e di lavaggio dello stesso;
- aumento delle spese di compressione del gas dei forni;
- aumento della portata di inerti (N₂ e O₂) con problemi di assorbimento di CO₂ e NH₃ nelle colonne di precipitazione;
- riduzione del rendimento delle colonne con aumenti delle perdite di NaCl e del consumo di vapore nel settore distillazione.

Per quanto detto sopra, risulta evidente che tutti i forni a calce utilizzati nelle Sodiere del Gruppo Solvay sono del tipo "mixed feed shaft kiln (MFSK)" (vedi figura 1).

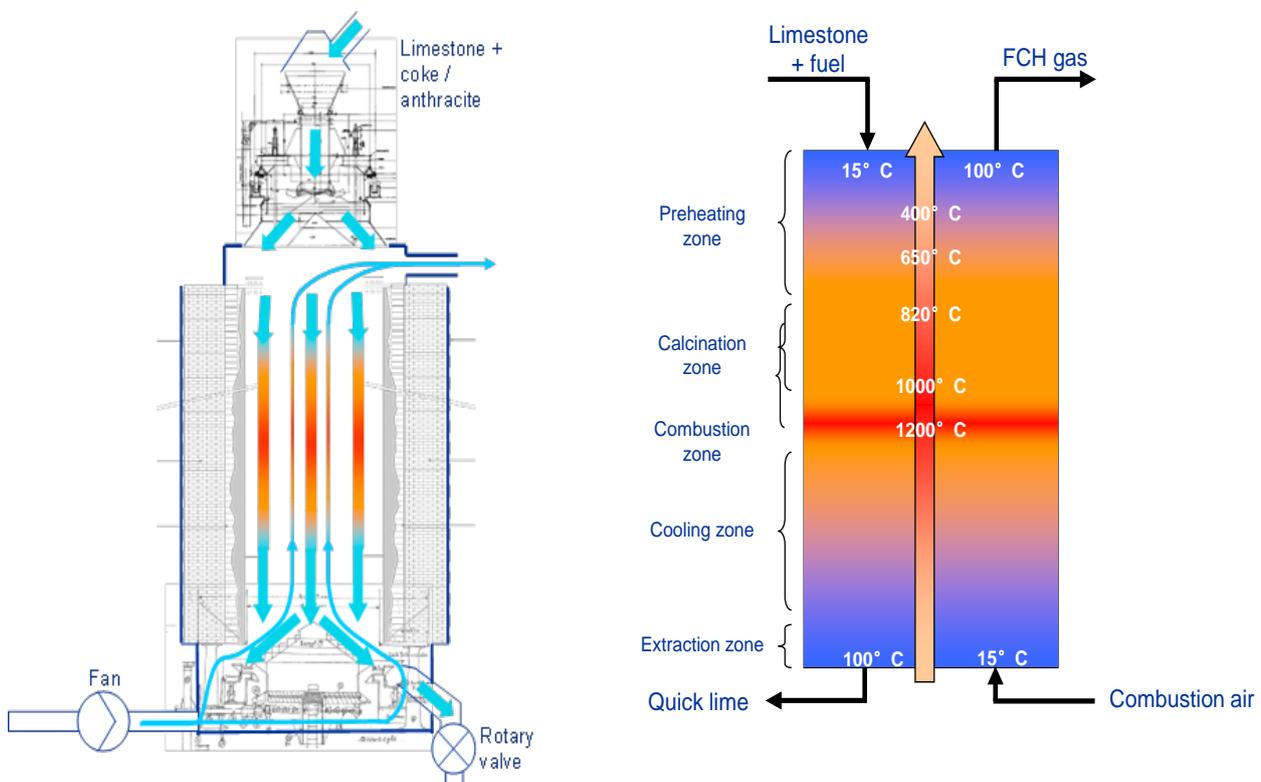


Figura 1: Schema di forno a calce MFSK (processo Solvay)

I MFSK hanno una struttura di cilindro cavo verticale (o rettangolare) con lining di refrattari. Per dar luogo alla reazione si utilizza del calcare con un range di pezzatura variabile tra 30-200 mm e coke/antracite con una pezzatura che è circa la metà del calcare e che quindi discende nel forno insieme al calcare piuttosto che passare attraverso gli interstizi lasciati dalle pietre di calcare. Il calcare e il coke/antracite sono miscelati e caricati nel forno in modo da limitare la segregazione. La cottura del calcare e la combustione del coke/antracite si fanno in controcorrente: essi discendono nel forno mentre i gas e l'aria salgono.

In un forno di questo tipo si lavora volontariamente in difetto di combustibile, al fine di cercare l'equilibrio tra le capacità calorifiche del calcare totale infornato e i gas uscenti.

È una tipologia di forno che richiede l'osservazione attenta di alcuni punti, tra cui:

- miscelazione spinta tra calcare e carbone
- mantenimento del livello del letto all'interno del forno

- distribuzione omogenea della miscela su tutta la sezione del forno

I MFSK hanno i seguenti vantaggi:

- alto contenuto in CO₂ (40% vol) nei gas in uscita (basso eccesso di aria);
- bassi consumi energetici specifici (circa 980 kcal/kg CaO);
- semplice operatività;
- costi di costruzione e manutenzione relativamente bassi; il refrattario in generale non è soggetto a shock termici elevati e questo permette di avere le durate delle campagne molto lunghe (normalmente >20 anni).

I più importanti svantaggi sono:

- poca flessibilità nella scelta del combustibile (coke o antracite)
- alto tenore di CO (1-3% vol) nei gas in uscita
- bassa reattività nel cambio parametri (alta inerzia)

È evidente come questa tipologia di forni sia la più indicata per il processo di produzione del carbonato di sodio. Per questo motivo tutte le Sodiere del gruppo Solvay sono equipaggiate con forni MFSK.

Concentrazione NO_x nei forni MFSK

Il Gestore ha provato a fare una ricerca bibliografica sui meccanismi di reazione che intervengono nelle variazioni di quantità e qualità delle materie prime utilizzate nei forni a calce e che possono influenzare la formazione di NO_x nei gas di scarico. Purtroppo, anche nella Biblioteca della Direzione Tecnica Centrale Solvay di Bruxelles, non è stato trovato alcun documento che spieghi in maniera esplicita come la concentrazione di NO_x nei gas in uscita dai Forni in oggetto (Solvay) vari al variare della tipologia delle materie prime introdotte e ancor più la descrizione dei meccanismi di reazione.

Il Gestore comunque, per spiegare quanto richiesto, ha cercato di realizzare un'analogia tra i forni MFSK (Solvay) con quanto riportato in bibliografia sulla formazione degli ossidi di azoto nei forni di tipo più comune.

Tutti i documenti di letteratura analizzati relativamente ai meccanismi di formazione degli NO_x nella combustione nei forni, riportano le stesse conclusioni. Alla temperatura di fiamma, durante la combustione in forni, tutti gli NO_x generati si presentano sotto forma di NO, quest'ultimo formato secondo tre meccanismi.

1. "Thermal NO_x" risultanti dalla dissociazione ad alta temperatura e successiva reazione degli elementi azoto e ossigeno dell'aria durante la combustione. Thermal NO_x si formano all'interno della fiamma.
2. "Prompt NO_x" derivanti da una reazione dei radicali liberi in una zona della fiamma ricca in combustibile.
3. "Fuel NO_x" derivanti dall'ossidazione dei composti azotati presenti nella massa liquida o solida del combustibile o come componenti separati nel combustibile gas.

Per tutti i combustibili, il "Thermal NO_x" è il più importante fattore nella determinazione della concentrazione degli NO_x. La velocità di formazione è direttamente proporzionale all'esponenziale della temperatura e alla radice quadrata della concentrazione di ossigeno. La formazione di "Thermal NO_x" può essere controllata riducendo:

- la concentrazione di ossigeno nel forno;
- la temperatura della zona di combustione;
- il tempo di residenza del combustibile nelle zone di alta temperatura.

Per le caldaie a carbone i metodi pratici includono:

- aumentare le dimensioni della zona di combustione per un dato input termico;
- ridurre la velocità di combustione e conseguentemente il picco di temperatura

Nei forni MFSK questi metodi sono di difficile realizzazione pratica in quanto, benchè la conduzione sia molto semplice, non garantiscono una grande flessibilità e il loro andamento è molto legato alla tipologia di materia prima utilizzata sia in termini di calcare che soprattutto di carbone.

Influenza della tipologia di calcare

Per garantire la maggiore efficienza di cottura del calcare è necessario condurre i forni con il massimo di stabilità, come avviene per tanti processi chimici. Numerosi parametri, però, possono alterare la buona marcia e il rendimento dei forni.

Una cattiva cottura della “pietra” si traduce in una produzione di latte di calce di peggiore qualità, con presenza di CaCO_3 (solido non reagito) che ha un impatto negativo nel settore Distillazione.

La causa principale di questo fenomeno di “crisi” è attribuibile in parte ad una qualità del calcare non ottimale. In effetti oltre alla composizione chimica (contenuto in CaCO_3), la buona qualità di un calcare è misurata in base alla sua resistenza meccanica durante la fase di cottura. Infatti, un calcare con forte tendenza alla decrepitazione (processo di calcinazione di un sale fino a che esso non crepi più, ovvero finché non smetta di scintillare dentro un fuoco) durante la cottura comporta una formazione di notevoli fini e ad un aumento delle perdite di carico nei confronti dell’aria comburente. Questa tendenza è strettamente legata alla struttura cristallina del calcare. Tutto questo è stato confermato anche dallo studio effettuato nel 2010 dal “Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università degli studi di Pisa”; i cui risultati delle indagini hanno permesso di definire:

- la caratterizzazione geologico-strutturale della cava di San Carlo
- la caratterizzazione microstrutturale del calcare
- la relazione tra microstrutture del calcare e la qualità del materiale.

Per caratterizzare la tendenza alla decrepitazione di un calcare, o “farinosità”, la cava di San Carlo usa un test di cottura (test di Smidth), il cui risultato permette di qualificare, classificando per setacciatura il prodotto calcinato, il materiale corrispondente in:

- calcare di buona qualità (definito col colore azzurro),
- calcare di qualità intermedia (definito colore giallo),
- calcare di mediocre qualità (definito colore rosso).

Lo stabilimento di Rosignano si approvvigiona dalla cava di San Carlo con una miscela di queste qualità di calcare, per permettere una coltivazione sostenibile del giacimento. L’esperienza della sodiera dimostra che la proporzione di calcare così detto “rosso” non deve superare il 10-15%, e la

proporzione totale di calcare farinoso (cioè il totale “giallo” più “rosso”) non deve superare il 40-50% per poter mantenere un buon funzionamento dei forni.

Come detto sopra, non è possibile garantire un approvvigionamento di solo calcare “azzurro” in quanto la coltivazione della cava di San Carlo non potrebbe essere sostenibile nel lungo periodo.

Il Gestore per ridurre i fenomeni detti appunto “crisi dei forni” ha deciso quindi di integrare in maniera costante la miscela standard di San Carlo (normalmente costituita con 60-70% “azzurro”, 30-40% “giallo”, 10% “rosso”) con una certa quantità di microcristallino pari circa al 25-30% della quantità totale alimentata ai forni a calce.

Per far questo il Gestore si è organizzato da qualche anno approvvigionandosi da altra cava, che presenta un calcare con una struttura microcristallina di qualità superiore a quella del calcare “azzurro” disponibile;

Di seguito, a titolo di esempio, si riporta l’andamento mensile della percentuale di calcare microcristallino complementare alla miscela standard di San Carlo mantenuta durante il periodo tra maggio 2013 e settembre 2017 (Figura 2). In generale la percentuale di microcristallino varia tra il 20-25% del totale caricato fresco.

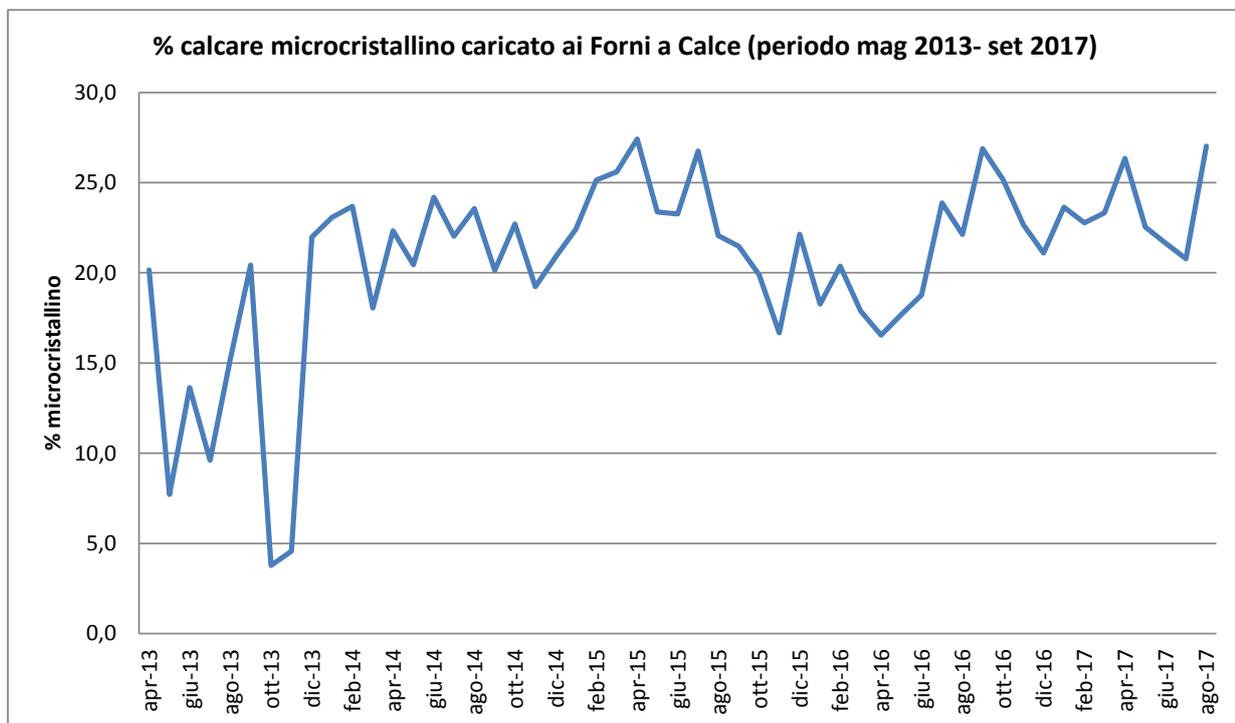


Figura 2: Andamento della percentuale di calcare microcristallino complementare alla miscela standard di San Carlo

Di seguito, per dare ulteriore evidenza dell’effetto positivo del calcare microcristallino utilizzato nei forni a calce di Rosignano, si riporta (Figura 3) il grafico dell’andamento della pressione media giornaliera nel “basso forni a calce” da gennaio 2012 a settembre 2017.

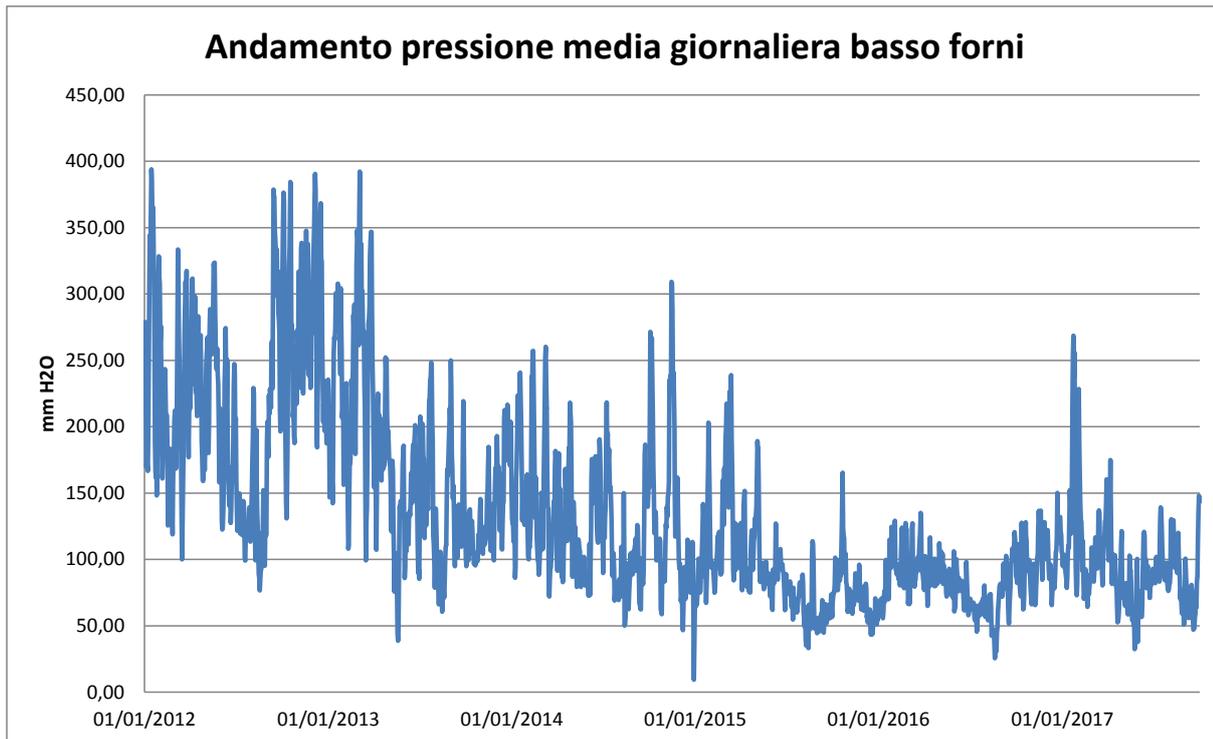


Figura 3: Andamento della pressione media giornaliera dei forni a calce di Rosignano

Come è possibile notare, la pressione basso Forni a Calce si è ridotta moltissimo grazie all'utilizzo costante di microcristallino. Questo deriva dalla minore presenza di fini di calcare, che si creerebbero dalla decrepitazione del calcare. Tutto questo ha garantito una migliore conduzione dei forni a calce con una regolare fluidodinamica del flusso di aria e gas al suo interno. Il risultato è una migliore gestione delle temperature del CaO grezzo in uscita dal fondo dei forni e dei gas (ricchi di CO₂) in uscita dalla cima degli stessi, con il risultato di avere una zona di fuoco (combustion zone in Figura 1) più centrata e di ridotte dimensioni. Poiché il carico termico fornito al forno a calce (quantità di combustibile) è praticamente lo stesso, questo porta ad avere delle temperature nella zona di fuoco molto più alte rispetto alla situazione in cui la zona di combustione sia molto più dilatata.

L'esperienza storica (vedi Figura 4) ci ha mostrato che con una migliore gestione dei forni ottenuta con l'utilizzo del calcare microcristallino la zona di combustione è sicuramente più centrata e ridotta. Questo è desunto dalle temperature di fondo forno e di testa, non avendo per design delle temperature intermedie. Anche nella Figura 4 si vede come dal 2013 con l'utilizzo costante di microcristallino la temperatura uscita FCH è scesa in maniera sensibile e corrispondentemente gli NO_x sono aumentati. Tutto questo è coerente con quanto riportato in letteratura in cui la velocità di formazione degli NO_x è direttamente proporzionale all'esponenziale della temperatura.

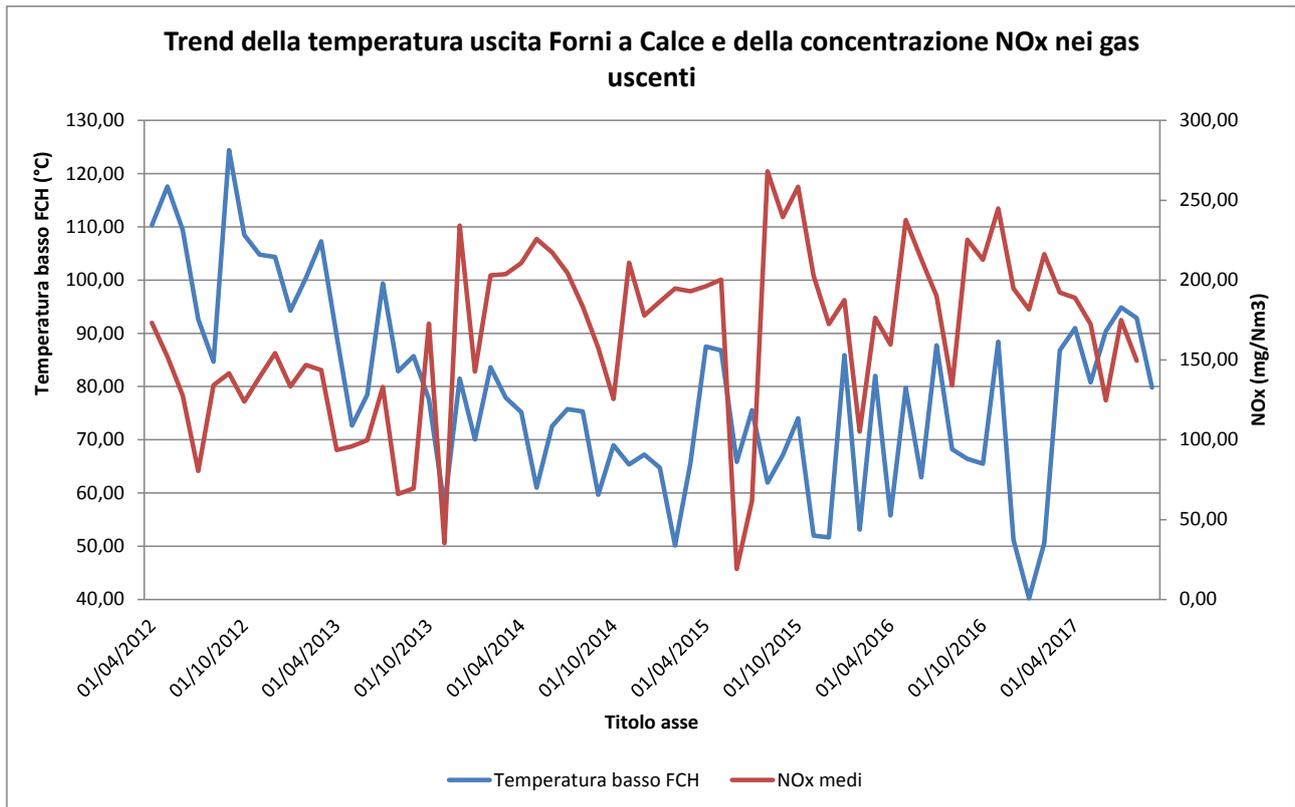


Figura 4: Andamento della temperatura basso forni a calce e della concentrazione media mensile grezza degli NOx

Influenza della tipologia di carbone

La Sodiera di Rosignano (come tutte le altre Sodiere) utilizza due tipologie differenti di carbone per permettere la calcinazione del calcare ed ottenere un gas ricco di CO₂: il coke e l'antracite. La scelta di modificare le relative percentuali si basa su ragioni economiche e logistiche.

Storicamente la Sodiera di Rosignano ha sempre mantenuto una percentuale equamente ripartita tra coke e antracite alimentando al 100% con coke la prima batteria e al 100% con antracite la seconda batteria.

Da ottobre 2013 a marzo 2017 viste le condizioni favorevoli sia in termini di costo che di disponibilità Solvay ha deciso di alimentare i suoi forni solo con coke annullando completamente l'antracite. Dalla Figura 4 si nota come proprio in questo periodo le temperature in uscita dai forni erano molto più basse. Negli ultimi mesi (a partire da aprile 2017), a parità di percentuale di microcristallino alimentato, Solvay ha nuovamente iniziato ad alimentare i propri forni con antracite. In effetti sempre in Figura 4 si nota come le temperatura in uscita dei forni siano tornate ad aumentare e corrispondentemente gli NO_x a diminuire.

Il Gestore per spiegare questo evidente fenomeno ha analizzato uno studio (Documento "MEMO CER 2012/710" del 09/10/2012, autore: J. Kabbabe) realizzato (in ottobre 2012) dal Centro di Ricerca Centrale della Soda Ash che aveva lo scopo di caratterizzare eventuali carboni alternativi per forni MFSK:

- coke
- antracite

- bricchette di antracite
- fini di coke compressi
- fini agglomerati con un legante
-

Con questo documento il Gestore illustrerà i risultati ottenuti in particolare per il coke e l'antracite e dimostrerà come il diverso comportamento dei due carboni possa influenzare la zona di fuoco all'interno dei forni e quindi la concentrazione di NO_x.

Per caratterizzare i due carboni sono state utilizzate diverse tipologie di test di riferimento:

1. Test di decrepitazione e "Shatter Test".

Con decrepitazione si intende il processo di calcinazione di un sale fino a che esso non crepiti più (ovvero finché non smetta di scintillare dentro un fuoco). Lo "Shatter Test" classico si realizza a partire da un cubo di 3 cm di calcare che è sottoposto ad una calcinazione in un forno a muffola ed è appunto anche chiamato test di decrepitazione. Successivamente questo cubo subisce un test di durezza in un cilindro metallico ruotante. Nel caso dei combustibili solidi lo Shatter Test senza decrepitazione è stato utilizzato per simulare l'effetto del trasporto e del caricamento (test di durezza senza la decrepitazione precedente) con lo scopo di determinare la frazione di particelle generate inferiori a 5 mm. Tale test ha avuto lo scopo di determinare la durezza e fragilità dei diversi combustibili.

2. Test di carico statico a caldo.

Questo test non standard è stato utile per determinare la temperatura di rottura o di cedimento di un campione di carbone. Consiste in:

- piazzare un peso statico (tra 4 e 5 volte la massa del campione di carbone) su un pezzo di carbone all'interno di un forno a muffola;
- aumentare la temperatura del forno a step di 50 °C
- osservare visivamente l'aspetto fisico del campione per identificare (all'incirca) la temperatura di rottura sotto carico

Tale test ha avuto lo scopo di determinare la tenuta meccanica durante il riscaldamento. Nello studio realizzato dal Centro di Ricerca Centrale della Soda Ash, è stato definito, al nostro interno, un test di riferimento che ci ha permesso di simulare le condizioni le più sfavorevoli subite da un pezzo di combustibile durante il trasporto, il caricamento e soprattutto nel passaggio all'interno del forno a calce. Il test, appunto, parte con un Shatter test a temperatura ambiente (senza il test di decrepitazione precedente) per simulare l'effetto del trasporto e del caricamento nel forno, in seguito il combustibile che esce dallo Shatter Test è stato introdotto in un forno a muffola dove ha subito un profilo di temperatura e di carico preciso (inserendo un peso noto sul pezzo di carbone stesso), che simula il suo percorso all'interno del forno a calce. Tale test ha lo scopo di determinare la velocità di consumo del combustibile nel forno e la sua profondità di schiacciamento.

Di seguito si riportano i risultati dei test.

1. Test di decrepitazione

- Il coke è già bruciato completamente con il primo shock termico a 1000 °C durante 90 min, lasciando una quantità di incombusti di 9,5% in massa.
- L'antracite conserva la sua struttura fisica dopo 3 cicli (totale 210 min a 1000 °C) e lascia un cuore incombusto di circa 28% (cuore d'antracite + ceneri) in massa

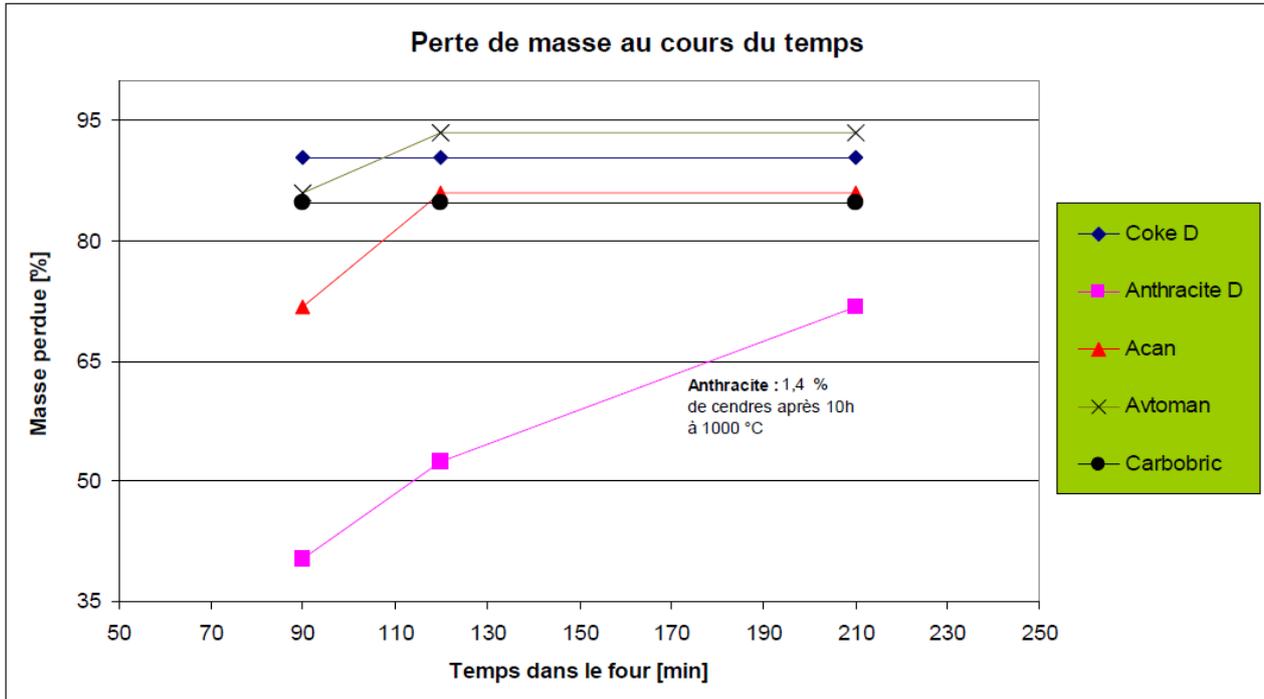


Figura 5: Perdita di massa dopo introduzione nel forno a muffola (test di decrepitazione)

Si vede chiaramente come l'antracite rispetto al coke presenta una maggiore resistenza alla decrepitazione a 1000 °C (temperatura tipica dei forni a calce MFSK).

2. Shatter test

Le prove sono state realizzate su carboni che hanno subito 3 cicli termici (test di decrepitazione) fino ad una temperatura stabilita.

Le prove sono state realizzate a differenti temperature di shock (300, 500 e 1000 °C). I risultati ottenuti in corrispondenza dello Shatter test dopo gli shock termici sono riportati in Figura 6 (chocs).

Echantillon	Observation	Pourcentage massique de particules < 5 mm		
		Chocs à 1000 °C	Chocs à 500 °C	Chocs à 300 °C
Coke D	Coke de fonderie	Pas réalisable	5,0	3,2
Anthracite D		25,3	37,5	21,4

Figura 6: Determinazione della percentuale massica di particelle < 5 mm dopo decrepitazione e Shatter test

Alla temperatura di 1000 °C, il solo combustibile sufficientemente resistente per subire uno Shatter test è l'antracite. La velocità di combustione dell'antracite è molto inferiore al coke e a questo stadio, il resto del coke si trova sotto forma di ceneri.

3. Risultati dei test di carico statico a caldo e di profilo di temperatura e carico
- Questi due test hanno permesso di valutare la temperatura alla quale un pezzo di carbone rischia di collassare sotto l'azione di carico nel forno.
- I test di carico statico con aumento della temperatura fino alla rottura del campione hanno mostrato che il coke collassa a una temperatura prossima a 800°C, mentre l'antracite resta solida anche a 1100 °C.
- Questi risultati sono coerenti con quelli ottenuti dai test di decrepitazione.
- A tal proposito è stato simulato il funzionamento di un Forno a Calce ricreando tre profili di temperatura con valore massimo di 1100 °C (limite di resistenza dei refrattari dei forni disponibili in laboratorio). Inoltre è stata calcolata la pressione a cui il pezzo di carbone dovrebbe sottostare all'interno del forno a calce considerando una densità "apparente" della miscela di carica di 1200 kg/m³. La pressione varia tra 12 e 350 kPa circa.

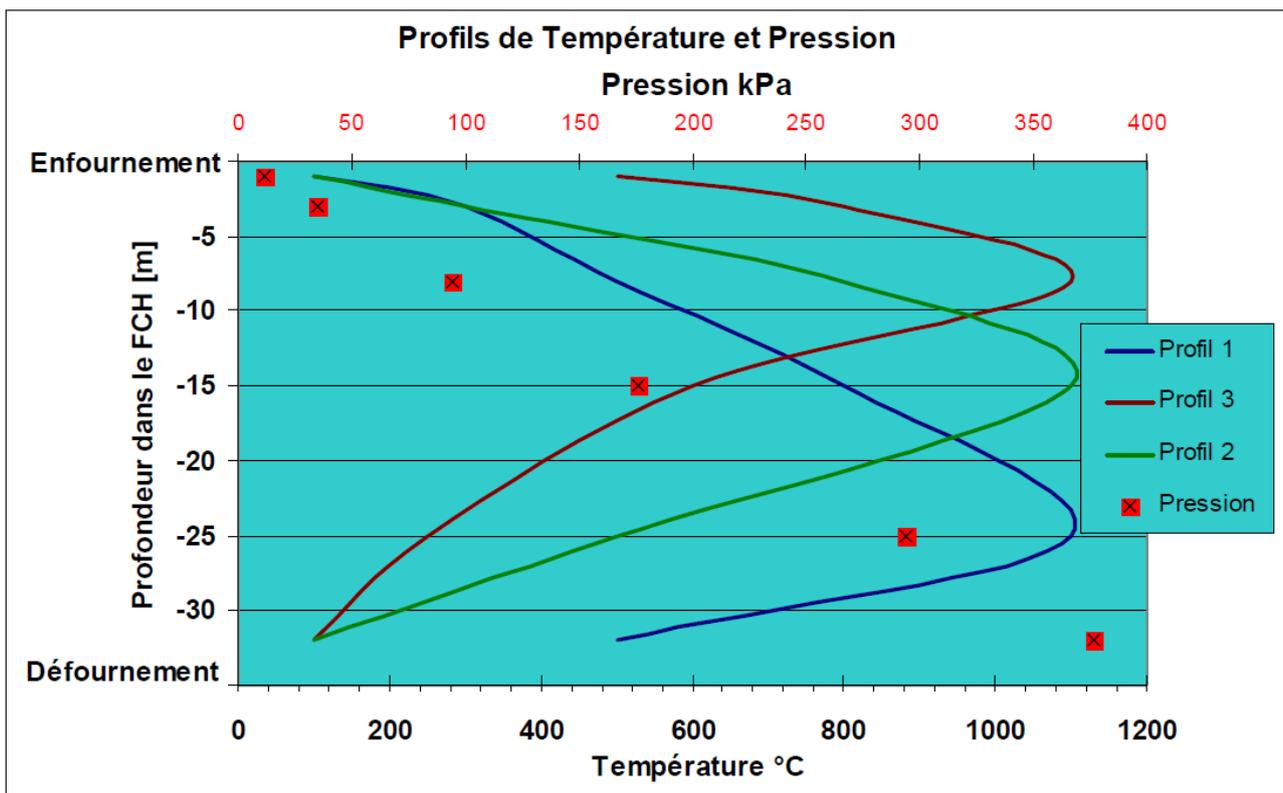


Figura 7: Grafico ricostruzione dei profili di temperatura e di pressione all'interno di un Forno a calce

Profondeur	Pression à la profondeur donnée	Durée de maintien du palier	Profil 1	Profil 2	Profil 3
m	kPa	min	°C	°C	°C
-1	12	60	100	100	500
-3	35	60	300	300	800
-8	94	60	500	800	1100
-15	177	60	800	1100	600
-25	294	60	1100	500	250
-32	377	60	500	100	100

Figura 8: Ricostruzione dei profili di temperatura e di pressione all'interno di un Forno a calce

Per simulare la discesa del carbone nel Forno a Calce, un carico crescente è stato applicato al carbone stesso attraverso l'utilizzo di opportuni pesi metallici (vedere in Figura 9 le foto e i risultati dei test con i diversi profili di temperatura e di carico)

Profil 1						
Echantillon	Profondeur équivalente m	Pression supportée par l'échantillon kPa	Température °C	Perte de masse g/kg	Photo avant départ de chauffage	Photo après l'effondrement
Coke D	-1	11,8	100	13,82		
	-3	35,3	300	13,82		
	-8	94,2	500	49,45		
	-15	176,6	800	261,82		
	-25	294,3	1100	709,09		
	-32	376,7	500	Non mesurable		
Anthracite D	-1	11,8	100	11,97		
	-3	35,3	300	55,44		
	-8	94,2	500	70,28		
	-15	176,6	800	264,71		
	-25	294,3	1100	564,81		
	-32	376,7	500	628,84		
Profil 2						
Echantillon	Profondeur équivalente m	Pression supportée par l'échantillon kPa	Température °C	Perte de masse g/kg	Photo avant départ de chauffage	Photo après l'effondrement
Coke D	-1	11,8	100	7,81		
	-3	35,3	300	17,68		
	-8	94,2	800	155,84		
	-15	176,6	1100	899,67		
	-25	294,3	500	Non mesurable		
	-32	376,7	100	Non mesurable		
Anthracite D	-1	11,8	100	6,95		
	-3	35,3	300	56,29		
	-8	94,2	800	190,9		
	-15	176,6	1100	610,78		
	-25	294,3	500	Non mesurable		
	-32	376,7	100	Non mesurable		
Profil 3						
Echantillon	Profondeur équivalente m	Pression supportée par l'échantillon kPa	Température °C	Perte de masse g/kg	Photo avant départ de chauffage	Photo après l'effondrement
Coke D	-1	11,8	500	166,5		
	-3	35,3	800	784,0		
	-8	94,2	1100	Non mesurable		
	-15	176,6	600	Non mesurable		
	-25	294,3	250	Non mesurable		
	-32	376,7	100	Non mesurable		
Anthracite D	-1	11,8	500	32,8		
	-3	35,3	800	128,8		
	-8	94,2	1100	314,0		
	-15	176,6	600	370,8		
	-25	294,3	250	416,2		
	-32	376,7	100	Non mesurable		

Figura 9: Foto e risultati dei test con i diversi profili di temperatura e di carico

Il profilo 1 corrisponde alle condizioni di funzionamento del forno dove la zona di fuoco è spostata verso l'uscita dei solidi (estrazione CaO). Al contrario, il profilo 3 simula una zona di fuoco che si trova molto vicina alla zona di carico della miscela calcare – carbone. Il profilo 2 è invece quello ottenibile con un funzionamento normale del forno, con una zona di fuoco situata a metà dello stesso. Tutti i differenti campioni utilizzati hanno subito uno Shatter test a freddo (simulazione dell'effetto del trasporto e del carico nei forni) prima di simulare la loro introduzione nel forno.

Si vede chiaramente che il coke scompare intorno a 1100 °C per qualsiasi profilo di temperatura applicato. L'antracite invece è capace di completare il ciclo di aumento e diminuzione temperatura per tutti i profili senza aver bruciato nella sua totalità. Questo risultato è coerente con le prove di decrepitazione per le quali l'antracite lasciava un cuore di incombusti dopo 210 min a 1100 °C.

Alla luce di quanto studiato si possono trarre le seguenti conclusioni:

1. Per calcinare una quantità nota di calcare occorre una determinata energia che può essere fornita dal coke o dall'antracite.
2. A parità di carico termico introdotto in un forno, il profilo di temperatura all'interno del forno cambia a seconda dell'utilizzo di coke o di antracite. Infatti l'antracite resiste molto più alla combustione per cui la sua massa brucia più lentamente rispetto a quella del coke. Il risultato, quindi, è che con l'antracite il profilo di temperatura sarà molto più dilatato e cioè in poche parole il carico termico dell'antracite è rilasciato in maniera più "omogenea" lungo l'altezza del forno. Questo porta ad avere un gradiente di aumento di temperatura più basso e anche picchi di temperatura più limitati. Al contrario il coke brucia molto più rapidamente con il risultato di avere gradienti di temperatura più marcati e picchi di temperatura più elevati.
3. Per quanto detto al precedente punto 2 e considerando che la velocità di formazione degli NO_x è direttamente proporzionale all'esponentiale della temperatura si può concludere che **l'utilizzo di coke al 100% a discapito dell'antracite ha molti effetti positivi sulla conduzione dei forni (centraggio e restrizione della zona di fuoco, corretto monitoraggio delle temperature alto e basso forno, miglior controllo del rapporto combustibile/calcare...), ma determina un aumento del gradiente di temperatura all'interno del forno con più alti picchi di temperatura e quindi un incremento della concentrazione di NO_x .** L'antracite ha l'effetto di ridurre la velocità di combustione e conseguentemente il picco di temperatura.

In Figura 10 si vede chiaramente come la concentrazione degli NO_x nei gas in uscita dai Forni a Calce è aumentata con il diminuire della percentuale dell'antracite caricata nei forni a vantaggio di una % di coke sempre più alta.

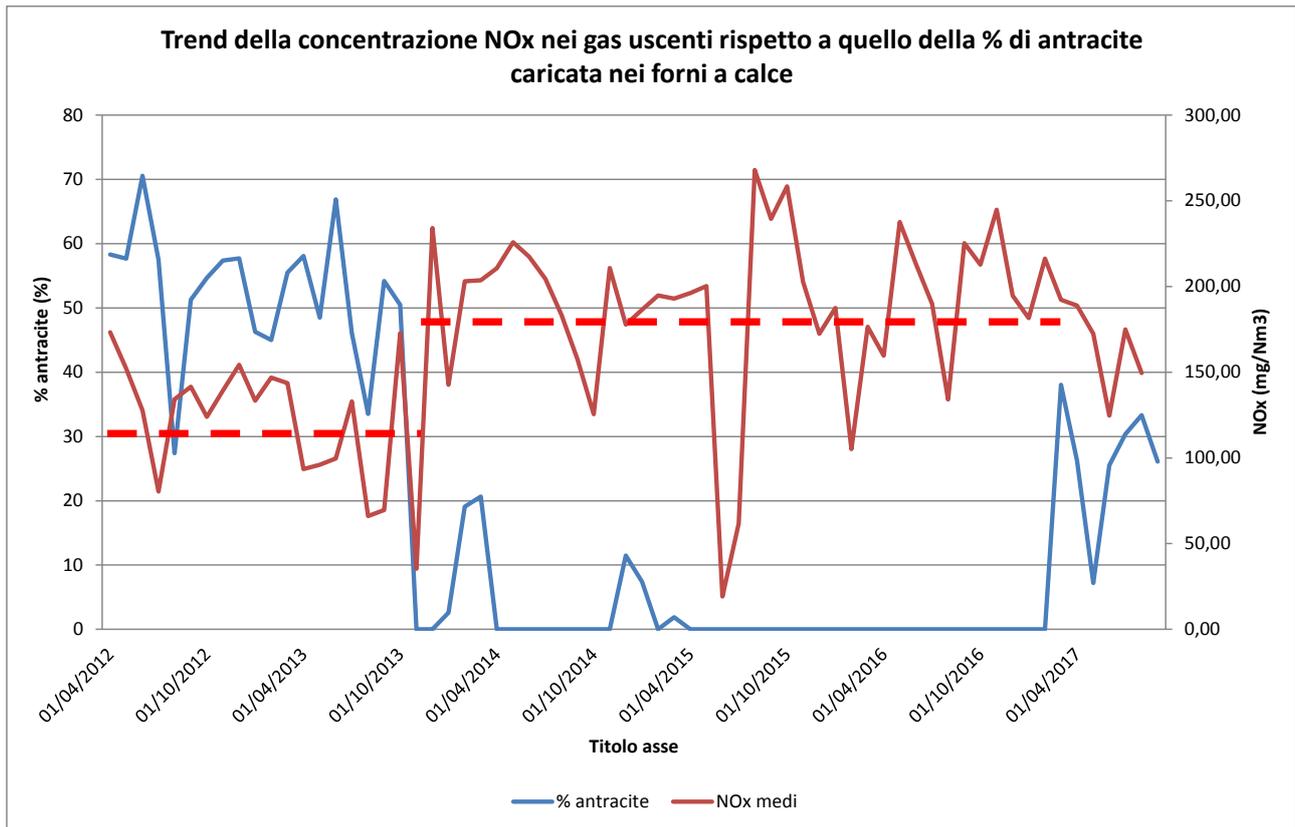


Figura 10: Trend concentrazione NOx nei gas uscenti dai Forni a calce in confronto alla percentuale di antracite rispetto al carbone totale alimentato.

Conclusioni

Il presente documento ha quindi dimostrato che la concentrazione degli NOx nei gas uscenti dai forni di tipo MFSK sia dipendente:

- dalla tipologia di calcare (caratterizzata in particolare dalla natura microcristallina)
- dal mix di calcare di diversa tipologia utilizzata
- dal tipo di carbone alimentato (coke o antracite)

Nonostante non esista in bibliografia (sia interna che esterna Solvay) documentazione specifica che spieghi la correlazione della concentrazione degli NOx dalla quantità e qualità delle materie prime utilizzate e tanto meno i meccanismi di reazione che avvengono all'interno del forno MFSK, il Gestore è riuscito a dare evidenza degli effetti che sia le variazioni di calcare che quelle di carbone possono avere sulla formazione degli NOx, adducendo dati oggettivi di esperienza impiantistica e studi del Centro di Ricerca Solvay. In particolare essendo gli NOx fortemente dipendenti dalla temperatura di combustione (sia in termini di picco di temperatura che di gradiente di aumento della stessa) come dimostrato dalla temperatura è stato possibile concludere che:

- l'utilizzo di una percentuale più elevata di calcare microcristallino a compensazione di quello standard permette di gestire meglio la zona di fuoco restringendola e centrandola rispetto all'altezza del forno. Per calcinare una determinata quantità di calcare il carico termico in ingresso al forno in ogni caso è lo stesso, quindi ciò significa, che essendo la zona di combustione più ristretta, si raggiungeranno temperature elevate e con una maggiore velocità.

- L'utilizzo di coke rispetto all'antracite come dimostrato dallo studio Solvay porta ad avere una combustione molto più rapida con l'effetto, anche in questo caso, di aumentare il picco di temperatura con una velocità (gradiente) di aumento molto più elevata.