

**DM 20 gennaio 2022 n. 38, articolo 1, comma 3 lett. d): “entro 6 mesi dall'entrata in vigore del presente decreto di riesame, venga effettuata una nuova ricognizione sui possibili meccanismi per la riduzione della produzione di solidi sospesi e/o innovative tecnologie per l'abbattimento dei quantitativi prima dello scarico in mare”**

**Il presente documento rappresenta l'aggiornamento semestrale alla data dell'8 agosto 2023 della relazione depositata inizialmente in data 8 agosto 2022, in adempimento alla prescrizione di cui all'articolo 1, comma 3, lett. d) del DM 20 gennaio 2022, n. 38, sopra indicata. Gli aggiornamenti rispetto al documento precedente sono riportati con carattere blu**

## **INTRODUZIONE**

La presente relazione ha lo scopo di effettuare la ricognizione sui possibili meccanismi per la riduzione della produzione dei solidi sospesi e/o su innovative tecnologie per l'abbattimento dei quantitativi prima del loro scarico a mare come prescritto dall'art. 1, comma 3 lett. d) del DM 20 gennaio 2022, n. 38. Questa prescrizione, per come è scaturita nel corso dell'istruttoria della procedura di riesame (cfr. nota MITE del 25 ottobre 2021, prot. n. 115000), è in continuità con la prescrizione n. 30 della precedente autorizzazione AIA del 2015 (DM 7 agosto 2015, n. 177), cui è stato dato adempimento con comunicazione del Gestore del 11 agosto 2016: in quest'ultima nota si esaminavano diverse soluzioni impiantistiche e/o gestionali a quel momento individuate. La presente relazione illustrerà, pertanto, sia gli sviluppi rispetto a quanto già allora riportato (presente in corsivo), integrando tutti gli ulteriori miglioramenti realizzati in questi ultimi anni, sia le nuove potenziali soluzioni che sono nel frattempo emerse.

## **PREMESSA**

Come definito dalle BREF di settore, il maggior contributo dei solidi sospesi proviene dal latte di calce utilizzato essenzialmente nel settore distillazione per il recupero dell'ammoniaca. Il Gestore da anni concentra appunto l'attenzione nella produzione di un latte di calce che da un punto di vista qualitativo sia il migliore possibile e possa garantire migliori prestazioni ambientali.

Tutto questo è stato fatto in un contesto in cui la Cava di San Carlo (da cui si ottiene circa l'80% del calcare necessario al processo di produzione del carbonato di sodio), nell'attuale area di concessione di coltivazione risulta avere una qualità molto variegata e non ottimale a causa delle condizioni di formazione del giacimento che hanno portato a fenomeni di metamorfismo.

## **SOLIDI DERIVANTI DA LATTE DI CALCE**

Per ottimizzare al massimo possibile la qualità del latte di calce il Gestore ha rivisto tutta la “filiera” del processo di produzione dello stesso dalle materie prime al prodotto finale.

Qui di seguito i diversi *streams* della suddetta filiera analizzati e su cui il Gestore sta portando ulteriori miglioramenti.

1. Caratterizzazione fisica e chimica del calcare della Cava di San Carlo e di quella di Campiglia per soddisfare i parametri che più influiscono sulla qualità della calce.
2. Monitoraggio della qualità dei carboni.
3. Realizzazione di miscele omogenee tra le diverse tipologie di calcare e di carbone
4. Efficienza delle bilance di carico dei forni a calce.
5. Verifica su diversa tecnologia di calcinazione dei forni a calce (FCH) rispetto a quella esistente.
6. Conduzione dei Forni a Calce in un *range* di funzionamento ottimale rispetto al carico massimo in modo da ottimizzare la zona di cottura.
7. Mantenimento dei livelli della miscela calcare-carbone all'interno dei forni a calce.
8. Automazione/digitalizzazione del sistema di controllo del processo di calcinazione del calcare.
9. Gestione del bilanciamento del soffiaggio dei Forni a calce per evitare il fenomeno dell'*overblowing*.
10. Miglioramento della fase di dissoluzione della calce viva (CaO).
11. Controlli sulla qualità del latte di calce prodotto.

### **1. Caratterizzazione fisica e chimica del calcare della Cava di San Carlo e di quella di Campiglia per soddisfare i parametri che più influiscono sulla qualità della calce.**

*Le condizioni di formazione del giacimento di roccia calcarea della cava di San Carlo hanno comportato un episodio di metamorfismo, il quale ha portato ad una modifica della struttura cristallina del carbonato di calcio, componente al 92÷98% della roccia calcarea coltivata. Questa modifica, che si traduce in una struttura cristallina di resistenza meccanica più debole (struttura macrocristallina), non si manifesta in modo omogeneo nel giacimento. Di conseguenza, non c'è una costanza della qualità della pietra.*

*In particolare il calcare presenta una notevole differenza di comportamento alla decrepitazione durante la fase di cottura nei forni. Per questo motivo il calcare è classificato in varie tipologie in funzione della sua **resistenza alla crepitazione**. In ordine di resistenza decrescente:*

- *Super azzurro*
- *Azzurro*
- *Giallo*
- *Rosso soft*
- *Rosso franco*

*Le porzioni di calcare farinoso, cioè classificato “giallo” o “rosso”, risultano chiaramente in aumento nel tempo. Per ragioni di autorizzazione allo sfruttamento della*

*cava e di fattibilità tecnica, non è possibile la coltivazione selettiva del giacimento, estraendo solo la parte del calcare classificato “azzurro”; il calcare farinoso deve quindi essere consumato dal processo Sodiera in modo il più possibile omogeneo.*

*Negli ultimi anni '90 è stata realizzata una mappa di qualità del calcare del giacimento, usando come riferimento il test di Schmidt. Questo test consiste nel prelevare un campione di calcare, cuocerlo in laboratorio simulando le condizioni di cottura in un forno a calce ed osservare il suo comportamento a fine cottura (farinosità del prodotto e residuo inerte). Questa mappa ha permesso per anni di individuare più precisamente e con anticipo i luoghi di abbattimento per assicurare una miscela di calcare idonea per la marcia dei forni a calce.*

*Negli ultimi anni le caratteristiche fisiche del calcare utilizzato in provenienza dalla cava di S. Carlo hanno mostrato una marcata e costante evoluzione verso una componente macrocristallina con influenza negativa sul funzionamento del settore forni a calce.*

*Dalla fine del 2008 sono state introdotte in Cava Solvay nuove regole per la gestione delle miscele di calcare, nell'obiettivo di migliorarne l'omogeneità. Si è trattato di gestire le movimentazioni dei mezzi e l'alimentazione della preparazione meccanica in funzione delle qualità del calcare, e non più solamente secondo le esigenze di sfruttamento del giacimento. Ciò comporta un aggravio dei costi di carico-trasporto in cava, ma evita di concentrare nel tempo il calcare macrocristallino, assicurando la sua diluizione nel calcare con una maggior struttura microcristallina.*

*Nel 2007 e 2008 è stata fatta una prova per sostituire il test di Schmidt con quello di Rihn, test sviluppato dall'Università di Bologna. Questo test, semplice e rapido, sollecitando i campioni in modo dinamico, permette di analizzare un maggior numero di campioni, ma presenta una grande dispersione dei risultati. Questo fu all'origine nel 2008 di problemi di sfruttamento della cava e di valutazione poco affidabile delle qualità del calcare abbattuto, con impatto sulle miscele mandate verso lo stabilimento. Alla fine è stata presa la decisione di tornare al test di Schmidt, che sembra caratterizzare la qualità della pietra in un modo più macroscopico, e in tal senso, più completo e affidabile.*

*Su base di queste considerazioni è stato deciso di intraprendere nel 2010 un nuovo studio ad opera dell'Università degli Studi di Pisa – Dipartimento di Scienze della Terra per una più precisa caratterizzazione geologica della cava, studio impegnativo sia dal punto di vista finanziario che del tempo necessario alla sua realizzazione. I risultati hanno permesso di individuare al meglio la distribuzione delle diverse tipologie di calcare e di operare al meglio la selezione delle qualità più idonee per il funzionamento dei forni a calce.*

*Tale studio ha consentito di evidenziare che:*

- le differenze fra qualità di calcare non sono solo da imputare al chimismo del materiale;*
- la qualità del materiale è legata alla microstruttura, in particolare alla granulometria intesa come struttura cristallina;*
- il rilevamento geologico ha poi messo in evidenza una notevole varietà di tipologie di “marmi”;*
- le analisi microstrutturali hanno evidenziato che all'interno dei “marmi” la distribuzione delle tessiture a grana grossa e a grana sottile è complicata ed apparentemente irregolare.*

*A seguito di quanto illustrato nei paragrafi precedenti e della evoluzione della qualità del calcare è stato deciso di applicare una attenta gestione delle diverse qualità di calcare da parte della Cava di San Carlo.*

*La Cava Solvay di San Carlo è gestita in modo da garantire l'invio di calcare verso lo stabilimento di Rosignano con una percentuale di calcare azzurro non inferiore al 65÷70*

*% , una percentuale di giallo pari al 20÷25% ed il restante materiale di tipo rosso. Inoltre per garantire una maggiore omogeneità delle miscele, la caratterizzazione si è basata su campionamenti prima e dopo la volata, cercando di non prelevare mai tutto il materiale da un unico fronte ma da più fronti e a diverse quote. Di seguito, si riportano in maniera progressiva tutte le fasi di gestione attuali applicate dal personale della Cava per fornire il calcare alla Sodiera in accordo con i principi sopra esposti (con la sigla della procedura relativa):*

- *Modalità di pianificazione della coltivazione della cava (SCA I 446 A)*
- *Caratterizzazione della volata (SCA I 446 H)*
- *Campionamento del calcare (SCA I 446 C2)*
- *Esecuzione del test di Schmidt (SCA I 446 C5)*
- *Compilazione certificato abbattimento (SCA I 446 C4)*
- *Controlli e collaudi calcare (SCA I 446 C3)*
- *Identificazione e rintracciabilità del calcare sul fronte di cava (SCA I 446 C8)*
- *Gestione eventi di crisi della sodiera (SCA I 446 R)*
- *Gestione del calcare non idoneo ai cicli di fabbricazione (SCA I 446 D)*

*Di seguito si riporta in maniera schematica il processo di individuazione delle tipologie di calcare relativamente al parametro resistenza alla decrepitazione ad oggi adottato in cava:*

- 1. Prelievo ogni 12 metri di 1 campione di calcare sul fronte prima della volata*
- 2. Prelievo ogni 12 metri di 1 campione di calcare nel calcare abbattuto dopo volata*
- 3. Su questi campioni sono effettuati:*
  - Test di Schmidt*
  - Misura del residuo dopo cottura*
  - Misura del peso perso durante cottura*

1.1 Rispetto a quanto già fatto prima del 2016 e dichiarato nella prescrizione 30, Il Gestore sta lavorando per migliorare la qualità della materia prima calcare introducendo un ulteriore parametro di gestione della qualità del calcare: **la reattività del CaO** prodotto dopo la cottura, in modo da capire meglio il comportamento del CaO nel processo di spegnimento nei dissolvitori. Contemporaneamente è stato chiesto all'Università di Pisa uno studio per analizzare le relazioni tra la geologia della cava, i risultati del test di Schmidt e la reattività del CaO. La conclusione principale è che non c'è nessuna correlazione statisticamente provata tra test di Schmidt e reattività.

Per questo motivo è in corso **l'integrazione della misura della reattività del CaO, prodotto dal calcare dei vari fronti di cava, nella gestione giornaliera della cava** insieme al test di Schmidt e per questo nuovo parametro è stata creata una procedura dedicata "Test reattività del calcare" (SCA I 002 E). Da pochi mesi si è cominciato a testare la preparazione della miscela di calcare della Cava di San Carlo prendendo in considerazione entrambi i parametri. Per sopperire a questa crescente complessità è stata creata una Applicazione che permette agli operatori in Cava di garantire in tempo reale il rispetto della miscela, sia per il test di Schmidt che per la reattività.

Di seguito si inseriscono:

- Figura 1 = monitor del monitoraggio della qualità giornaliera
- Figura 2 = monitor della selezione del settore di carico
- Figura 3 = monitor del database dei dati di produzione

(OMISSIS)

*Figura 1*

(OMISSIS)

*Figura 2*

(OMISSIS)

*Figura 3*

L'obiettivo della miscelazione del calcare (lato reattività) è consegnare alla sodiera una miscela in grado di generare un ossido di calcio di reattività ottimale per il processo di produzione di idrossido di calcio.

Il Gestore, attraverso sistemi di digitalizzazione (Block model – tool geostatistico) sta ricostruendo la distribuzione del calcare secondo i due parametri sopra evidenziati basandosi sui dati dei campioni prelevati per effettuare appunto la caratterizzazione della Cava. Nelle figure 4 e 5 si nota una prima valutazione della **ricostruzione geostatistica rispettivamente per i parametri del test di Schmidt e della reattività**. Tutto questo permetterà di avere una visione globale e pilotare le scelte future da effettuare in cava.

(OMISSIS)

*Figura 4*

(OMISSIS)

*Figura 5*

È opportuno sottolineare che:

- la cava di San Carlo è la prima che sta sperimentando questo tipo di approccio all'interno del gruppo Solvay con lo scopo di studiare, definire e realizzare queste miscele di calcare,
- la cava di San Carlo è l'unica del gruppo Solvay con un laboratorio interno e dedicato alla caratterizzazione in base ai parametri di crepitazione e reattività;
- nel laboratorio della cava di San Carlo (caso unico nel gruppo) lavorano circa 1,5 FTE con lo scopo di caratterizzare tutto il calcare della cava.

Tutto quanto sopra evidenziato comporta delle spese di esercizio per il Gestore di circa -100 k€/anno in termini di costi operativi per l'espletamento di quanto descritto precedentemente.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Tutte le azioni legate al miglioramento della qualità del calcare incluse nel precedente punto 1.1 vengono svolte quotidianamente. I dati raccolti sono analizzati e studiati con lo scopo di ottimizzare la miscela del calcare per garantire il migliore rendimento del settore forni di calce e contemporaneamente, generare un ossido di calcio di reattività ottimale. La ricostruzione geo statistica di cui al punto 1.1 è aggiornata*

*trimestralmente alimentandola con le analisi che sono regolarmente realizzate (vedi Figure 4a e 5a per aggiornamento di Dicembre).*

(OMISSIS)

*Figura 4a*

(OMISSIS)

*Figura 5a*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Si confermano tutte le azioni sopra descritte e l'aggiornamento della ricostruzione geo statistica di cui al punto 1.1. Di seguito nelle Figure 4b e 5b l'ultimo aggiornamento di fine Luglio 2023 che conferma quanto evidenziato precedentemente e guida l'ottimizzazione del prelievo nell'ambito dell'attuale perimetro il piano di sfruttamento della cava*

(OMISSIS)

*Figura 4b*

(OMISSIS)

*Figura 5b*

1.2 Il Gestore, inoltre, sta per presentare la documentazione alle Autorità competenti **per ampliare la coltivazione dell'attuale cava di San Carlo su una nuova zona** a quote superiori in corrispondenza delle quali la qualità del calcare risulta essere migliore in base ai parametri sopra evidenziati. La qualità del calcare, infatti, come già detto, è uno dei parametri chiave per la reattività della calce, che è, a sua volta, il principale driver di solidi. Un miglioramento in termini di qualità del calcare porta sicuramente ad una riduzione dei solidi generati.

All'arrivo dell'autorizzazione il Gestore avvierà i lavori di preparazione consistenti in:

- ampliamento della strada esistente che porta alla parte nuova della cava;
- realizzazione delle nuove strade di accesso ai nuovi livelli di cava;
- deforestazione della parte nuova della cava.

Tutti gli studi e lavori per ampliare la coltivazione della cava comporteranno investimenti dell'ordine di 4.500 k€. La realizzazione di questa attività è soggetta ad approvazione regolamentare da parte delle autorità competenti.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. La preparazione della documentazione necessaria per l'ottenimento del nuovo permesso per la coltivazione della nuova parte della cava è in corso sia per la parte tecnica che per quella amministrativa. Tale attività è soggetta al rispetto dei tempi previsti per il rilascio delle autorizzazioni da parte delle Autorità competenti. L'ampliamento della strada esistente che conduce alla parte nuova della cava è già stato completato nel 2022 (vedi Figura 6 strada prima del lavoro e 6a dopo il lavoro di allargamento che garantisce l'incrocio di due Dumper).*

(OMISSIS)

Figura 6

(OMISSIS)

Figura 6a

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Lavori in corso per la preparazione della documentazione tecnica e per gli aspetti amministrativi legati al permitting (documentazione tecnica è in fase di preparazione). Da segnalare, però, che nel semestre passato è già stato sottoscritto con la Regione Toscana ed i Comuni di Campiglia Marittima e San Vincenzo, nonché con le imprese interessate, il Protocollo d'intesa volto a definire gli "obiettivi di produzione sostenibile – OPS", cioè i parametri ed i quantitativi per un'estrazione sostenibile di calcari e calcari dolomitici per usi industriali nella zona meridionale costiera della Toscana. I giacimenti interessati sono quelli situati nei Comuni di San Vincenzo e di Campiglia Marittima e appartengono al comprensorio 26 denominato "Calcari di Campiglia". Con questo accordo la Regione Toscana ha trovato un punto di equilibrio tra la tutela della risorsa naturale, le esigenze estrattive che alimentano filiere produttive e il mantenimento dei livelli occupazionali, confermando così la validità dell'impianto del Piano regionale cave.*

1.3 Il Gestore ha sempre posto molta attenzione al **monitoraggio della distribuzione granulometrica del calcare**, in quanto una maggiore omogeneità permette di avere un miglior comportamento durante la fase di cottura nei forni a calce. La costanza della curva granulometrica è una caratteristica intrinseca dell'impianto di preparazione meccanica di San Carlo, in quanto basato su due stadi di frantumazione, il primo a mascelle e il secondo a cilindri, e tre stadi di vagliatura. La granulometria è comunque testata con frequenza settimanale. Il campionamento è eseguito sul nastro trasportatore prima dell'ingresso del silo di carico, secondo un metodo descritto nell'istruzione operativa "Esecuzione controllo granulometrico", che consiste nel prelievo dell'intero contenuto di una porzione di nastro lunga 1 metro per tutta la sua larghezza (1,2 m). Il campione è poi spedito presso un laboratorio esterno, il metodo di analisi è mutuato dalla norma EN 933-1.

Il Gestore ha intenzione comunque nel prossimo futuro di **studiare la possibilità di migliorare ulteriormente la distribuzione granulometrica del calcare** riducendo lo span granulometrico e nello stesso tempo mantenendo sotto controllo la produzione del calcare fine, con investimenti previsti dell'ordine 1.600 k€.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. È previsto per marzo 2023 un audit da parte di uno specialista esterno, con lo scopo di ridurre la produzione di calcare fine. L'audit prevede un'ampia analisi di tutte le operazioni della cava che conducono alla creazione del calcare fine.*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. L'audit effettuato nel Maggio 2023, ha permesso di analizzare in maniera dettagliata l'impianto di frantumazione con lo scopo di trovare modi di ridurre ulteriormente la eventuale produzione di calcare fine. Non sono state evidenziati ulteriori ottimizzazioni da implementare, ma solo una raccomandazione, che consiste nell'installazione delle casse di pietra (o catene o simile) sul bypass del BR-1 (frantumatore primo stadio). Questa soluzione permetterà di ridurre la frantumazione del calcare durante la caduta nel camino di bypass. L'implementazione reale della raccomandazione è prevista durante la prossima fermata della cava (Agosto 2023).*

1.4 Il Gestore inoltre sta avviando negli ultimi mesi uno stretto **monitoraggio anche del test di Schmidt e della reattività del calcare proveniente dalla Cava di Campiglia**. Oltre alle analisi periodiche che si faranno sul calcare consegnato nello stabilimento di Rosignano, gli operatori della cava di San Carlo, in collaborazione con i colleghi di Campiglia, preleveranno dei campioni direttamente dalla Cava di Campiglia sui nuovi fronti per prevedere la qualità del calcare e quindi poter pilotare i rifornimenti.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. La collaborazione con la Cava di Campiglia sta procedendo correttamente e nei prossimi mesi la caratterizzazione dei loro abbattimenti sarà ulteriormente implementata allo scopo di prevedere la qualità del calcare e quindi poter pilotare i rifornimenti. Nel frattempo è stato sottoscritto un Protocollo con la Regione Toscana, i Comuni di San Vincenzo e di Campiglia Marittima e le società Cave di Campiglia S.p.A. e Solvay Chimica Italia S.p.A. per la ripartizione dei quantitativi di calcare estraibili (definiti come "obiettivi di produzione estraibile - OPS") assegnati dal Piano Regione Cave al Comprensorio n. 26 Calcari di Campiglia da attribuire a ciascun comune, tenendo conto delle sinergie tra le due società già sancite dal contratto tra loro esistente.*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il nuovo sistema di monitoraggio della qualità di calcare di Cave Campiglia è già operativo dal 20 di Febbraio 2023. La soluzione permette di seguire l'andamento della reattività del calcare nelle forniture di Cave Campiglia per ottimizzare il loro utilizzo nell'alimentazione dei forni a calce.*

## **2. Monitoraggio della qualità dei carboni.**

Il Gestore utilizza due qualità di carbone per effettuare la calcinazione del calcare:

- Coke fornito via treno
- Antracite fornita via camion

Tutte le forniture sono sempre state accompagnate da relativo bollettino di analisi in cui sono evidenziati i principali parametri da rispettare come da contratto (potere calorifico, volatili, umidità, ceneri, carbonio fisso, zolfo...). Inoltre altro aspetto fondamentale e abbastanza critico è il rispetto della curva granulometrica. Oltre a ricevere le analisi dei fornitori e a fare periodici audit presso gli stessi, il Gestore ha creato recentemente una **App specifica di monitoraggio della granulometria del carbone**. Questa App è alimentata dal personale che scarica i vari arrivi di Coke e Antracite negli stock d'impianto identificando eventuali carichi che visivamente non rispettano la granulometria desiderata e li comunica così in tempo reale verso gli operatori d'impianto, che possono perciò rapidamente prendere azioni in merito. In Figura 6 una estrazione del file excel alimentato dalla App di verifica data in dotazione agli operatori che scaricano il carbone (in questo caso l'Antracite).

(OMISSIS)

*Figura 7*

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. La App suddetta è regolarmente aggiornata dal personale che scarica i vari arrivi di Coke e Antracite negli stock d'impianto.*



*Nell'ultimo semestre, a parte rari casi, normalmente le forniture sono state corrette. Di seguito in Figura 7a come dimostrazione l'estratto della prima metà di Novembre 2022.*

(OMISSIS)

*Figura 7a*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. CONCLUSO. Di seguito in Figura 7b come dimostrazione l'estratto di due settimane di Luglio 2023. Si conferma la corretta fornitura nel periodo considerato.*

(OMISSIS)

*Figura 7b*

### **3. Realizzazione di miscele omogenee tra le diverse tipologie di calcare e di carbone**

*Come risposto relativamente alla Prescrizione n°30 per l'AIA del 2015, dopo anni di esperienza e prove reali effettuate a Rosignano è evidente l'importanza della scelta del “mix” ottimale di calcare da alimentare ai forni a calce. Per tale motivo è stata individuata la possibilità di migliorare ulteriormente il processo di calcinazione attraverso opportune correzioni della miscela di calcare in ingresso ai forni. Uno studio approfondito commissionato e condotto dall'Università degli Studi di Pisa aveva permesso di individuare:*

- *la corretta miscela delle varie tipologie di calcare presenti nella cava di San Carlo, in concessione a Solvay;*
- *la possibilità di miscelare, in precise quantità, la maggior parte del calcare proveniente dalla cava di San Carlo, con una piccola parte di calcare proveniente da altra cava.*

*Le miscele individuate avevano permesso di trovare il miglior compromesso tra l'aspetto chimico e fisico caratteristico dei calcari utilizzati.*

*Il calcare approvvigionato è stoccato in aree adiacenti i forni a calce e inviato attraverso una serie di nastri trasportatori ai cilindri di carico posti in testa ai forni a calce. Una serie di elettrovibratori installati sulle tramogge poste al di sotto degli stoccaggi, assicurano lo sversamento del materiale in nastri trasportatori. Come è facile intuire è di fondamentale importanza per l'efficientamento della cottura garantire la preparazione della miscela in termini di corretto mix delle qualità di calcare da alimentare ai forni.*

*Per effettuare il voluto mix delle qualità di calcare stoccate nell'area adiacente ai Forni a Calce (FCH) era stato necessario implementare sul nastro di trasporto (nastro TPF) del calcare dallo stoccaggio verso i FCH diverse modifiche, tra le quali le più importanti:*

- *l'acquisizione del segnale della bilancia del TPF sul nuovo DCS;*
- *l'acquisizione della velocità del rullo bilancia (per monitorare il corretto funzionamento);*
- *la realizzazione di un software dedicato che consente di dosare le diverse qualità di calcare disponibili, e di realizzare un bilancio ogni 8 ore o 24 ore sui dosaggi impostati.*

*Tra le varie possibilità, il dosaggio a “strati” era risultato fino al 2019 il più efficace con l'assetto impiantistico del momento. Questo consisteva nell'alternare i vari prelievi per un tempo e una quantità noti, in maniera che al termine di ogni rifornimento, si avesse uno strato distinto di prodotti all'interno delle tramogge di carico (posizionate in alto forni) da cui successivamente si alimentavano i forni stessi. Per conoscenza, il nastro TPF ha 12 tramogge*

*di estrazione numerate dalla n°1 alla n°12, corredate ognuna di n°2 vibroestrattori divise tra le diverse tipologie di calcare.*

*In passato il carico del calcare verso le tramogge che alimentavano la 1° e la 2° batteria dei forni avveniva per stramazzo del calcare caricato dalla 1° batteria verso la 2° per mezzo di una paratia interna, con l'impossibilità di poter discriminare correttamente le tipologie di calcare differenti per le due batterie. La modifica effettuata nel corso del 2014 sull'impianto di alimentazione tramogge calcare alto Forni a calce, denominato VM6, era consistita nell'introduzione di 2 serrande in acciaio di apertura/chiusura alimentate da pistone oleodinamico e inserite nella logica software di carico. Il software implementato era relativo alla logica di carico, che quindi permetteva di alimentare separatamente con il calcare selezionato le due batterie dei Forni, evitando eventuali miscele indesiderate.*

*Tale modifica permetteva di poter alimentare con diverse tipologie di mix di calcare le due batterie dei forni. Infatti, soprattutto con l'uso di antracite in miscela con il coke, la batteria n°2 dei forni è alimentata completamente ad antracite, mentre la batteria n°1 è alimentata, per motivi di processo, con una miscela al massimo al 50÷60% di antracite e il resto coke. Questo potrebbe determinare un diverso comportamento in termini di performance delle due batterie. Il Gestore quindi, attraverso la modifica descritta, poteva garantire, se necessario, in alimentazione alle due batterie due miscele di calcare diverse per cercare di uniformare i parametri di processo.*

3.1 Il Gestore, nell'ottica di un continuo miglioramento, ha deciso dopo mesi di studi di modificare l'impianto (sia in termini hardware che software, per un investimento di circa 150 k€) nell'ottica di **creare un mix delle diverse qualità di CAC (San Carlo e Campiglia) in maniera intima** abbandonando la tecnologia a strati precedente. Questo permetterà di avere nei forni una maggiore uniformità della pietra dei due parametri chiave (test di Schmidt e reattività) e quindi una migliore cottura. Per fare tutto questo il Gestore sta completando le seguenti modifiche:

- i. installazione di una ulteriore bilancia pesatrice (oltre a quella già presente) sul nastro trasportatore (TPF) sotto le tramogge dello stock delle differenti qualità di calcare (Figura 8);  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. Il lavoro è stato completato e attualmente funzionante*
- ii. modifiche (anche digitali) su vibroestrattori posizionati sotto lo stock (Figura 9);  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso. È stato realizzato un 40% della attività totale e il resto è in corso e sarà completato entro 2023.*  
*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il lavoro è in fase di completamento: al momento è già stato realizzato all'80%. Installazione azionamenti e modifiche elettriche effettuate. Logica implementata. Rimane da programmare gli azionamenti e successivamente l'attività di commissioning. Si conferma come data di completamento fine 2023.*
- iii. modifiche software che permettono di creare in linea un mix perfetto (non a strati) alimentando in simultanea il nastro trasportatore in modo da avere sul nastro all'uscita la miscela desiderata (Figura 10);

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso in quanto è legato alla attività precedente. Per metà del tempo si alimenta già un mix perfetto tra le due tipologie di calcare usando più cicli in parallelo approfittando anche degli scarichi in diretta provenienti da Cave Campiglia. Il lavoro si concluderà entro 2023

Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Si conferma che il lavoro è in corso in quanto è legato alla attività precedente. Comunque per metà del tempo si alimenta già un mix perfetto tra le due tipologie di calcare usando più cicli in parallelo approfittando anche degli scarichi in diretta provenienti da Cave Campiglia. Il lavoro si concluderà entro il 2023 una volta programmati gli azionamenti dell'attività precedente e realizzatone il commissioning.

- iv. Sistemi di monitoraggio per verificare il corretto funzionamento.

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. Il lavoro è stato completato e attualmente funzionate

(OMISSIS)

*Figura 8*

(OMISSIS)

*Figura 9*

(OMISSIS)

*Figura 10*

Come già dichiarato nella risposta alla prescrizione 30 dell'AIA 2015 il Gestore, nel mix perfetto sopra descritto, cercherà comunque di mantenere una percentuale di calcare Campiglia (20÷25%) utile ad impedire o ridurre al minimo il problema della crepitazione. In Figura 11 è possibile evidenziare la media mensile degli ultimi anni a conferma del corretto monitoraggio messo in opera. A conferma della buona gestione in Figura 12 si riporta l'andamento della media annuale della pressione in basso FCH sotto controllo.

(OMISSIS)

*Figura 11*

(OMISSIS)

*Figura 12*

**3.2 Anche per le differenti tipologie di carboni (coke e antracite) si stanno completando le modifiche per garantire un mix perfetto** ed in particolare:

- i. installazione di una ulteriore bilancia pesatrice (oltre a quella già presente) sul nastro trasportatore (TPO) sotto le tramogge dello stock delle differenti qualità di carbone (antracite e coke) (Figura 13);  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023.. CONCLUSO. Il lavoro è stato completato e attualmente funzionate*
- ii. modifiche su vibroestrattori posizionati sotto lo stock (Figura 9);  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso. È stato realizzato un 40% della attività totale e il resto è in corso e sarà completato entro 2023.*  
*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. CONCLUSO. Il lavoro è terminato e i vibroestrattori sono regolarmente in servizio sul nastro trasportatore TPO 0.*
- iii. modifiche software che permettono di creare in linea un mix perfetto (non a strati) alimentando in simultanea il nastro trasportatore in modo da avere sul nastro all'uscita la miscela desiderata (Figura 14);  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso in quanto è legato alla attività precedente.*  
*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il lavoro è in corso in quanto è legato alla attività precedente. Rimangono da fare le verifiche della corretta miscela in programma da settembre 2023 dopo la riduzione programmata di Agosto 2023.*
- iv. sistemi di monitoraggio per verificare il corretto funzionamento.  
*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. Il lavoro è stato completato e attualmente funzionate*

(OMISSIS)

*Figura 13*

(OMISSIS)

*Figura 14*

#### **4. Efficienza delle bilance di carico dei forni a calce**

*Nella produzione del carbonato di sodio uno degli step principali del processo è costituito dalla cottura del calcare da cui si ricavano le materie, quali CaO e CO<sub>2</sub>, necessarie al processo di fabbricazione. La cottura del calcare avviene nei forni a calce (FCH). Questa operazione richiede un apporto di energia che è fornito dall'impiego di carbone solido. Le tipologie di carbone comunemente utilizzate sono il coke e l'antracite, che normalmente presentano caratteristiche chimico fisiche differenti, non ultima la pezzatura. Il carbone dall'area di stoccaggio è trasferito attraverso un sistema di nastri in apposite tramogge installate nella parte alta dei forni, per poi essere alimentato in miscela al calcare verso i forni a calce. Vi sono due tramogge per il carbone, una per ciascuna batteria. Lo stesso dicasi per il calcare.*

*Le tramogge del coke/antracite possono essere rifornite con una singola tipologia di carbone, coke o antracite o con una miscela dei due.*

*L'estrazione del prodotto dalle tramogge viene eseguita mediante degli elettro-vibratori. All'uscita degli estrattori delle tramogge di carico si trovano i rispettivi nastri pesatori. I nastri pesatori del coke/antracite e del calcare scaricano simultaneamente in un altro nastro trasportatore in modo da realizzare una miscela tra le due materie prime (carica) da alimentare verso i forni.*

*Ogni forno (FCH), ha un suo set di peso impostato per il calcare e per il carbone, differenziato dagli altri forni per una gestione più capillare. Per il corretto funzionamento del forno occorre che ogni carica abbia una miscela calcare-carbone il più omogenea possibile. I tempi di carico calcare-carbone dei nastri pesatori devono essere quindi il più vicino possibile nonostante le diverse quantità di materiale da scaricare (calcare circa 2800 Kg; coke/antracite 180÷220 Kg). I tempi di carico del calcare sono abbastanza costanti visto l'omogeneità di pezzatura derivante anche da una maggior resistenza rispetto al carbone a frantumarsi nelle varie manipolazioni. Il tempo di carico del calcare è impostato a circa 55÷60 secondi.*

*La modifica dei tempi di carico del calcare, se non ci sono problemi meccanici come intasamenti sugli scivoli delle tramogge, è effettuata dal personale del servizio strumentale che modifica il potenziometro del vibratore interessato.*

*Nel caso dei tempi di carico del coke/antracite la gestione è più complessa, visto che è possibile avere due tipi di carbone con diverse capacità di scorrimento. La maggior fragilità, da cui ne consegue un'alterazione della pezzatura durante la manipolazione, e la maggior igroscopicità (variazione di umidità presente per effetto della pioggia) del carbone rispetto al calcare sono elementi che hanno un peso importante sulla sua capacità di scorrimento e quindi sui tempi di scarico dalle tramogge.*

*Per avere una maggiore flessibilità nel regolare i tempi di scarico del carbone, senza l'intervento sul sistema vibrante, è stata realizzata dal 2014 sulla tramoggia del carbone della batteria 2 una serranda automatica azionata da un pistone continuo. Questa serranda, ruotando, modula l'area di passaggio del materiale in modo da controllarne di fatto la velocità di caduta.*

*La scelta di implementare la modifica sulla batteria 2 è dettata dal fatto che storicamente su questa batteria si impiega antracite, che, per la sua fragilità è soggetta ad una maggiore frantumazione che alterandone la pezzatura ne modifica la sua capacità di scorrimento.*

*In passato prima del 2014, in alternativa a questo sistema automatico, si utilizzavano porzioni di griglie incernierate sull'uscita delle tramogge, comunemente detti "pattini", che regolate mediante delle catenelle facevano la stessa funzione della serranda automatica.*

*Un parametro utilizzato per la gestione dei tempi di carico sono le cosiddette code. Per coda si intende il delta tempo che intercorre tra il termine dello scarico del coke/antracite e il termine dello scarico del calcare.*

*CODA = DELTA TEMPO = [TEMPO CARICO CALCARE-TEMPO CARICO COKE/ANTRACITE]*

*La buona gestione prevede che le code siano POSITIVE o il più vicino possibile allo "zero". In pratica è previsto che lo scarico del carbone termini contemporaneamente o prima di quello del calcare.*

*La regolazione automatica della serranda agisce proprio in tal senso, chiudendo o aprendo la serranda a seconda se le code sono rispettivamente troppo positive o troppo negative rispetto ad un set di base ottimale compreso tra i 0 e 15 secondi.*

*La modifica, come dichiarato nella risposta alla prescrizione 30, era stata resa operativa da febbraio 2014.*

4.1 Il Gestore in questi ultimi mesi ha studiato ed implementato recentemente **ulteriori modifiche e controlli sempre per mantenere alto il livello di monitoraggio del buon funzionamento delle bilance pesatrici in testa ai FCH sia della miscela dei calcari che di quella dei carboni.**

In particolare le modifiche sono le seguenti.

- Almeno 1 volta al giorno sarà monitorata la deviazione di zero mettendo in marcia a vuoto il nastro trasportatore su cui è installata la bilancia stessa. Si valuta così l'errore percentuale che deve essere compreso nel range [-2%, 2%]. Nel caso negativo si procede immediatamente ad una analisi sul luogo per escludere presenza di materiale che possa influire sulla lettura della bilancia e se necessario viene chiamato il servizio elettrostrumentale per procedere all'allineamento della misura. In Figura 15 è possibile evidenziare l'andamento dell'errore percentuale delle bilance del calcare e del combustibile per la batteria n°1 dei Forni a calce (la stessa cosa è esistente per la batteria n°2)

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. L'attività suddetta è consolidata e regolarmente attiva (in figura 15a l'andamento delle ultime 3 settimane).*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. CONCLUSO. L'attività era già conclusa, consolidata e regolarmente attiva a febbraio 2023: in figura 15b l'andamento delle ultime 3 settimane.*

- Due volte ogni anno si procederà ad un controllo con ditta esterna, che con tecnici qualificati controllano nel loro complesso le bilance sia da un punto di vista hardware che software. Durante queste verifiche si procede sempre in presenza del tecnico qualificato a prove di pesata utilizzando cilindri di carico a peso noto (i cilindri pieni sono pesati utilizzando bilancia certificata).

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. L'attività suddetta è consolidata e regolarmente attiva.*

- Il Gestore si è dotato recentemente anche di un sistema con pesi calibrati e noti (catene) che possono essere appoggiati sul nastro pesatore (simulando di fatto una carica) e verificando la correttezza della misura. Questo sistema permetterà di semplificare le procedure di verifica rispetto a quelle precedenti e quindi può essere applicato con maggiore frequenza (Figura 16).

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. L'attività suddetta è consolidata e regolarmente attiva.*

Tutte queste modifiche prevedono un investimento di circa 50 k€.

(OMISSIS)

*Figura 15*

(OMISSIS)

*Figura 15a*

(OMISSIS)

*Figura 15b*

(OMISSIS)

*Figura 16*

## **5. Verifica su diversa tecnologia di calcinazione dei forni a calce (FCH) rispetto a quella esistente**

Nella risposta alla prescrizione n°30 dell'AIA 2015 il Gestore aveva fatto un'analisi approfondita sulla tecnologia di calcinazione che eventualmente poteva essere utilizzata in alternativa rispetto a quella attuale MFSK.

Di seguito si riporta per esteso la precedente trattazione, perché sempre valida e nella quale si conferma che non ci sono al momento alternative migliori dell'attuale. È opportuno evidenziare, a conferma di quanto appena affermato, che negli ultimi anni (2015÷2022) tutti i nuovi forni o i revamping degli attuali, a livello Gruppo, sono stati realizzati secondo la tecnologia MFSK. In particolare, a Rosignano la manutenzione straordinaria degli attuali forni MFSK nell'arco di questi 5 anni è di 7.200 k€.

*La decarbonatazione del  $\text{CaCO}_3$  è un processo endotermico il cui calore di reazione è di 3180 MJ/t  $\text{CaO}$ . La pressione parziale del  $\text{CO}_2$  in equilibrio con il  $\text{CaCO}_3$  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:*

(OMISSIS)

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

*I forni a calce 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , mentre la calce risulta essere un sottoprodotto e come tale la sua reattività e il suo tenore in  $\text{CaCO}_3$ , entro certi limiti, non coprono un ruolo di primaria importanza.*

*L'uso diretto in Sodiera di gas a basso tenore in  $\text{CO}_2$  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 ( $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ ) con problemi di assorbimento della  $\text{CO}_2$  e  $\text{NH}_3$  nelle colonne di precipitazione;*
- *riduzione del rendimento colonne con aumenti delle perdite di  $\text{NaCl}$  e del consumo di vapore nel settore distillazione.*

*È impossibile utilizzare in Sodiera dei gas a basso tenore in  $\text{CO}_2$  (circa 30%) senza delle modifiche strutturali ed economicamente non sostenibili (specialmente nei settori di precipitazione del bicarbonato grezzo e nel settore distillazione).*

*Quanto ai consumi specifici, essi aumenterebbero soprattutto in termini di:*

- *vapore utilizzato in distillazione;*
- *energia utilizzata per la compressione del gas;*
- *cloruro di sodio (salamoia);*

*per un montante stimato di circa 4 M€/anno.*

*Forni MFSK (Solvay)*

*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 17).*

(OMISSIS)

*Figura 17: Schema di forno a calce MFSK (processo Solvay)*

*I MFSK hanno una struttura di cilindro cavo verticale (o rettangolare) con lining di refrattari. È utilizzato del calcare con un range di pezzatura variabile tra 30÷200 mm. Si utilizza il coke/antracite con una pezzatura che è circa la metà del calcare e quindi discende nel forno insieme al calcare piuttosto che passare attraverso gli interstizi. Il calcare e il carbone 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: il calcare e il coke 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  $\text{CO}_2$  (40% vol) nei gas in uscita (basso eccesso di aria);*
- *bassi consumi energetici specifici (circa 980 kcal/kg  $\text{CaO}$ );*
- *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.*

*Nonostante questo però il Gruppo Solvay ha comunque verificato nel passato la possibilità di introdurre altre tipologie di forni in sostituzione dei MFSK. In particolare sono state analizzate le seguenti tipologie di forni a calce essendo quelle più utilizzate e che hanno dimostrato di avere insieme al MFSK un più alto grado di affidabilità:*

- forni rotativi (Long Rotary kiln - LRK)
- forni rotativi (Rotary kilns with preheaters – PRK)
- forni MAERZ (Parallel flow regenerative kiln - PFRK)
- forni anulari (Annular shaft kiln - ASK)

### **Forni RK**

*Il forno rotativo è un forno in cui la parte mediana è costituita da un tamburo ruotante orizzontale nel quale un letto di calcare di basso spessore circola in controcorrente ai gas caldi.*

*Esistono essenzialmente due tipologie:*

- forni rotativi (Long Rotary kiln - LRK)
- forni rotativi (Rotary kilns with preheaters – PRK)

### **Forno LRK**

*La lunghezza dei cilindri ruotanti è di circa 150 metri inclinati di 1÷4 gradi rispetto all'orizzontale e con diametri di circa 2,5÷4 metri. Il calcare è alimentato dalla parte alta, mentre la miscela combustibile più aria di combustione è bruciata nella parte bassa. La calce è scaricata dal forno in un raffreddatore dove è usata per preriscaldare l'aria di combustione. Infatti per ridurre i consumi termici sono stati sviluppati dei settori di preriscaldamento e di raffreddamento performanti, separati dal cilindro ruotante. È opportuno, infatti sottolineare che a differenza degli altri tipi di forni (tra cui anche il MFSK), gli scambi termici nella zona di fuoco di un forno rotativo dipendono poco dalla convezione, mentre si effettuano essenzialmente per conduzione e irraggiamento.*

*È l'unica tipologia di forno capace di calcinare un calcare che ha un indice di vuoto basso. Nonostante questo, nel caso in cui il preriscaldatore (o il raffreddatore) è a forma di tank, il forno rotativo perde la sua attitudine a calcinare un calcare a basso indice di vuoto. Le granulometrie del calcare usualmente utilizzate sono:*

- senza preriscaldatore e raffreddatore a forma di tank: 2÷40 mm
- con preriscaldatore e raffreddatore a forma di tank: 20÷60 mm

*Una caratteristica interessante del forno rotativo è la sua facoltà ad utilizzare una grande variabilità di combustibili: gas, liquido, solidi polverizzati, biomasse.*

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

- *qualità del refrattario; infatti nella sua parte ruotante, i refrattari di un forno rotativo soffrono enormemente (ovalizzazione della virola, shock termici, abrasione importante. Le campagne dei refrattari sono generalmente abbastanza corte dell'ordine di un anno (contro campagne > 20÷25 anni dei forni MFSK).*
- *macinazione fine del combustibile per avere la migliore combustione possibile*

*I LRK hanno i seguenti vantaggi:*

- *alta reattività nel cambio parametri (bassa inerzia);*
- *flessibilità nell'uso del combustibile;*
- *possibilità di utilizzare un calcare con forte tendenza alla decrepitazione (tendenza alla produzione di fini durante la calcinazione)*

*I più importanti svantaggi sono:*

- *alti consumi energetici (1400÷1500 kcal/kg CaO);*
- *bassissimi tenori in CO<sub>2</sub> nei gas prodotti (27÷30%), che richiedono l'inserimento di unità di concentrazione del gas da inviare in Sodiera per il suo ulteriore utilizzo;*
- *alto investimento rispetto al MFSK;*
- *importante produzione di "fini" in caso di calcare fragile;*
- *formazione di "anelli" (cioè agglomerati di polveri di carbone, solfato di calcio, argille) che impediscono il normale funzionamento.*

(OMISSIS)

*Figura 18: Schema di un forno LRK – forno rotativo lungo*

### **Forno PRK**

*In questo caso il forno rotativo può essere equipaggiato con preriscaldatori e sono quindi molto più corti dei convenzionali LRK. Essendo più breve si riducono le perdite energetiche per irraggiamento e convezione recuperando il calore dai gas esausti.*

(OMISSIS)

*Figura 19: Schema di un forno PRK – forno rotativo con preriscaldatore*

*Il PRK ha molte caratteristiche in comune con il lungo forno rotativo per cui rimandiamo al paragrafo precedente.*

*Ci sono però delle differenze peculiari tra le due specie.*

*È una tipologia di forni che, rispetto al LRK, richiede l'osservazione attenta di alcuni punti tra cui:*

- *tenuta dei gas dai punti di connessione tra il forno e il preriscaldatore*
- *dimensione del calcare: troppi fini potrebbero bloccare il preriscaldatore (in questo caso il preriscaldatore deve essere scelto in base alle dimensioni e alle proprietà del calcare alimentato. Infatti alcuni possono tollerare una pezzatura inferiore che può arrivare fino a 6 mm, mentre altri non possono operare con calcare fragile che è soggetto alla decrepitazione).*

*I PRK ha comunque rispetto al LRK dei consumi specifici energetici più bassi grazie al miglior scambio nel preriscaldatore (1150 kcal/kg CaO).*

## **Forni PFRK**

*Questa tipologia di forni è costituito da due cilindri verticali (più raramente tre) connessi da un canna fumaria realizzata nella parte bassa (a circa il 30% della loro lunghezza partendo dal fondo).*

*Nella figura 20 si riporta un esempio di tale forno e il suo principio di funzionamento:*

(OMISSIS)

*Figura 20: Esempio e principio funzionamento PFRK*

*Il metodo operativo presenta due aspetti principali.*

- *la zona di preriscaldamento in ciascun cilindro agisce come scambiatore di calore rigenerativo per riscaldare il calcare da calcinare. Il surplus di calore dei gas derivanti dalla calcinazione è trasferito al calcare dell'altro cilindro. Tutto questo garantisce un consumo specifico di energia molto basso.*
- *la calcinazione della calce avviene a temperature relativamente moderate (tra  $900\div1100$  °C). Questo rende il forno ideale per produrre calce con alta reattività e gas con bassi tenori di  $\text{CO}_2$ .*

*Nella seguente figura 21 si rappresenta graficamente il principio di funzionamento e i flussi dei gas per il forno PFRK.*

(OMISSIS)

*Figura 21: Principio funzionamento PFRK*

*Definendo con G il cilindro di sinistra e con D quello di destra, durante un semi-ciclo (della durata di circa  $10\div15$  minuti) sono introdotti:*

- *aria di raffreddamento della calce alla base dei due cilindri G e D;*
- *aria per la combustione in testa al cilindro G;*
- *il combustibile (in questo caso gas naturale) a circa due terzi dell'altezza partendo dalla base.*

*Il gas del forno è estratto dalla testa del cilindro D.*

*Durante il semi-ciclo successivo, le funzioni dei cilindri G e D sono invertite. Da questo tipo di funzionamento ne deriva che:*

- *i gas del forno è utile a preriscaldare il calcare e tutta l'aria di combustione; il rendimento termico del forno è molto alto;*
- *la cottura del calcare è realizzata essenzialmente in equicorrente e ciò permette di produrre una calce molto reattiva.*

*Purtroppo i gas uscenti dal forno hanno un bassissimo tenore in  $\text{CO}_2$  perché sono fortemente diluiti dall'aria di raffreddamento della calce. Inoltre la portata del gas s'interrompe per circa 1 minuto ad ogni inversione, cioè ogni  $10\div15$  minuti causando nel caso della Sodiera delle discontinuità deleterie per il processo di precipitazione del bicarbonato grezzo.*

*Il calcare deve essere utilizzato con una pezzatura non inferiore a  $20\div30$  mm e con un rapporto  $D_{\text{max}}/d_{\text{min}} \leq 2$ .*

*Una caratteristica interessante del forno rotativo è la sua facoltà ad utilizzare una grande variabilità di combustibili: gas, liquido, solidi polverizzati, biomasse.*

*È una tipologia di forno che richiede l'osservazione attenta della qualità del refrattario. Infatti gli shock termici a cui è sottoposto ad ogni inversione di funzionamento possono alla lunga creare problemi. Inoltre una volta acceso è sconsigliabile fermare il forno perché questo potrebbe ulteriormente ridurre la vita del refrattario. La vita del refrattario nei due cilindri e nella canna fumaria di collegamento è variabile tra 4 e 8 anni (contro campagne > 20÷25 anni dei forni MFSK).*

*I PFRK hanno i seguenti vantaggi:*

- *flessibilità nell'uso del combustibile;*
- *limitate specifiche per il tipo di combustibile da utilizzare;*
- *alta reattività della calce prodotta (soft burning);*
- *basso consumo specifico energetico (920 kcal/kg CaO)*

*I più importanti svantaggi sono:*

- *bassissimi tenori in CO<sub>2</sub> nei gas prodotti (<24÷26%) che richiedono l'inserimento di unità di concentrazione del gas da inviare in Sodiera per il suo ulteriore utilizzo;*
- *difficoltosa operatività di marcia;*
- *frequenti pulizie del condotto tra i due cilindri;*
- *limitata flessibilità di start/stop;*
- *non adatto al funzionamento con calcare soggetto alla decrepitazione;*
- *refrattario molto costoso rispetto ai MFSK;*

### **Forni ASK**

*Nella seguente Figura 22 è riportato uno schema semplificato del forno anulare e del suo principio di funzionamento.*

(OMISSIS)

*Figura 22: Schema e principio di funzionamento del forno anulare*

*Il forno anulare è un forno verticale che si caratterizza per i seguenti punti.*

- *il combustibile è introdotto su bruciatori periferici situati a due livelli diversi; per evitare delle temperature eccessive i bruciatori inferiori lavorano in netto eccesso di aria (fattore d'aria = 1,7) mentre quelli superiori lavorano in netto difetto di aria (fattore d'aria = 0,5);*
- *al fine di permettere una buona distribuzione del combustibile su tutta la sezione del forno delle travi radiali orizzontali sono piazzate nel forno stesso al di sopra di ogni bruciatore; queste travi prendono appoggio da una parte sulla parete esterna e dall'altra su un nucleo centrale. La sezione utile del forno è dunque la forma anulare;*
- *la parte finale della calcinazione è realizzata in equicorrente con i gas dei forni e questo permette d'ottenere una calce fortemente reattiva; tale tipologia di cottura in equicorrente impone di utilizzare degli iniettori che aspirano i gas sotto i bruciatori inferiori e li riciclano ai bruciatori stessi*

- una parte dei gas uscenti dalla zona di fuoco è introdotta nei recuperatori tubulari per riscaldare l'aria motore degli iniettori; questo recupero permette di raffreddare correttamente i gas del forno.

*Il calcare deve essere utilizzato con una pezzatura non inferiore a 20÷30 mm, di preferenza > 30 mm, e con un rapporto  $D_{max}/d_{min} \leq 3$ .*

*Tale forno utilizza combustibili gassosi, liquidi o solidi polverizzati.*

*I forni ASK hanno i seguenti vantaggi:*

- discreta flessibilità nell'uso del combustibile;
- buona distribuzione del calore con conseguente alta reattività della calce prodotta;
- basso consumo specifico energetico (1000 kcal/kg CaO);

*I più importanti svantaggi sono:*

- bassi tenori in  $CO_2$  nei gas prodotti (<29÷31%) che richiedono l'inserimento di unità di concentrazione del gas da inviare in Sodiera per il suo ulteriore utilizzo;
- difficoltosa operatività di marcia (è una tipologia di forno che richiede l'osservazione attenta e un controllo del processo veramente molto accurato e complicato);
- frequenti pulizie e manutenzioni degli ugelli del combustibile;
- "design" molto complicato;
- intasamento dei sistemi di recupero del calore.

*In Allegato 1 sono riassunte tutte le tecnologie di calcinazione del calcare analizzate con evidenziate le loro principali caratteristiche, vantaggi e svantaggi.*

*In base alle varie tecnologie analizzate, la Direzione Tecnica Centrale del Gruppo Solvay ha concluso che la tipologia di forno MFSK risulta essere la più conveniente nell'ambito della produzione del carbonato di sodio per i seguenti aspetti:*

- tenore di  $CO_2$  nei gas estremamente più alto rispetto alle altre tipologie, che permette di avere i miglior rendimenti possibili nel processo di precipitazione del bicarbonato di sodio grezzo evitando aumenti dei consumi specifici soprattutto in termini di vapore utilizzato in distillazione, energia utilizzata per la compressione del gas, consumo di cloruro di sodio (salamoia) per un montante stimato di circa 3÷4 M€/anno;
- "design" semplice con costi di investimento bassi rispetto agli altri forni;
- durata del refrattario molto più lunga, in generale > 20 anni (ad esempio rispetto ai LRK/PRK dove deve essere sostituito ogni anno e ai PFRK ogni 4÷8 anni);
- bassi consumi energetici;
- operatività molto semplice per il mantenimento della zona di fuoco che si basa essenzialmente sulla velocità di estrazione della calce e della portata di aria comburente alimentata.

*Tutto questo ha spinto sempre Solvay ad optare per equipaggiare con forni MFSK le proprie Sodiere. Infatti nelle sette Sodiere Solvay sono installati in totale 58 forni a calce di cui 57 MFSK e solo uno ASK (anulare).*

*In effetti:*

- il forno LRK/PRK (rotativo) è un eccellente forno, capace di bruciare tutti i tipi di combustibile e di valorizzare calcare difficili, ma sfortunatamente richiede un investimento molto elevato e il suo consumo termico è importante. Inoltre nel miglior

*dei casi non produce un gas con un tenore superiore al 30% in CO<sub>2</sub> richiedendo quindi una unità di riconcentrazione del gas stesso per il suo utilizzo in Sodiera.*

- *Il forno PFRK è un forno molto complicato che lavora in maniera discontinua e ciclica (mentre la sodiera è un processo continuo). Questo forno è utile per i produttori di calce viva per il suo buon rendimento termico e la reattività della calce che deriva dalla cottura in equicorrente, ma nel caso del processo del carbonato di sodio ha un grosso handicap: l'aria di raffreddamento della calce non partecipa alla combustione e ciò causa un gas molto povero in CO<sub>2</sub> non adatto alla Sodiera.*

*Nel caso del forno ASK (forno anulare) la Direzione Tecnica Centrale (RD&T) Solvay negli anni '90 decise di investire su tale tipologia di forno. Fu realizzato un forno anulare nell'impianto "Soda Ash" di Torrelavega (Spagna) per effettuare una prova industriale e capire la convenienza a replicare tale tecnologia in tutte le Sodiere del gruppo.*

*La RD&T riteneva interessante valutare questa possibilità per i seguenti aspetti.*

#### *Trasferimento di calore dalla testa alla base del forno*

*L'aria introdotta nel FCH deve assicurare la combustione del combustibile, talvolta con un leggero eccesso d'aria. Nel bilancio termico si osserva:*

- *la portata di aria ingresso forno è superiore a quella necessaria per ben raffreddare la calce in uscita;*
- *la portata del calcare in ingresso è insufficiente per ben raffreddare i fumi in uscita.*

*È quindi possibile ridurre il consumo termico trasferendo una parte del calore dei fumi all'aria. Il forno anulare realizza questo trasferimento riscaldando una parte dell'aria di combustione in un recuperatore dai fumi uscenti dalla zona di calcinazione (vedi Allegato 2).*

#### *Gestione delle temperature*

*Una fiamma di un combustibile bruciato con un eccesso di aria del 30% genera delle temperature dell'ordine di 2000 °C con danni inevitabili per il refrattario (vedi Allegato 3). Questo impedisce di inserire un unico bruciatore su un forno verticale. Invece disponendo i bruciatori su due stadi è possibile lavorare con un forte eccesso di aria sui bruciatori inferiori (fattore d'aria = 1,7) e con un difetto di aria sui bruciatori superiori (fattore d'aria = 0,5) in modo da limitare le temperature a 1300 °C a ciascuno stadio. L'eccesso d'aria globale sarà del 30% (fattore d'aria 1,3).*

#### *Cottura in equicorrente.*

*In un forno anulare la fine della decarbonatazione è realizzata nella parte inferiore della zona della calcinazione, in una zona dove il gas e i solidi circolano in equicorrente. Ne risulta una calce prodotta molto reattiva (vedi Allegato 4). La realizzazione di una zona in equicorrente necessita di aspirare una parte dei gas e reintrodurli nel forno. Questo è realizzato con degli eiettori, alimentati con aria compressa, perché dei semplici ventilatori sono inadatti (gas caldi, polveri e incrostazioni).*

*La Solvay decise nel 1992 di investire circa 10,5 M€ per la realizzazione del forno anulare e degli apparecchi connessi (vedi in Allegato 5 rappresentazione schematica). La realizzazione e la messa in servizio durò 30 mesi.*

*Le ragioni per cui il Gestore non ha deciso più da quel momento di realizzare nuovi forni anulari in sostituzione di quelli verticali sono state molteplici:*

- *durante il funzionamento il refrattario del forno anulare ha subito delle forti infiltrazioni e localmente si è fuso. Tale fenomeno è spiegabile attraverso il surriscaldamento a più di 1600 °C;*

- *si sono avuti notevoli problemi sui nastri trasportatori installati sull'uscita della calce, con principi d'incendio a causa della difficoltà a gestire la temperatura della calce che ha raggiunto anche valori di 300 °C in alcuni momenti;*
- *necessità di notevoli pulizie periodiche che occupano il personale del turno due ore al giorno;*
- *importanti problemi sulla gestione degli eiettori e dei bruciatori;*
- *gestione dei parametri di processo molto più difficoltosa rispetto ai MFSK;*
- *marcia del forno non soddisfacente negli anni rispetto alle garanzie fornite dal costruttore sia in termini di:*
  1. *produzione della CaO libera*
  2. *concentrazione in CO<sub>2</sub> dei gas*
  3. *consumo termico*

(OMISSIS)

- *necessità di inserire un sistema di riconcentrazione della CO<sub>2</sub> nei gas in uscita dal forno per portarli ad un valore di circa 41% vol in CO<sub>2</sub> in modo da massimizzare il rendimento di precipitazione del bicarbonato grezzo. Ad esempio, nel caso di Rosignano, volendo sostituire almeno una batteria di forni (circa 5 forni su 10) con forni anulari occorrerebbe prevedere almeno:*
  1. *la realizzazione di 3 forni anulari (tipo Torrelavega) e apparecchi correlati per una spesa complessiva di circa 50 M€;*
  2. *un sistema di recupero dei gas in uscita dai suddetti forni e loro riconcentrazione in CO<sub>2</sub> attraverso un impianto di cattura della CO<sub>2</sub>. Tale impianto dovrebbe garantire di riconcentrare circa 4 t/h di CO<sub>2</sub> da gas al 32% vol fino al 100% vol per avere un gas finale al 41% vol. Per realizzare tale impianto occorrerebbe un investimento di circa 7 M€ e un aumento dei costi di produzione di circa 1,6÷1,7 M€/anno;*
  3. *importanti modifiche non valutate economicamente:*
    - *al sistema di alimentazione del calcare*
    - *al sistema di alimentazione del combustibile*
    - *al sistema di estrazione e gestione della calce*
    - *al sistema di gestione dei gas in uscita dai nuovi forni*

*tali modifiche, comunque, visti i volumi e le dimensioni delle apparecchiature, sono dell'ordine di milioni di euro che andrebbero ad accrescere le spese appena citate.*

*Nota importante: nel caso di Rosignano la scelta di considerare la realizzazione di modificare almeno una batteria di forni e non uno solo è dovuta ai seguenti motivi:*

  - *cambiare la tecnologia di calcinazione del calcare come richiesto dalla prescrizione avrebbe senso solo applicandola ad almeno la metà della produzione impiantistica per ottenere eventuali risultati;*
  - *per la conformazione del settore forni a calce avere un solo forno anulare in mezzo ad una batteria di MFSK renderebbe la gestione operativa praticamente impossibile.*

5.1 Alla luce di quanto riportato e delle analisi svolte, il Gestore, in linea con i dettami della Direzione Tecnica Centrale Solvay, ritiene la tecnologia MFSK sia la più adatta al proprio processo e, anche in relazione ai risultati non soddisfacenti della prova con il forno anulare di Torrelavega e agli enormi investimenti che tale nuova tecnologia richiederebbe, ritiene quale soluzione migliore il mantenimento dell'attuale tecnologia di calcinazione del calcare.

## **6. Conduzione dei Forni a Calce in un range ottimale rispetto al carico massimo in modo da ottimizzare la zona di cottura.**

Come già descritto nella risposta alla prescrizione 30 dell'AIA 2015 la Sodiera di Rosignano ha installato 13 forni a calce di cui 10 risultano in servizio (luglio 2022). Gli altri 3 forni risultano spenti (in stato di conservazione o in revamping manutentivo).

*La cottura del calcare fornisce le materie prime necessarie al processo di produzione della soda:*

- *anidride carbonica ( $\text{CO}_2$ ), utilizzata nel settore colonne di carbonatazione*
- *ossido di calcio, detta anche calce ( $\text{CaO}$ ), che per idratazione viene trasformato in idrossido di calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , detto anche "latte di calce", il quale è utilizzato nel settore distillazione per il recupero dell'ammoniaca e nel settore depurazione salamoia.*

*La cottura avviene a una temperatura oltre  $900^\circ\text{C}$  nella zona centrale dei forni a calce. La conduzione dei forni è mirata a mantenere le temperature in alto e in basso ai forni a valori ottimali per cercare di avere la zona di cottura la più possibile centrata e concentrata. Tutto questo permette di garantire il miglior processo di cottura possibile con ripercussioni positive nel processo di idratazione del  $\text{CaO}$  e nel settore di distillazione in cui il latte di calce è utilizzato.*

*In questo contesto è importante condurre i forni stessi ad un carico adeguato rispetto alla marcia della Sodiera. È infatti opportuno sottolineare che per garantire la migliore gestione della zona di fuoco i Forni a Calce devono essere condotti ad un carico che sia compreso nell'intervallo 60÷90% del carico massimo. Questo range risulta ottimale in quanto:*

- *valori più alti determinano uno stress termico eccessivo con delle evidenti difficoltà di gestione dei parametri di processo degli stessi (vedi temperature di testa e di fondo, spostamento della zona di fuoco dalla parte centrale e suo allargamento, produzione di calcare non completamente cotto – "malcotti", ecc...);*
- *valori più bassi comportano comunque problemi di gestione. Infatti abbassando troppo il carico del forno la quantità di aria soffiata all'interno dello stesso è troppo bassa rispetto alle superfici di passaggio. Ne risulta quindi una cattiva distribuzione dell'aria, con zone attraversate dall'aria stessa (con formazione di "lingue di fuoco") e zone non attraversate con cattiva cottura del calcare. Tutto questo determina difficoltà di gestione dei parametri di processo (produzione malcotti, ingestibilità della zona di fuoco con zone molto calde e ad altre più "fredde", ecc....)*

*Per quanto sopra evidenziato il management dell'unità produttiva Sodiera giornalmente monitora i parametri di processo dei forni ed in particolare adegua il numero di quelli in marcia (mettendone, se necessario, alcuni in stand-by fermando il relativo ventilatore di flussaggio dell'aria comburente) per garantire il carico del singolo forno all'interno del range 60÷90% con l'obiettivo ideale di mantenersi entro 70÷80%.*

*Per fare questo il management dell'unità produttiva Sodiera effettua giornalmente (ormai da diversi anni) una riunione specifica per il monitoraggio dei forni calce e per decidere le variazioni dei parametri tra cui anche il numero di forni da mantenere in marcia.*

**6.1** Di seguito si riporta l'andamento della percentuale media mensile del carico dei forni a calce rispetto al carico massimo (determinato in base ai dati progettuali degli stessi) dal 2017 ad oggi (Figura 23).



(OMISSIS)

*Figura 23: Fattore di utilizzo medio mensile dei forni a calce di Rosignano rispetto al carico massimo*

Come è possibile evincere dal grafico sopra riportato, risulta evidente come la gestione dei forni sia fatta per cercare di rispettare il fattore di utilizzo sopra dichiarato, che è anche quanto era richiesto nella Prescrizione 30 dell'AIA 2015.

Il risultato di questa gestione è di avere la posizione media della zona di fuoco dei forni molto centrata.

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. La suddetta gestione è regolarmente attiva e garantisce la corretta posizione della zona di fuoco nel profilo dei forni (vedi Figura 23a situazione aggiornata fino a Gennaio 2023).

(OMISSIS)

*Figura 23a*

Aggiornamento all'8 Agosto 2023. CONCLUSO. L'attività era già conclusa, consolidata e regolarmente attiva a febbraio 2023 con la corretta posizione della zona di fuoco nel profilo dei forni: in Figura 23b la situazione aggiornata fino a Luglio 2023.

(OMISSIS)

*Figura 23b*

## **7. Mantenimento dei livelli della miscela calcare-carbone all'interno dei forni a calce.**

*La gestione del processo di marcia di un Forno a Calce (FCH) è fondamentale per garantire una corretta cottura del calcare, in modo che sia possibile ottenere in uscita un CaO di ottima qualità per avere, in seguito nel settore Dissoluzione, un latte di calce (CaOH<sub>2</sub>) con elevata reattività.*

*Per garantire quanto sopra è necessario ottenere la massima efficienza dei forni, attraverso il corretto livello di miscela calcare/carbone nei forni e garantendo quindi il rispetto dei tempi di residenza del materiale all'interno, rispettando i dati di progetto del forno stesso.*

*Prima del 2013 tale livello era effettuato mediante "tasteggio", un sistema a pistone pneumatico/meccanico che, mediante un'asta di metallo di lunghezza 3.5 m e corsa 1 m, misurava la posizione del materiale. L'efficienza di questo sistema era minima dato che fungendo da livellostato non permetteva di conoscere la reale posizione del materiale al di sotto del campo di lavoro del pistone. Dal 2013 il Gestore ha dotato l'impianto di livelli di tipo radar che potessero garantire una lettura più precisa e con un campo di lavoro più ampio. In effetti per avere basse temperature per le operazioni di manutenzione in testa ai forni, è realizzato volutamente un maggiore vuoto per poi caricare rapidamente il calcare fresco e abbassare quindi le temperature. Tale processo nel passato non era seguito in maniera corretta in quanto il campo di lavoro del livello a tasteggio era di circa 1 mt e quindi al di sotto di tale misura si perdeva l'idea del vuoto all'interno del forno.*

*La modifica realizzata è stata quella di inserire dei livelli radar (uno per ogni forno) dalla parte opposta alla già presente asta di misura pneumatica a circa 120°. Il livello radar è stato inoltre inserito sulla regolazione di livello dell'apparecchio per la gestione in automatico del carico. Questo ha permesso di potere gestire al meglio i parametri di marcia illustrati in ogni situazione (anche quelle di preparazione per la successiva manutenzione come sopra descritto) e fare sì che l'apparecchio sia sempre al livello desiderato. L'inserimento del livello radar è stato oggetto di molte prove empiriche e aggiustamenti dovuti alla peculiarità dell'applicazione.*

*Le prove sono state realizzate per un periodo di circa 1÷2 anni e la completa installazione è stata ultimata durante il 2013. D'allora le misure radar dei forni a calce sono completamente funzionanti ed inserite sulla regolazione di livello dei forni.*

7.1 A titolo di esempio, si riporta (Figura 24) l'andamento del livello del forno 11 a partire dal 1 gennaio 2022 fino al 30 giugno 2022, in relazione al "set-point" impostato. È possibile vedere come nel caso di preparazioni per le operazioni di manutenzione il *set-point* di regolazione del livello del forno sia volutamente diminuito per fare il vuoto necessario per il successivo abbassamento di temperature ad opera di un rapido carico di calcare fresco. È quindi evidente come il livello del forno sia gestito in maniera precisa e controllata in tutte le fasi di processo.

(OMISSIS)

*Figura 24: Andamento livello FCH11 in relazione al set-point*

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. La suddetta gestione è regolarmente attiva e garantisce la corretta posizione della zona di fuoco nel profilo dei forni (vedi figura 24a per andamento livello forno 12 ultimi 2 mesi).

(OMISSIS)

*Figura 24a*

Aggiornamento all'8 Agosto 2023. CONCLUSO. L'attività era già conclusa, consolidata e regolarmente attiva a febbraio 2023 con la corretta posizione della zona di fuoco nel profilo dei forni: in Figura 24b per andamento livello cilindro Forno negli ultimi 2 mesi.

(OMISSIS)

*Figura 24b*

## **8. Automazione/digitalizzazione del sistema di controllo del processo di calcinazione del calcare**

Nell'ottica di migliorare la regolazione delle temperature alto e basso Forni a calce e stabilizzare le relative zone di fuoco, il Gestore ha studiato ed elaborato un nuovo sistema di controllo digitale (ARC). Dopo mesi di studio e prove è in corso la messa in marcia definitiva.

La precedente struttura di controllo era così strutturata:

- il flusso d'aria ai forni era fissato dall'operatore così come la velocità di estrazione rotativa;
- l'alimentazione dell'aria era impostata secondo 2 obiettivi: mantenere la temperatura della calce in un determinato intervallo e soddisfare la richiesta di gas nel processo;

Questo sistema di regolazione causa una certa variabilità dei parametri della zona di fuoco, dovuta principalmente alle modifiche da parte dell'operatore del set point della velocità di estrazione con conseguente variazione dell'alimentazione al forno attraverso il controllo del livello.

Il nuovo sistema ARC è stato studiato da un team di 11 tecnici con competenze nell'ambito dei sistemi di controllo avanzato, della digitalizzazione e della conoscenza del processo di calcinazione di Forni a Calce (MFSK).

L'obiettivo del progetto è stato di implementare un concetto ARC nel sistema di controllo Foxboro IA/S del settore Forni a calce (FCH). L'idea principale di questo controllo è di bilanciare il carico dei FCH seguendo la temperatura di fondo dei forni, favorendo la produzione di quelli con temperatura di fondo inferiore. In questo sistema di controllo sono inseriti altri algoritmi per controllare le temperature superiori, il flusso d'aria ecc...

Senza andare nel dettaglio del complesso sistema di controllo, di seguito sono elencati gli aspetti che il nuovo metodo ARC di regolazione automatica prende in considerazione:

- il sistema di alimentazione dei forni;
- ripartizione del carico di ogni forno;
- estrazione della calce dal fondo del forno;
- le temperature alto e basso forni;
- il controllo del flussaggio di aria in base alle richieste dei consumatori del gas FCH

Di seguito si riporta in figura 25 lo schema del nuovo sistema.

Inoltre in Figura 26 si può vedere la distribuzione delle temperature dei forni prima della modifica e in Figura 27 la nuova distribuzione in base alle prime prove effettuate.

L'investimento per tale modifica è di circa 150 k€.

(OMISSIS)

*Figura 25*

(OMISSIS)

*Figura 26. Distribuzione temperature prima della implementazione*

(OMISSIS)

*Figura 27. Distribuzione temperature dopo la implementazione*

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il suddetto ARC è stato implementato, testato e regolarmente mantenuto in servizio dando buoni risultati in condizioni di marcia piuttosto stabili. Nel 2023 è previsto un ulteriore step di aggiornamento per garantire il buon funzionamento anche in caso di variazioni di marcia più marcate. Per tale attività è previsto un ulteriore investimento di circa 70 k€. L'attività sarà completata entro la fine del 2023 (vedi figure 27a e 27b per andamento rispettivamente delle temperature basso FCH, che generalmente devono essere mantenute tra 40÷70 °C e concentrazione CO<sub>2</sub> nel gas).

(OMISSIS)

*Figura 27a*

(OMISSIS)

*Figura 27b*

Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il suddetto ARC continua ad essere regolarmente mantenuto in servizio dando buoni risultati in condizioni di marcia piuttosto stabili. Si conferma che nel 2023 è previsto l'ulteriore step di aggiornamento per garantire il buon funzionamento anche in caso di variazioni di marcia più marcate. L'attività prevede un ulteriore investimento di circa 70 k€ e si conferma che sarà completata entro la fine del 2023 (vedi figure 27a1 e 27b1 per andamento rispettivamente delle temperature basso FCH; da notare che in figura 27a1 la linea relativa alla temperatura basso seconda batteria in alcuni casi si annulla per fermata programmata estrazioni seconda batteria per preparazioni lavori di riduzione di marcia prevista in Agosto)

(OMISSIS)

*Figura 27a1*

(OMISSIS)

*Figura 27b1*

## **9. Gestione del bilanciamento del soffiaggio dei Forni a calce per evitare il fenomeno dell'*overblowing***

Il gas prodotto dai Forni a Calce (40% CO<sub>2</sub>) è utilizzato come materia prima per la produzione del carbonato di sodio e nell'impianto di produzione del bicarbonato di sodio, in quanto come prevede il bilancio di ogni Sodiera il gas è prodotto in esubero rispetto alla capacità della Sodiera stessa e quindi la quantità in eccesso è valorizzata per la produzione del bicarbonato.

È però necessario porre attenzione a non utilizzare più gas di quello necessario, perché questo causa il cosiddetto fenomeno dell'*overblowing*. In questo caso per sostenere la maggior produzione di gas (CO<sub>2</sub> 40%) è necessario soffiare più aria nei forni a calce. Questo determina uno spostamento della zona di fuoco nella parte alta causando una cattiva cottura che a sua volta porta ad aumentare l'estrazione della calce (meno reattiva). Tutto questo quindi, come è possibile comprendere, causa una degenerazione delle performance dei forni a calce con ripercussione sulla qualità del latte di calce.

Per questo motivo il Gestore giornalmente adegua la marcia dei propri impianti e i consumi del gas proveniente dai forni a calce al fine di garantire le corrette temperature dei forni e quindi la migliore qualità dei Forni a Calce.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. La suddetta gestione è regolarmente applicata eliminando tutte le deviazioni che portano ad un consumo anomalo di gas (CO<sub>2</sub>) da parte degli utilizzatori*

## **10. Miglioramento della fase di dissoluzione del CaO**

La qualità del latte di calce non dipende solamente dalla qualità della calce prodotta dai forni a calce, ma anche dal modo in cui essa è dissolta nell'acqua. In particolare, come molti studi e documenti bibliografici dimostrano, la reattività del latte di calce è molto sensibile ai seguenti fattori:

- Composizione dell'acqua
- Temperatura dell'acqua

Per quanto riguarda la composizione dell'acqua, la reattività è impattata negativamente specialmente dalla presenza di cloruri e solfati, mentre per quanto riguarda la temperatura essa è impattata negativamente dalle basse temperature.

Per questo motivo il Gestore negli ultimi mesi sta apportando notevoli modifiche sui propri impianti al fine di garantire una maggiore disponibilità di acqua dolce attraverso ricicli interni al fine di minimizzare il prelievo dal territorio.

Considerando che l'acqua deve essere scaldata (sempre attraverso scambi di calore interni) a temperature > 80°C, è necessario ridurre il pH ed impedire la precipitazione dei carbonati di calcio. Tutto questo è fatto con una serie di investimenti conclusi in questo periodo per un

ammontare pari a circa 300 k€, comprensivi sia delle modifiche necessarie per i ricicli interni sia per la regolazione del pH.

Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Per quanto riguarda la composizione dell'acqua si cerca di massimizzare l'utilizzo di acqua dolce valorizzando recuperi interni a livello di stabilimento adeguati alla disponibilità del momento (vedi gestione eventuali crisi idrica per assenza piogge). A livello temperatura l'impianto di acidificazione suddetto è regolarmente in servizio positivamente. Ulteriori modifiche potrebbero essere utili per la gestione della massima temperatura raggiungibile all'interno dei dissolvitori della calce, nei prossimi mesi una verifica su tale questione sarà realizzata e gli eventuali risultati saranno evidenziati in seguito (in figura 27c andamento dei due pH-metri per acidificazione acqua DV e in figura 27d l'andamento della temperatura dell'acqua DV).

(OMISSIS)

*Figura 27c*

(OMISSIS)

*Figura 27d*

Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Si conferma che anche in questi ultimi 6 mesi si è massimizzato l'utilizzo di acqua dolce ai dissolvitori della calce (100% di acqua dolce invece del 75% di acqua dolce e 25% di acqua di mare) valorizzando recuperi interni a livello di stabilimento adeguati alla disponibilità del momento (vedi gestione eventuali crisi idrica per assenza piogge). A livello temperatura l'impianto di acidificazione suddetto è stato regolarmente in servizio positivamente. (in figura 27c1 andamento dei due pH-metri per acidificazione acqua DV e in figura 27d1 l'andamento della temperatura dell'acqua DV). In questi mesi non si sono evidenziate ulteriori migliorie da apportare all'interno dei DV per ulteriore aumento della temperatura. I valori raggiungibili con tale assetto permettono infatti già di avere temperature molto elevate e corrette per massimizzare la reattività della calce.

(OMISSIS)

*Figura 27c1*

(OMISSIS)

*Figura 27d1*

## 11. Controlli sulla qualità del latte di calce prodotto

Il Gestore ha installato, sulla linea del latte di calce prodotto dal settore Forni a Calce, un analizzatore in linea (investimento di circa 100 k€) che permette di analizzare sia la concentrazione di  $\text{OH}^-$  (reattività della calce) sia la concentrazione di  $\text{CO}_3$  (resistenza alla crepitazione del calcare). Il Gestore in questa maniera monitora i due parametri principali in maniera continua e prende le opportune decisioni lavorando sugli aspetti sopra descritti modificandoli, dove necessario, per migliorare la qualità della calce.

(OMISSIS)

*Figura 28. Analizzatore tenore OH e CO<sub>3</sub>*

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. CONCLUSO. L'analizzatore è in regolare servizio dando ottimi risultati e indicazioni per la corretta gestione dell'impianto.*

## **SOLIDI DERIVANTI DA EFFLUENTI ALCALINI**

Il Gestore, nell'ottica di riduzione dei solidi generati, ha individuato un ulteriore campo di miglioramento. Attualmente il processo prevede alcuni effluenti particolarmente alcalini (contenenti carbonato di sodio e/o bicarbonato di sodio) che, convogliati nel Fosso Bianco e miscelati con il resto degli effluenti ricchi di calcio, determinano la formazione e precipitazione di solidi sotto forma di carbonato di calcio (calcare).

In particolare lo *stream* preso in considerazione è quello proveniente dalla platea del settore seccatoi della soda leggera e colonna di debicarbonatazione (DCB). In questo settore si genera un effluente liquido con concentrazioni variabili di carbonato e bicarbonato di sodio derivanti da due diverse "sorgenti":

### **1. Acqua di lavaggio delle tenute dei seccatoi della soda leggera nella produzione di carbonato di sodio**

I seccatoi della soda leggera sono apparecchi rotanti in cui il bicarbonato di sodio grezzo, ad opera di vapore non a contatto diretto, è calcinato per produzione di soda leggera e di una corrente gassosa contenente vapore acqueo, anidride carbonica e ammoniaca gassose; tale corrente gassosa, opportunamente raffreddata e trattata, è recuperata verso il processo Sodiera.

Tra la parte statorica e rotante dei seccatoi esiste ad oggi un tipo di tenuta a baderna (tenuta con gomma) che però non garantisce una tenuta perfetta causando perdite non trascurabili di prodotto, costringendo a lavare la sezione esterna della tenuta con una portata importante di acqua. Quest'ultima, dilavando la tenuta, scioglie il carbonato di sodio che a sua volta reagendo con il calcio presente nell'effluente totale produce dei solidi. Soltanto dopo 5÷6 mesi di marcia dell'essiccatore lo spessore delle baderne (50x50 mm) si dimezza aumentando notevolmente la distanza tra parte fissa e parte rotante, permettendo il passaggio sempre maggiore del prodotto verso l'esterno. Gli elementi in ghisa/acciaio sono soggetti a fenomeni di

abrasione/corrosione dovuti al prodotto trattato aumentando anche in questo caso la distanza tra parte fissa e mobile ed il passaggio del prodotto.

Negli anni il Gestore ha provato ad applicare sistemi di tenuta diversi (dalla classica baderna) tutti abbandonati perché inefficienti

- Una tenuta a scaglie supplementare esterna alla tenuta a baderna. Questo sistema è stato abbandonato perché dopo la prima fuoriuscita di prodotto non c'era la possibilità di registrazione e la tenuta rimaneva aperta.
- Sostituzione del sistema di tenuta a baderna montando una serie di eliche sulla parte rotante per riportare il prodotto all'interno del seccatoio con la rotazione dello stesso. Inizialmente i risultati erano accettabili, ma successivamente l'abrasione/corrosione dei vari componenti ha portato a perdite importanti come per la tenuta a baderna o anche superiori.
- Montaggio di due camere d'aria circolari dietro alle due baderne di sezione ridotta per tenerle costantemente a contatto con la parte ruotante compensando anche i fenomeni di oscillazione e spostamenti radiali del tamburo dovuti alle piegature del seccatoio e/o alla non perfetta centratura tra le parti fissa e mobile dovuta anche alle grandi dimensioni in gioco. Ma anche in questo caso la prova è stata abbandonata visto che dopo solo 2 mesi di funzionamento le camere d'aria si rompevano.

Dopo alcuni studi con la Direzione tecnica centrale è stato deciso di modificare l'attuale sistema di tenuta con una di tipo meccanico con giochi costantemente assicurati che assicurano bassissime perdite di prodotto e quindi un utilizzo trascurabile di acqua per mantenere fluidificata la sezione di tenuta.

In sostituzione del vecchio sistema a baderna sono stati costruiti e montati i nuovi elementi (fisso e rotante) in acciaio inox SAF 2205, materiale idoneo e performante per il prodotto trattato e le condizioni di esercizio. Sulla parte fissa sono state montate le due flange del nuovo kit di tenuta che contengono a sandwich i 16 settori di tenuta, tenuti costantemente a contatto con l'anello rotante da 2 funi metalliche tenute in tensione dai relativi contrappesi. Il sistema è libero radialmente ed ha la possibilità di seguire costantemente gli eventuali spostamenti del seccatoio causati da disallineamenti, piegature dello stesso impedendo costantemente la fuoriuscita del prodotto ed evitando ingressi d'aria. Dopo la registrazione iniziale dei contrappesi il sistema non ha bisogno di interventi particolari eccetto qualche lavaggio esterno (4÷5 all'anno al bisogno) in aggiunta all'impianto di lavaggio fisso.

Per garantire il movimento dei settori di tenuta tra le piastre di fissaggio è stato previsto un impianto per il lavaggio esterno della tenuta con acqua demi in 3 punti ben definiti. Ogni punto è dotato di rotametro per la regolazione della portata dell'acqua con allarme in sala controllo per minima portata. È stato previsto anche un rotametro generale che impedisce l'avviamento del seccatoio se non è garantita la minima portata e con allarme e successivo blocco del seccatoio se durante la marcia la portata scende sotto il minimo consentito.

(OMISSIS)

*Figura 29. Schema d'insieme nuova tenuta*



Recentemente è stata installata tale tenuta su uno degli 8 seccatoi presenti in Sodiera. I risultati sono molto positivi e quindi il Gestore ha deciso di procedere con la sostituzione delle vecchie tenute dei restanti 7 seccatoi per una spesa complessiva ulteriore di circa 3.100 k€. Vista la complessità del lavoro non potranno essere modificati più 1÷2 essiccatori all'anno e quindi tale investimento sarà progressivo e distribuito in più anni.

(OMISSIS)

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso. Durante il 2023 altri due seccatoi (oltre a quello già modificato) saranno equipaggiati con la nuova tenuta. La modifica su un seccatoio (SHT2) è in corso e sarà completata nel mese di Maggio 2023. Successivamente nella seconda parte dell'anno tale modifica sarà applicata anche al terzo seccatoio (molto probabilmente il SHT8). Con la Business Unit abbiamo già valutato l'investimento per installare nel 2024 la nuova tenuta ad ulteriore seccatoi Di seguito l'attuale cronoprogramma di realizzazione*

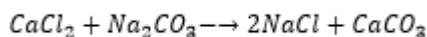
(OMISSIS)

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il lavoro è in corso. Durante i primi 6 mesi del 2023 è stato modificato con il nuovo sistema di tenuta il seccatoio n°2 (SHT2) della tabella sopra ed è ad oggi regolarmente in marcia con ottimi risultati. È iniziato il lavoro per il seccatoio n°3 (SHT8) che dovrà essere completato nei primi mesi del 2024. È in programma per 2024 di proseguire la dinamica di investimenti per installare nel 2024 la nuova tenuta ad un ulteriore seccatoio. Si conferma dunque il piano di investimento di circa 3 M€ sopra evidenziato.*

(OMISSIS)

## **2. Overflow acque madri del processo di produzione del bicarbonato di sodio**

Dal bilancio di materia sull'impianto di produzione del bicarbonato tradizionale risulta esserci un avanzo di acque madri (*overflow* in platea zona DCB) di alcuni m<sup>3</sup>/h, dovuti essenzialmente ad ingressi di acqua demineralizzata aggiunta in punti particolari dell'impianto allo scopo di fluidificare lo slurry prodotto. Questo *overflow*, oltre a determinare uno spreco di acqua demineralizzata e di perdita di prodotto nell'effluente, causa la precipitazione di carbonato di calcio nell'effluente totale in uscita dal processo Sodiera incrementando la quantità di solidi emessi.



L'attività consisterà nella realizzazione di una rete di acque madri per sostituire gli ingressi di acqua demineralizzata con acque madri.

A causa della natura del fluido, la rete dovrà essere continuamente flussata e per questo motivo sarà costituita da un anello, ovvero si tratterà di un manifold che partirà dalla riserva delle acque madri, raggiungerà i punti stabiliti dove ci saranno degli opportuni stacchi e tornerà nella

riserva. Per assicurare la circolazione del fluido sarà necessaria una pompa dedicata. L'investimento per realizzare tale modifica sarà di circa 150 k€.

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il lavoro è in corso. È in corso l'ingegneria di dettaglio. Secondo l'attuale cronoprogramma (che comprende: ingegneria, fornitura apparecchi e materiale, prefabbricazione e montaggio parte meccanica, montaggio parte elettrostrumentale, commissioning) il lavoro sarà concluso entro Settembre - Ottobre 2023 (di seguito l'attuale cronoprogramma).*

(OMISSIS)

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il lavoro è in corso. L'ingegneria di dettaglio è conclusa. Il cronoprogramma è stato aggiornato a fine Giugno 2023. Come si può vedere dalla tabella successiva il lavoro sarà concluso a fine ottobre 2023 con l'allaccio della pompa. Seguirà poi il commissioning, per cui l'impianto potrà entrare in esercizio nei prossimi mesi. Rispetto al cronoprogramma precedente il ritardo è stato generato essenzialmente dai tempi di acquisto della pompa che sono risultati molto più lunghi del previsto.*

(OMISSIS)

## **SOLIDI DERIVANTI DA DEPURAZIONE SALAMOIA**

Come descritto nel PIC, la salamoia vergine proveniente da Ponteginori è trattata per togliere gli ioni più dannosi (solfati, calcio e magnesio) sia per il processo di produzione del carbonato di sodio sia per il processo di elettrolisi di Inovyn.

In particolare i fanghi separati nei decantatori e costituiti essenzialmente da carbonato di calcio e idrossido di magnesio sono inviati ad un ispessitore per addensarli, successivamente carbonatarli per trasformare l'idrossido di magnesio in carbonato di calcio e poi successivamente attaccarli con acido cloridrico distruggendo i solidi presenti in sali solubili (cloruro di magnesio e cloruro di calcio).

Per rendere questo processo il più possibile efficiente è necessario avere sempre una buona disponibilità di acido. Quest'ultimo è prodotto e fornito dalla Società Inovyn di Rosignano ed è utilizzato essenzialmente per 3 consumi:

- produzione acqua demineralizzata
- regolazione pH dello scarico finale (SF)
- distruzione fanghi depurazione salamoia

Per migliorare la disponibilità e ottimizzare il processo il Gestore sta valutando l'utilizzo di soluzioni circolari. In particolare sta valutando integrazioni con progetti di investimento in altri siti di produzione del Gruppo Solvay: questo punto sarà oggetto di approfondimento negli aggiornamenti della presente relazione che la società Solvay provvederà ad inviare regolarmente così come indicato nell'ultimo paragrafo della presente relazione

*Aggiornamento all'8 Febbraio 2023. Il Gestore ha individuato una nuova possibilità di approvvigionamento di ulteriore acido cloridrico proveniente da un altro stabilimento europeo che andrebbe ad aggiungersi a quello già disponibile nel sito di Rosignano. La soluzione necessita di essere verificata dapprima da un punto di vista quali-quantitativo e, successivamente, dal punto di vista logistico: si tratterebbe infatti di un trasporto via ferrovia per garantire la continuità di fornitura, ma che comporta altresì la realizzazione di idoneo sistema di scarico che al momento non esiste, con tutto ciò che ne discende dal punto di vista autorizzativo.*

*Aggiornamento all'8 Agosto 2023. Il Gestore ha realizzato le verifiche qualitative dell'acido cloridrico che potrebbe essere disponibile in un altro stabilimento europeo e legato ad un progetto di espansione di capacità dello stesso. Le analisi chimiche confermano la compatibilità con l'utilizzo previsto. Sono in corso gli studi dal punto di vista logistico in termini di disponibilità di tracce ferroviarie, disponibilità di vagoni adatti al trasporto dell'acido e di integrazione con gli attuali flussi di merce previsti in ingresso allo stabilimento. In caso di esito positivo si provvederà a proseguire lo studio con la progettazione di un idoneo sistema di scarico e di stoccaggio per l'ottenimento delle necessarie autorizzazioni.*

## **INVESTIMENTI**

In questo paragrafo si riassumono tutti i nuovi investimenti relativamente alle sopra elencate attività.

(OMISSIS)

## **CONCLUSIONI**

Gli interventi che sono elencati nella presente relazione rappresentano, al momento, le nuove potenziali soluzioni tecnico-impiantistiche che sono state individuate per l'impianto di produzione di soda di Rosignano al fine di ridurre la quantità dei solidi in sospensione che vengono scaricati. Tali soluzioni saranno messe in pratica nei prossimi anni, e per questo sono già previsti gli investimenti indicati nel precedente paragrafo, per testarne la reale efficienza rispetto agli obiettivi di riduzione dei solidi sospesi, così come per verificare la loro sostenibilità sul territorio (ad esempio, mantenendo un volume di solidi sufficiente ad assicurare l'effetto di contrasto dei fenomeni erosivi della costa e del fondale).

Dopo 12 mesi, la dinamica positiva attuale ci permette di stimare una **riduzione complessiva delle quantità scaricate rispetto all'attuale limite previsto nel Decreto n. 38/2022 dell'ordine del 20% entro il 2030**, assumendo che (a) le necessarie autorizzazioni (incluso per l'ampliamento della cava di calcare) siano rilasciate in tempo utile, (b) le soluzioni al momento individuate e sopra descritte dovessero dare la risposta attesa in termini di impatto sulla produzione di solidi e (c) tale ridotto volume di solidi sia ritenuto compatibile dai nuovi studi sull'erosione del fondale e della costa.

A questo scopo, al fine di garantire un monitoraggio delle attività che saranno nel tempo realizzate e testate a livello di produzione, il Gestore trasmetterà ogni sei mesi un

aggiornamento della presente relazione nel quale si potrà dare anche la misura dell'implementazione a quel momento raggiunta da ciascuna singola iniziativa.