



TECHINT
Engineering & Construction

TECHINT Engineering & Construction

**IL PROGETTO NORILSK NICKEL
RIDUZIONE DELLE EMISSIONI DI SO₂
TRAMITE PRODUZIONE DI ZOLFO**

Dicembre 2013

Il progetto



Il sito metallurgico di Norilsk è uno dei più grandi centri mondiali di produzione di rame e nickel. Sinora il trattamento dei fumi di scarico dalla produzione non è stato sufficiente e più di 2 milioni di tonnellate di SO₂ all'anno sono scaricate all'atmosfera, causando seri problemi ecologici in tutta la regione artica. Tutto questo ha generato nel corso degli anni una grande pressione da parte della comunità internazionale che finalmente anche il Governo Russo ha fatto propria, imponendo un programma di riduzione degli scarichi al management della società Norilsk Nickel.

Il progetto



La fase di acquisizione del progetto è stata molto lunga e laboriosa dato che inizialmente Norilsk Nickel non aveva individuato la soluzione tecnologica più adeguata; quindi nel corso dell'offerta si sono dovute mettere insieme la tecnologia dei Licensors con le altre soluzioni di buona ingegneria per fornire al Cliente la soluzione completa per il progetto.

Lo scopo del lavoro include, sotto la completa responsabilità di Techint, per l'impianto di processo e per le utilities e facilities:

- Preparazione del BDEP (Basic Design Engineering Package) da parte dei Licensors
- Preparazione del FEED (Front End Engineering Documents) da parte di Techint
- Preparazione della «Design Documentation» (FEED con inclusione delle norme locali usato per ottenere i necessari permessi) da parte dei Russian Design Institutes
- Ottenimento dei permessi autorizzativi e di costruzione da parte delle Autorità locali

Il progetto



La più tradizionale tecnologia usata per catturare la SO₂ dai fumi è quella che, ossidando la SO₂ a SO₃, porta alla produzione di acido solforico o di gesso ma, date le enormi quantità di SO₂ da catturare e la particolare localizzazione del sito entrambe le tecnologie sono state da subito messe da parte.

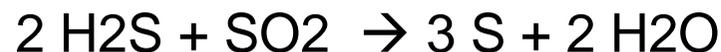
Ci si è quindi indirizzati verso la produzione di zolfo elementare.

La produzione di zolfo elementare richiede la contemporanea presenza della SO₂ e del H₂S per poter operare la reazione di Claus, nota e usata da lungo tempo in impianti chimici e di raffineria e di testa pozzo.

Nella quasi totalità dei casi, il composto di partenza è H₂S e la SO₂ viene ottenuta tramite la combustione parziale del gas che lo contiene:



Nella reazione di Claus la SO₂ e lo H₂S reagiscono su un catalizzatore a base di allumina per dare zolfo:



Il progetto



Partendo da SO₂, la chiave di tutto sta quindi nel modo in cui si produce lo H₂S per poi operare la reazione di Claus.

Due tecnologie sono state proposte al Cliente :

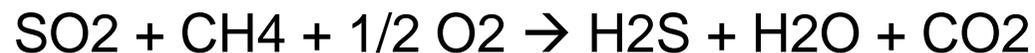
- Una (dal competitor) che ottiene H₂S facendo reagire, su un catalizzatore a base di silice, gas naturale con zolfo elementare per produrre H₂S e CS₂ (di fatto è la tecnologia per la produzione del CS₂) :



Mentre successivamente lo H₂S reagisce con la SO₂ per dare zolfo, il CS₂ idrolizza su un catalizzatore a base di titanio secondo la seguente reazione



- Una (da Techint) che ottiene H₂S facendo reagire senza catalizzatore direttamente la SO₂ con gas naturale e ossigeno in difetto:



Il progetto



Anche per la parte a monte della reazione, ossia per le sezioni di lavaggio gas e recupero della SO₂, le tecnologie presentate al Cliente sono state due.

- Una (dal competitor) che assorbe la SO₂ dai fumi per mezzo di un lavaggio amminico, in cui l'addotto che si forma tra la SO₂ e l'ammina ha un legame forte che quindi richiede una relativamente modesta quantità di ammina circolante per assorbire la SO₂ ma richiede una grande quantità di vapore per strapparla e recuperarla
- Una (da Techint) che assorbe la SO₂ dai fumi per mezzo di un lavaggio con un solvente, in cui il legame con la SO₂ è più debole e quindi il volume di solvente circolante è maggiore ma la quantità di vapore richiesta per strappare e recuperare la SO₂ è minore

Il progetto



Le scelte tecnologiche proposte da Techint si sono rivelate vincenti per i seguenti motivi:

- Il recupero della SO_2 tramite un solvente ha minimizzato il consumo energetico dell'unità nel suo complesso ed ha anche permesso di ridurre la formazione di prodotti di degradazione
- La produzione diretta di H_2S per via termica ha permesso di limitare significativamente le dimensioni dell'impianto sia nella parte frontale (produzione H_2S) sia nella parte di coda (reazione di Claus). Inoltre il fatto di non dover produrre ingenti quantità di CS_2 come prodotto intermedio per ottenere H_2S da zolfo è stato apprezzato dal Cliente anche per motivi di sicurezza

Le sfide tecnologiche che Techint ha dovuto affrontare durante l'esecuzione del progetto sono riportate nelle slides successive.

Il progetto

Le correnti da trattare sono come segue :

- Impianto rame :
 - 2 correnti da 46.000 Nmc/h ciascuna, con tenori di SO₂ dal 20 al 40% vol
 - 1 corrente da 350.000 Nmc/h con un tenore di SO₂ fino al 3% vol
 - Le correnti sono cariche di polveri, le temperature sono < 100 C

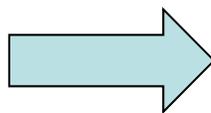
- Impianto nickel:
 - 2 correnti da 110.000 Nmc/h ciascuna, con tenori di SO₂ pari a 30% vol
 - Anche queste correnti sono cariche di polveri, la temperatura è di 350 C

I vari blocchi di processo richiesti per catturare la SO₂ e produrre zolfo sono i seguenti:

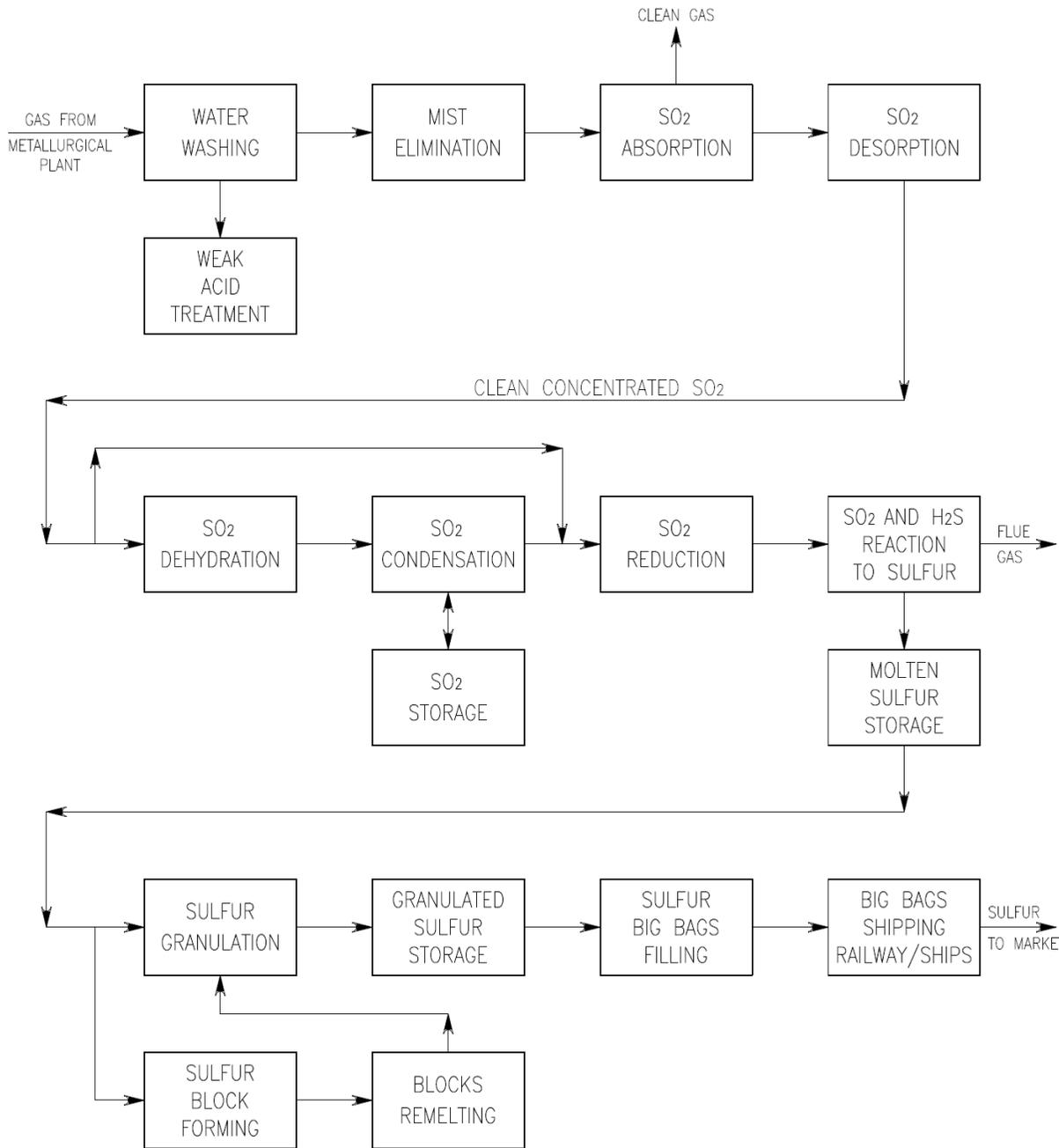
Lavaggio del gas, eliminazione delle nebbie, assorbimento e desorbimento della SO₂, condensazione e stoccaggio della SO₂, riduzione parziale della SO₂ a H₂S e conversione a zolfo, stoccaggio dello zolfo liquido, granulazione dello zolfo, stoccaggio e insacco, formazione e scioglimento dello zolfo in blocchi.

Il progetto

L'obiettivo ecologico del Cliente è di ridurre del 95% le emissioni di SO₂, in questo modo l'ammontare di zolfo che si produce è pari a 1 milione di tonnellate anno.



Lo schema a blocchi della slide successiva illustra le varie operazioni di processo che si sono messe in opera nell'impianto.



La sezione di lavaggio gas e recupero SO₂ è su licenza



La produzione zolfo è su licenza LGI.



La disidratazione della SO₂ e la sua condensazione, il trattamento dell'acido debole, la granulazione dello zolfo, la formazione e lo scioglimento dei blocchi di zolfo sono buona ingegneria – ma molto delicata – e si richiede il sostegno di fornitori specializzati.

L'impianto

Dati la gran quantità di gas da trattare e di zolfo prodotto, alcuni vincoli nella disposizione apparecchiature e le scelte di raddoppio di apparecchiature per tenere conto delle condizioni del sito, la configurazione degli impianti è come segue:

- Impianto rame :
 - 3 linee di lavaggio gas e recupero SO₂
 - 1 linea di disidratazione, condensazione e stoccaggio SO₂
 - 3 linee di produzione zolfo da 455 tonnellate giorno ciascuna
 - Lo zolfo è tutto inviato in fase liquida via ferrovia all'impianto nickel

- Impianto nickel:
 - 2 linee di lavaggio gas e recupero SO₂
 - 1 linea di disidratazione, condensazione e stoccaggio SO₂
 - 3 linee di produzione zolfo da 755 tonnellate giorno ciascuna
 - Tutto lo zolfo prodotto in entrambi gli impianti è solidificato e stoccato

Per entrambi gli impianti si è verificata la disponibilità di utilities e si è dovuto autoprodurre una quantità aggiuntiva di vapore ed energia elettrica.

Le sfide – Le prove pilota



Fin dall'inizio si sono identificate le seguenti criticità per la sezione di lavaggio gas e recupero SO₂:

- Concentrazione di SO₂ molto alta nel gas e presenza di SO₃
- Effetto di O₂, NO_x, e dei micro-contaminanti contenuti nei gas

Un test pilota per verificare gli effetti descritti sopra sulla metallurgia dell'impianto e sul comportamento del solvente è stato messo in opera da MECS e Techint.

Provini di corrosione sono stati installati nell'impianto esistente per verificare la loro idoneità nelle reali condizioni di processo. Tutti i test sono positivi.

Le sfide – Le prove pilota



Per la produzione di zolfo, le criticità erano :

- Resa e reazioni secondarie nel reattore termico tra SO₂, O₂ e CH₄
- Possibile formazione di nerofumo
- Comportamento dei catalizzatori di Claus

Diverse prove pilota sono state messe in opera da LGI e Techint:

- Una all' Alberta Sulfur Research Institute per verificare resa e reazioni secondarie (positiva)
- Una in un impianto zolfo in una piccola raffineria in fermata prolungata per verificare su larga scala la formazione di nerofumo e il comportamento dei catalizzatori (positiva)
- Una presso il fornitore dei catalizzatori per confermare e ottimizzare i catalizzatori da usare (positiva)



La sfida ambientale sul progetto

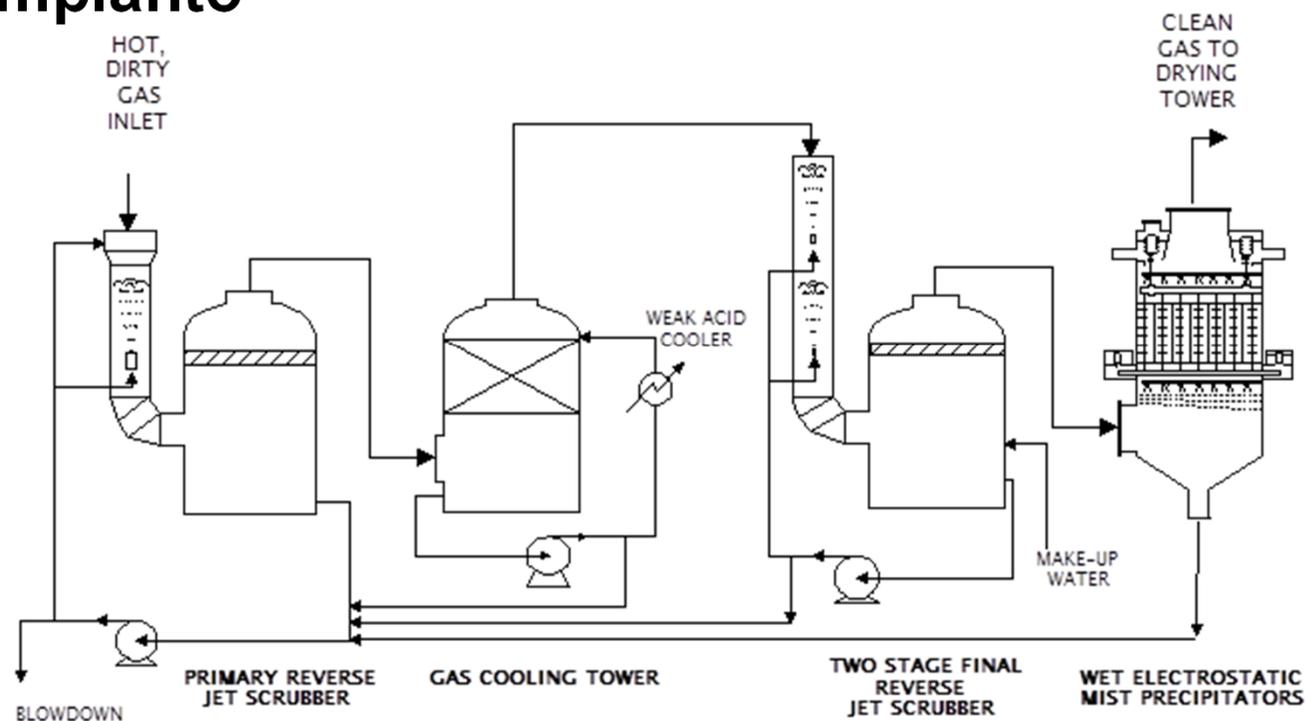
Le condizioni ambientali particolarmente rigide del sito devono essere sempre tenute in conto durante lo sviluppo della progettazione. Il sito è al 70^{mo} parallelo Nord.....

Le unità sono poste al chiuso:

- Forti vincoli nella definizione della disposizione apparecchiature
- Enorme impatto sulle valutazioni di sicurezza
- Il condizionamento è «un impianto nell'impianto»
- L'analisi di costruibilità è molto complessa
- Le condizioni di produzione e operabilità devono sempre essere ben valutate

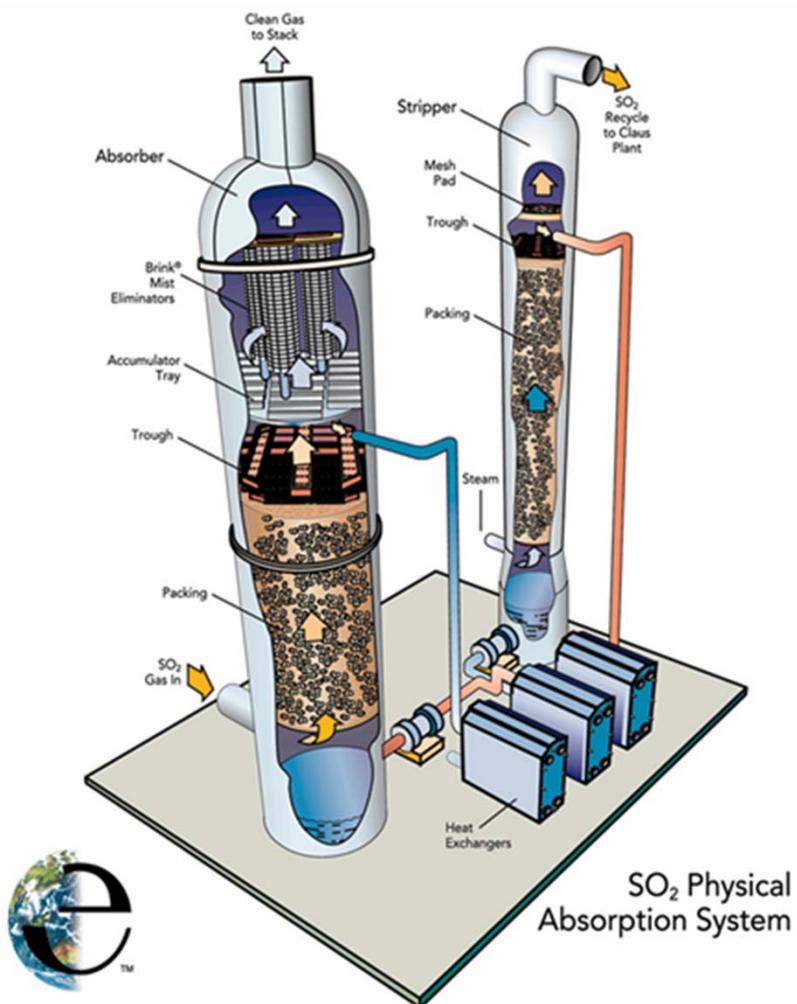


L'impianto



Lo schema delle sezioni di lavaggio gas è costituito da quenchi, lavaggio con acqua e abbattimento nebbie con precipitatori elettrostatici. Le dimensioni delle apparecchiature sono considerevoli a causa del gran volume di gas da trattare. La metallurgia è molto nobile a causa dei bassi pH e della presenza di contaminanti di vario genere nei gas. Il trattamento delle acque reflue (acido debole) è particolare a causa della presenza di solidi e contaminanti.

L'impianto



Il recupero della SO₂ è fatto con un solvente fisico (a base di poliglicoli dimetil eteri stabilizzati) in modo da tenere basso il consumo di vapore di rigenerazione.

L'assorbimento è molto efficiente e la concentrazione di SO₂ in uscita dall'assorbitore è inferiore alle 500 ppm.

Una piccola corrente di solvente è costantemente purificata su resine a scambio ionico e riciclata in modo da evitare l'accumulo di inquinanti e il degrado della qualità del solvente.

L'impianto

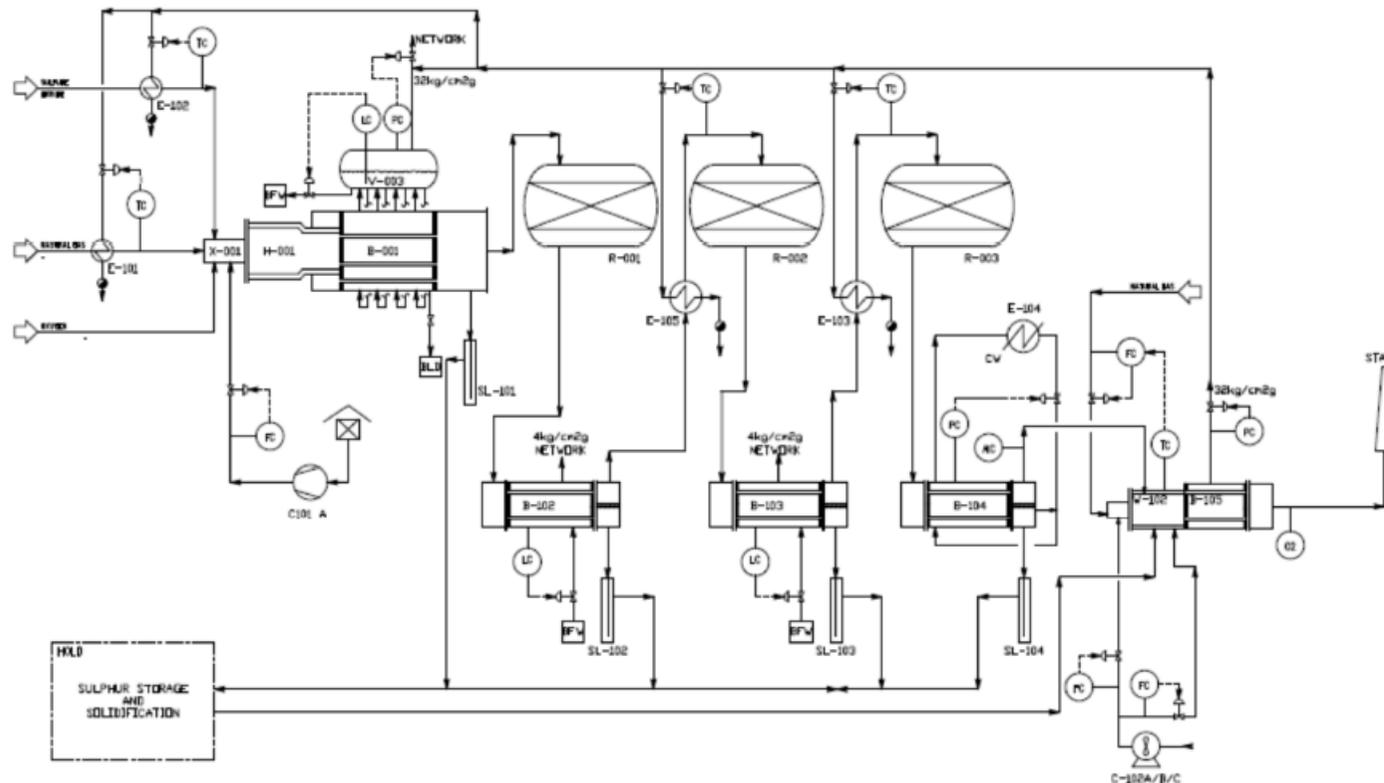
Anche nelle sezioni non licenziate le sfide del progetto sono state molto significative.

La compressione della SO₂ in uscita dal desorber si è rivelata di una complessità inaspettata; data la grande portata di SO₂ da comprimere, l'apprezzabile salto di pressione e la corrosività della miscela, la soluzione meccanica e impiantistica che si è rivelata più affidabile e che è stata scelta è di fatto un prototipo.

La condensazione della SO₂ è richiesta sia per esigenze di operabilità e flessibilità dell'impianto sia per motivi di processo, ossia per poter alimentare la SO₂ più pura e concentrata possibile alla sezione successiva di reazione al fine di massimizzarne la conversione a zolfo.

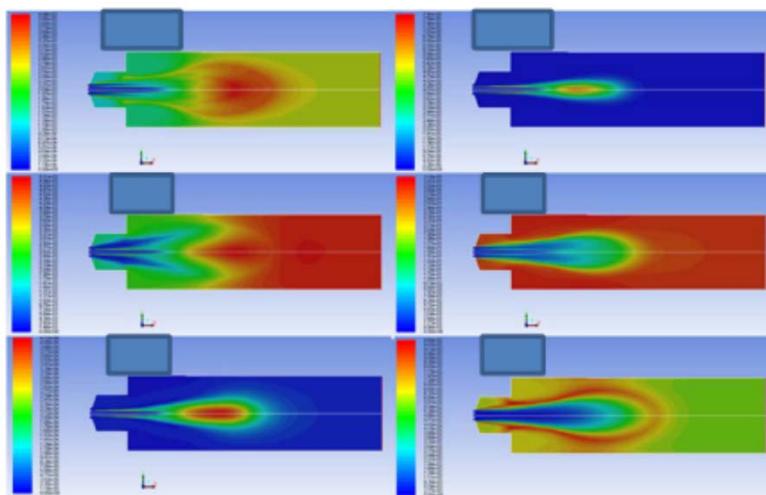
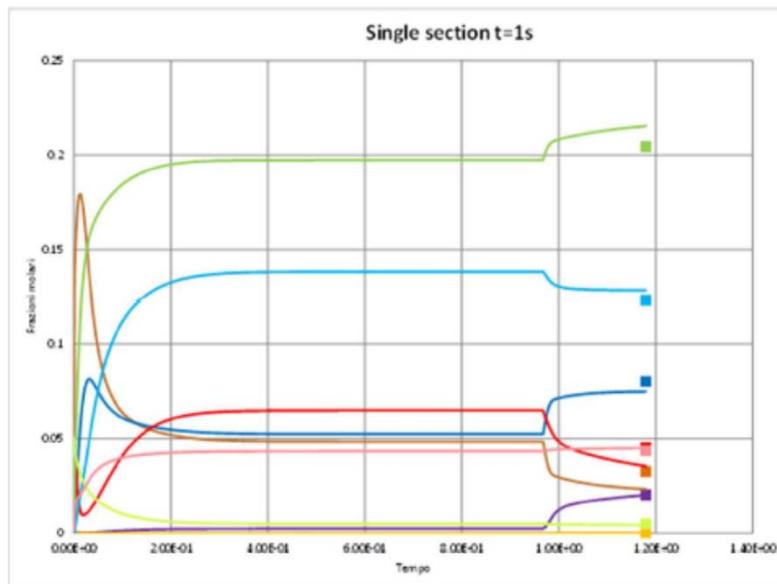
Per limitare il consumo di energia elettrica richiesta per la condensazione, vuoi di compressione della SO₂ vuoi del ciclo frigorifero, si è scelto di disidratare a fondo la corrente di SO₂ utilizzando un lavaggio con acido solforico, in modo da eliminare il rischio di formazione di idrati di SO₂ che possono formarsi a temperature prossime a quelle del processo.

L'impianto



La SO₂ proveniente dal desorber o dallo stoccaggio viene alimentata al reattore termico insieme al gas naturale e all'ossigeno. La reazione, che avviene alla temperatura di circa 1300 C, produce zolfo e H₂S che reagisce successivamente sui tre reattori Claus con la SO₂ non reagita, convertendola a zolfo. Il gas di coda viene bruciato in un inceneritore e scaricato in atmosfera. La conversione complessiva della SO₂ è superiore al 96%.

L'impianto



Data la complessità del sistema di reazione e l'elemento di novità della tecnologia stessa, si è deciso di elaborare un modello termodinamico e cinetico per poter interpretare il comportamento del reattore termico e del waste heat boiler.

A questo scopo, in collaborazione con il Politecnico di Milano si è messo a punto un modello i cui parametri sono stati ottimizzati, nel rispetto dei dati cinetici già noti e generalmente riconosciuti come validi, in modo da riprodurre i dati sperimentali ottenuti dalle varie prove pilota e comprendere a fondo il comportamento del sistema.

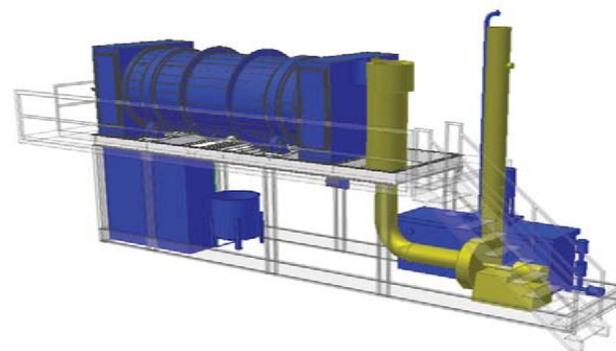
L'uso del modello così elaborato ha consentito di progettare l'impianto con la dovuta sicurezza e tranquillità, permettendo anche di ricavare dati non disponibili dai risultati delle prove pilota o dalla letteratura.

L'impianto

Lo zolfo liquido prodotto dall'impianto viene quindi solidificato in due diverse maniere:

- Per mezzo di un sistema di granulazione, il cui prodotto sono dei granelli che possono essere insaccati e trasportati via ferrovia o via nave
- Per mezzo di un sistema di solidificazione in blocchi di enormi dimensioni, sostanzialmente lasciando solidificare lo zolfo che viene colato in enormi casseforme all'aperto, per una capacità complessiva pari a 3 milioni di tonnellate

Dallo stoccaggio in blocchi, lo zolfo può essere ridisciolti e trasferito ai granulatori in modo da poter essere insaccato e trasportato.





TECHINT
Engineering & Construction

www.techint-engineering.com