

Zadanie egzaminacyjne

W zakładzie chemicznym „Siarka Małopolska” wytwarzany jest kwas siarkowy(VI) metodą kontaktową, zgodnie z warunkami technicznymi określonymi w opisie procesu technologicznego (Załącznik 1). Dobowe zapotrzebowanie zakładu na surowiec wynosi 40 ton siarki rodzimej o zawartości 95 % S.

Opracuj projekt realizacji prac związanych z pierwszym etapem produkcji H_2SO_4 – procesem spalania siarki w piecu komorowym w celu otrzymania SO_2 .

Do obliczeń przyjmij, że współczynnik nadmiaru powietrza w procesie spalania $\alpha = 1,9$, zawartość tlenu w powietrzu wynosi 20 %, a gęstość ciekłego surowca $\rho = 2,07 \text{ kg/m}^3$.

Projekt realizacji prac powinien zawierać:

1. Tytuł.
2. Założenia, czyli dane wynikające z treści zadania oraz dokumentacji, niezbędne do opracowania projektu realizacji prac.
3. Wykaz kolejnych etapów procesu wytwarzania kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową, w formie listy etapów lub uproszczonego schematu ideowego.
4. Dobowe zapotrzebowanie na powietrze [m^3/h] potrzebne do produkcji SO_2 , zawierające:
 - a) zapis równania reakcji spalania siarki,
 - b) obliczenia dotyczące określenia masy siarki ulegającej spalaniu w ciągu doby z uwzględnieniem % zawartości siarki w surowcu;
 - c) obliczenia dotyczące określenia objętości tlenu zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru,
 - d) obliczenia dotyczące określenia objętości powietrza zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru,
 - e) obliczenia dotyczące określenia rzeczywistego dobowego zapotrzebowania na powietrze,
 - f) przeliczenie dobowego zapotrzebowania na powietrze na 1 godzinę.
5. Wykaz punktów kontroli parametrów procesowych, tj. temperatury i ciśnienia, uwzględniający miejsca pomiaru, zakres temperatur [$^{\circ}C$] oraz przybliżone wartości ciśnienia [MPa].
6. Dobór urządzeń do produkcji, uwzględniający:
 - a) dobranie urządzeń do dozowania surowców do pieca (ciekłej siarki i powietrza), na podstawie danych dotyczących ich oczekiwanych wydajności - zawartych w opisie procesu technologicznego, z podaniem ich nazw i symboli -na podstawie załącznika 2;
 - b) dobranie manometru do pomiaru ciśnienia powietrza podawanego do pieca oraz dobranie termoelementu do ciągłego pomiaru temperatury gazów wylotowych z pieca (z podaniem typu, symbolu oraz materiału obu termoelektrod), na podstawie załącznika 4;
 - c) dobranie materiału izolacyjnego pieca, na podstawie załącznika 3.
7. Dobór warunków bezpiecznej pracy: wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników – osobno dla stykających się z surowcem (siarką stałą) i produktem spalania (ditlenkiem siarki) oraz opis magazynowania surowca.

Do opracowania projektu realizacji prac wykorzystaj:

Skrócony opis procesu technologicznego – Załącznik 1

Dane techniczne sprężarek i dmuchaw oraz pomp – Załącznik 2

Wyciąg z katalogu materiałów izolacyjnych – Załącznik 3

Charakterystykę elementów i urządzeń pomiarowych – Załącznik 4

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej siarka stała – Załącznik 5

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej SO₂ – Załącznik 6

Do obliczeń możesz zastosować kalkulator.

Czas przeznaczony na wykonanie zadania wynosi 180 minut.**Załącznik 1****Skrócony opis procesu technologicznego.**

Produkcja kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową przebiega w trzech zasadniczych etapach. Pierwszym etapem jest przetwarzanie surowca (w tym przypadku: siarki rodzimej) w gaz zawierający SO₂. Wskutek rozcieńczenia składnikami powietrza (azotem, tlenem) stężenie SO₂ w otrzymywanych gazach wynosi od 7+12 % molowych. Drugi etap polega na katalitycznym utlenianiu SO₂ do bezwodnika kwasu siarkowego - SO₃. Trzecim, ostatnim etapem jest absorpcja SO₃ w stężonym kwasie siarkowym i otrzymanie oleum.

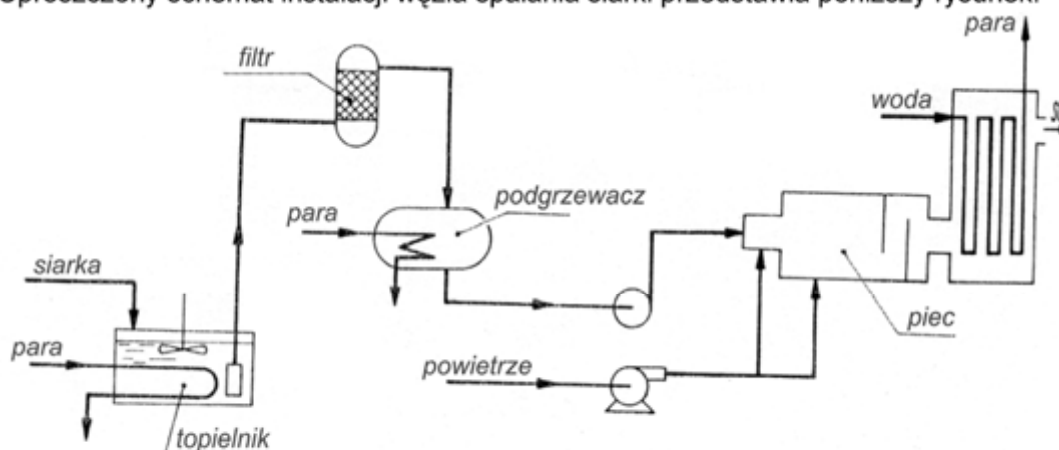
Przebieg procesu utleniania siarki.

Siarka łatwo spala się w powietrzu, przy czym zachodzi silnie egzotermiczna, praktycznie nieodwracalna reakcja



$$M_{O_2} = 32 \text{ g/mol}$$

Zachodzi ona w fazie gazowej między parami siarki i tlenem z powietrza w piecu wtryskowym, wykonanym z blachy stalowej i wyłożonym od wewnątrz warstwami cegły żaro- i kwasoodpornej. Między płaszczem a cegłami znajduje się izolacja. Uproszczony schemat instalacji węzła spalania siarki przedstawia poniższy rysunek.



Siarkę wprowadza się do komory spalania pieca w stanie ciekłym, dlatego najpierw surowiec w temperaturze otoczenia wprowadza się do topielnika i topi za pomocą pary nasyconej przepływającej przez wężownicę grzejną pod ciśnieniem 0,6+0,7 MPa.

W topielnikach utrzymuje się stopioną siarkę w temperaturze 135+140 °C. Ważne jest utrzymywanie temperatury stopionej siarki poniżej 160+170 °C, ze względu na wzrost jej lepkości w temperaturach wyższych, co powodowałoby wzrost zużycia energii na jej przepompowywanie i rozpylanie. Ciekłą siarkę tłoczy się pompą zanurzeniową z topielnika przez filtr do podgrzewacza, który pozwala utrzymać temperaturę siarki na poziomie 135+140 °C. Urządzenie dozujące ciekłą siarkę do pieca komorowego powinno umożliwić dostarczenie jej ok. 810 m³ w ciągu godziny. Siarkę wprowadza się do pieca przy pomocy odpowiednich dysz rozpylających ją na drobne krople w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze 450+550 °C, doprowadzanego pod ciśnieniem około 7 MPa. Urządzenie dozujące powietrze powinno umożliwić dostarczenie powietrza o objętości ok. 180 m³ w ciągu minuty. Do pieca doprowadza się, również gorące, powietrze wtórne. Drobne kropelki siarki w wysokiej temperaturze pieca parują i spalają się na ditlenek siarki. Ze względu na duże ciepło reakcji temperatura gazów wylotowych sięga 1200 °C. W piecu umieszcza się szereg przegród, które powodują dodatkowe wymieszanie gazów i ułatwiają całkowite spalanie par siarki. Ponieważ doprowadzany do aparatu kontaktowego SO₂ powinien mieć temperaturę nie wyższą niż 400 °C – produkty utleniania są intensywnie chłodzone, a odzyskane ciepło wykorzystuje się do produkcji pary wodnej.

Załącznik 2

Dane techniczne wybranych sprężarek i dmuchaw oraz pomp

A. Dane techniczne sprężarek i dmuchaw

Nazwa urządzenia	Symbol	Wydajność
Sprężarka śrubowa	EX 5-11	0,79 – 1,76 m ³ /min
Sprężarka śrubowa	ESD 75-132	1,4 – 29 m ³ /min
Dmuchawa ROOTS'a	DJ4-DJ110	3 – 8000 m ³ /h
Sprężarka tłokowa olejowa	GD28-50-255	150 – 255 m ³ /min
Sprężarka tłokowa olejowa	GD38-200-475	350 – 475 m ³ /min

B. Dane techniczne pomp

gęstość ciekłego surowca $\rho = 2,070 \text{ kg/m}^3$

Nazwa urządzenia	Symbol	Zastosowanie	Wydajność
Pompa FOGO	FH 3900	woda zanieczyszczona	do 900 dm ³ /min
Pompa szlamowa FOGO	FH 31340	woda zanieczyszczona	do 1340 dm ³ /min
Pompa kwasoodporna	MHS	chemikalia o odczynie kwaśnym	do 132 m ³ /h
Pompa do mediów gęstych z izolacją termiczną	DWO	gęste media o podwyższonej temperaturze	do 1000 m ³ /h

Załącznik 3

Wyciąg z katalogu materiałów izolacyjnych

Material	Opis	Zastosowanie	Temperatury klasyfikacyjne
FIREBATTS 110	Płyty do izolacji termicznej wysokotemperaturowych powierzchni płaskich w układach pionowych i poziomych.	Do ścian kotłów energetycznych, kanałów spalin	do 700°C
ALU PIPE SECTION	Otuliny z wełny mineralnej pokryte płaszczem ze zbrojonej folii aluminiowej wyposażone w zakładkę samoprzylepną.	Przeznaczone są do izolacji jedno- lub wielowarstwowej wysokotemperaturowych rurociągów parowych, wodnych i ciepłowniczych w energetyce, przemyśle chemicznym i petrochemii.	do 650°C
PROMATECT-L	Wielkowymiarowe płyty izolacyjne o wysokiej wytrzymałości i izolacyjności.	Odporny na gazy: N ₂ , H ₂ , CO, NH ₃	do 500°C
WOLNA WEŁNA SIBRAL STANDART	Wolna wełna i skrócone włókna z glinokrzemianowych włókien.	Izolacje utykane (wzmocnione), uszczelnianie szpar i wypełnianie otworów w murach, naprawy izolacji i wymurówek, materiał do filtracji gorących gazów, izolacja zbiorników z gazami ciekłymi.	do 1000°C
PAROC Lamella Mat 35 AL5	Mata z wełny mineralnej, jednostronnie pokryta zbrojoną folią aluminiową w kolorze szarym.	Do izolacji termicznej i akustycznej kanałów wentylacyjnych i klimatyzacyjnych, niskotemperaturowych kotłów, małych zbiorników.	do 250°C
PROMAGLAF-HTJ 1250	Wysokotemperaturowe włókna tlenków wapniowców; pod względem toksykologicznym są nieszkodliwe, ulegają biodegradacji.	Wyłożenia ogniotwale, piece, grzejniki, przemysł petrochemiczny.	do 1250°C
PROMAT-panele kompozytowe VE 150	Tworzywo z wełny mineralnej obustronnie pokryte galwanicznie zabezpieczonym (Al) płaszczem stalowym; jest całkowicie bezpieczne, nieszkodliwe.	Pomieszczenia wilgotne, dukty gazów, systemy wentylacyjne i klimatyzacyjne, wytwornice pary, piece tunelowe.	do 150°C

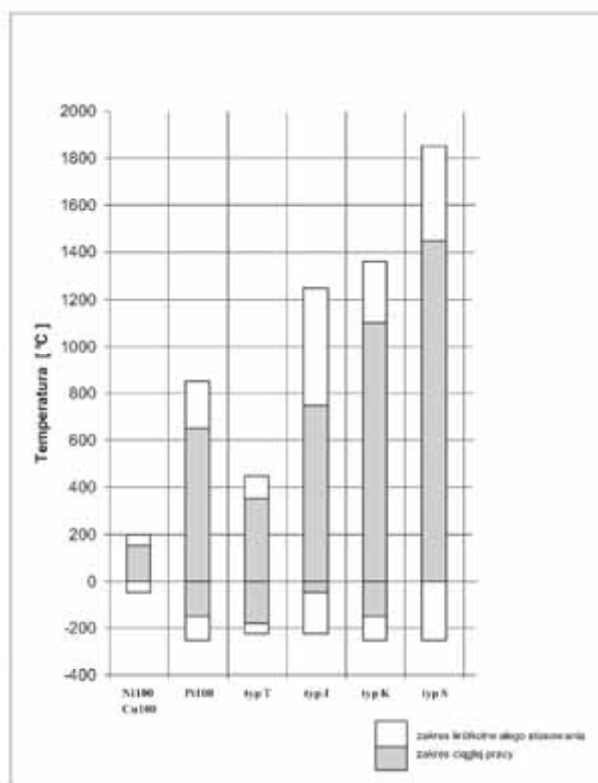
Załącznik 4

Charakterystyka elementów i urządzeń pomiarowych

A. Rodzaje wybranych termoelementów wg PN-EN 60584-1

Zakres pracy czujników temperatury

Typ	Termoelement	Material + termoelektroda - termoelektroda
K	NiCr-Ni	+ NikielChrom - Nikiel
J	Fe-CuNi	+ Żelazo - MiedźNikiel
T	Cu-CuNi	+ Miedź - MiedźNikiel
E	NiCr -CuNi	+ NikielChrom - MiedźNikiel
S	Pt10Rh-Pt	+ PlatynaRod - Platyna



B. Rodzaje wybranych manometrów

Rodzaj manometru	Zakres pomiarowy [MPa]	Zakres temperatury pracy [°C]
Manometr sprężynowy – rurka Bourdona miedziana	6,0 ÷ 8,0	do 110
Manometr sprężynowy – rurka Bourdona stalowa	6,0 ÷ 8,0	do 700
Manometr przeponowy – przepona stalowa	2,0 ÷ 5,0	do 1000
Manometr przeponowy – przepona gumowa	0,005 ÷ 0,008	do 300

Załącznik 5

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej siarka stała

Według rozporządzenia WZ z dnia 3 lipca 2002 r., PN-ISO 11014-1 i Dyrektywy 91/155/EEC

	KARTA CHARAKTERYSTYKI NIEBEZPIECZNEJ SUBSTANCJI	Wydanie: I Data wydania: 15.11.02 Strona/stron 1/7
Nazwa:	SIARKA STAŁA	

1. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI CHEMICZNEJ

Nazwa produktu: Siarka stała

Wzór chemiczny: S

(...) 3. IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ

Zagrożenie pożarowe: Substancja stała, palna. Pyły i pary z powietrzem tworzą mieszaniny wybuchowe.

W wyniku spalania wyzwala się toksyczne i żrące gazy, pary i dymy.

Zagrożenie toksykologiczne: Pyły siarki drażnią skórę i płuca. Przyjęta do organizmu w większych ilościach częściowo jest redukowana do siarkowodoru, który może wywołać objawy lekkiego zatrucia.

(...) 7. OBCHODZENIE SIĘ Z SUBSTANCJĄ I JEJ MAGAZYNOWANIE

Zapobieganie zatruciom:	Podczas wykonywania wszelkich czynności z siarką nie jeść, nie pić, nie palić, nie zażywać leków, unikać wdychania par, pyłów, dymów i aerozoli, przestrzegać zasad higieny osobistej, stosować odzież i sprzęt ochrony osobistej.
Zalecenia szczególne pomieszczeń magazynowych:	Wszelkie zamknięte pomieszczenia magazynowe muszą być wentylowane (możliwość wytwarzania się mieszanin wybuchowych z powietrzem). Instalacje elektryczne powinny spełniać wymogi przeciwwybuchowości.
Magazynowanie:	Siarkę stałą w dużych ilościach przechowuje się w masie, najlepiej pod wiatą. Mniejsze ilości w workach, słojach, beczkach. Chronić przed kontaktem z żelazem piroforycznym, elementami wykonanymi z miedzi, amoniakiem, kwasem azotowym, pyłami metali, chloranami, azotanami, nadchloranami, nadmanganianami, bezwodnikami. Stopiona siarka reaguje z większością substancji utleniających.
Metody postępowania z odpadami:	Za odpad można uznać siarkę, która w żadnej postaci nie nadaje się do zagospodarowania. Odpadowa siarka odstawiana jest do certyfikowanych instalacji, celem rozładowania opakowań i likwidacji zawartości na drodze spalania.

(...) 8. KONTROLA NARAŻENIA I ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ

Ochrony osobiste:

Ręce:	Rękawice tkaninowe, najlepiej bawełniane, z elementami osłonowymi wykonanymi ze skóry.
Oczy:	Okulary ochronne w szczelnej obudowie.
Drogi oddechowe:	Ochrony dróg oddechowych w przypadku pracy w atmosferze z pyłami i parami siarki i wydobywającymi się ze stopionej siarki (z filtrem cząsteczkowym oznaczonym kolorem białym i symbolem P2 oraz filtrem par oznaczonym kolorem żółtym i literą E).
Skóra i ciało:	Ubrania ochronne ze zwartej tkaniny. Fartuchy ochronne. Buty robocze skórzane.
Ochrony zbiorowe:	Wentylacja na stanowiskach pracy w obiektach zamkniętych. Zdroiki w pobliżu stanowisk pracy. Zraszacze wodne (kurtyny).
Inne informacje:	Higiena pracy: Obowiązują przepisy ogólne przemysłowej higieny pracy. Zanieczyszczone ubranie wymienić. Po pracy wymyć powierzchnię ciała oraz oczyścić ochronę osobistą. Nie jeść, nie pić, nie palić, nie zażywać leków podczas pracy. Zapobieganie zagrożeniom: Tam, gdzie występuje możliwość pojawienia się wybuchowych i toksycznych stężeń gazów, pyłów, par, wprowadzić zraszanie rozproszoną wodą.

Załącznik 6

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej SO₂

Według rozporządzenia WZ z dnia 3 lipca 2002 r., PN-ISO 11014-1 i Dyrektywy 91/155/EEC

	KARTA CHARAKTERYSTYKI NIEBEZPIECZNEJ SUBSTANCJI	Wydanie: I Data wydania: 10.12.02 Strona/stron 1/8
Nazwa:	DITLENEK SIARKI	

1. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI**Nazwa produktu:** Ditlenek siarki [dwutlenek siarki, bezwodnik kwasu siarkawego]**Wzór konstytucyjny:** SO₂**Wzór sumaryczny:** O₂S**(...) 3. IDENTYFIKACJA ZAGROŻEŃ****Zagrożenie pożarowe:** Gaz niepalny. Butle pod wpływem wysokiej temperatury mogą eksplodować.**Zagrożenie toksykologiczne:** Ditlenek siarki jest gazem silnie drażniącym. Łatwo rozpuszcza się w wydzielinie błon śluzowych, tworząc kwas siarkawy, który działa drażniąco na błony. Ditlenek siarki wchłania się przez drogi oddechowe.**(...) 7. POSTĘPOWANIE Z SUBSTANCJĄ I JEJ MAGAZYNOWANIE**

7.1.	Zaleca się podejmowanie środków ostrożności podczas przemieszczania i magazynowania ditlenku siarki. Należy unikać źródeł ciepła i otwartego płomienia. W pomieszczeniach zamkniętych stosować wydajną wentylację mechaniczną. Butli nie wolno rzucać, przewracać, toczyć i uderzać w nie.
7.2	Ditlenek siarki przechowywany jest w cysternach i butlach stalowych pomalowanych na kolor czarny, z żółtym paskiem poniżej głowicy i białym napisem „Ditlenek siarki SO ₂ ”. Butle z ditlenkiem siarki przechowuje się zazwyczaj w pomieszczeniach zamkniętych, przeznaczonych do magazynowania w nich gazów technicznych w butlach. Szyby w oknach malowane są na kolor niebieski lub pomarańczowy w celu ochrony pomieszczeń przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Butle ustawione są pionowo, zabezpieczone przed przewróceniem się, z dala od grzejników. Temperatura wewnątrz pomieszczeń nie powinna przekraczać 35°C.
7.3	Nad pomieszczeniami, w których znajdują się butle z ditlenkiem siarki, nie mogą być organizowane miejsca pracy.
7.4	W miejscach przeładunku butli z ditlenkiem siarki nie mogą przebywać osoby niezatrudnione przy tych pracach.

(...) 8. KONTROLA NARAŻENIA I ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ**(...) Środki ochrony indywidualnej i zbiorowej:**

Wentylacja w magazynach i na stanowiskach pracy, wyciągi pneumatyczne na stanowiskach pracy, rękawice ochronne, swobodne ubrania ochronne.

Metody oceny narażenia:

Przeprowadzane jest badanie zawartości hemoglobiny i krwinek czerwonych. Ocena ryzyka na stanowisku pracy polega na stwierdzeniu obecności nadmiaru ditlenku siarki w powietrzu, za pomocą chromatografii gazowej lub rurek wskaźnikowych. W razie przebywania w miejscach o różnych stężeniach substancji szkodliwych, należy zastosować do oceny ryzyka aparaturę pomiarową z rurkami absorpcyjnymi, którą badana osoba nosi na sobie.

Ochrony osobiste:

Drogi oddechowe:	W przypadkach zagrożenia – ochrony dróg oddechowych z filtrem par typu E.
Ręce:	Rękawice ochronne robocze, kwasoodporne.
Oczy:	Okulary ochronne w szczelnej obudowie kwasoodpornej.
Skóra i ciało:	Ubrania ochronne robocze, kwasoodporne.
Inne informacje:	Przestrzegać ogólnych zasad higieny. Nie jeść, nie pić podczas pracy. Po zakończeniu pracy umyć ręce.

W pracach egzaminacyjnych oceniane były elementy:

- I. Tytuł pracy egzaminacyjnej.
- II. Założenia do opracowania projektu realizacji prac.
- III. Wykaz kolejnych etapów procesu wytwarzania kwasu siarkowego (VI) metodą kontaktową, w formie listy etapów lub uproszczonego schematu ideowego.
- IV. Dobowe zapotrzebowanie na powietrze [m³/h] potrzebne do produkcji SO₂:
 - a. zapisanie równania reakcji,
 - b. obliczenie dotyczące określenia ilości siarki zawartej w rudzie ulegającej spalaniu w ciągu doby,
 - c. obliczenia dotyczące określenia objętości tlenu zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru,
 - d. obliczenia dotyczące określenia objętości powietrza zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru,
 - e. obliczenia dotyczące określenia rzeczywistego dobowego zapotrzebowania na powietrze,
 - f. przeliczenie dobowego zapotrzebowania na powietrze na 1 godzinę.
- V. Wykaz punktów kontroli podstawowych parametrów procesowych, tj. temperatury i ciśnienia (z podaniem prawidłowych przedziałów wartości tych parametrów w poszczególnych punktach).
- VI. Dobór urządzeń do dozowania surowców do pieca (ciekłej siarki i powietrza), manometru do pomiaru ciśnienia powietrza podawanego do pieca, termoelementu do ciągłego pomiaru temperatury gazów wylotowych z pieca oraz dobór materiału izolacyjnego pieca.
- VII. Dobór warunków bezpiecznej pracy (wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników – osobno dla stykających się z surowcem (siarką stałą) i produktem spalania (ditiemkiem siarki) oraz opis magazynowania surowca.
- VIII. Praca jako całość.

Ad. I. Tytuł pracy egzaminacyjnej

Tytuł pracy egzaminacyjnej należało odnieść do procesu wytwarzania kwasu siarkowego lub spalania siarki. W większości zdający poprawnie tytułowali pracę egzaminacyjną.

Przykład 1

1. Projekt realizacji prac związanych z wytwarzaniem kwasu siarkowego (VI) metodą kontaktową w reaktorze chemicznym z Siarki Metopolskiej

Przykład 2

Projekt realizacji prac związanych z pierwszym etapem produkcji H_2SO_4 - procesem spalania siarki w piecu komorowym w celu otrzymania SO_2 w celu dalszej przemiany, Siarka Polopolska!

(tytuł pracy egzaminacyjnej)

Ad. II. Założenia do opracowania projektu realizacji prac

Na ogół zdający potrafili dokonać analizy informacji zapisanych w treści zadania i na tej podstawie prawidłowo sformułować założenia do projektu. Najczęściej występującym błędem był brak określenia, iż projekt dotyczy węzła spalania siarki (lub wytworzenia SO_2) w procesie produkcji kwasu siarkowego(VI). W pojedynczych pracach zdający przepisywali treść zadania. Przykładem zwięzłego, ale poprawnego pod względem merytorycznym, opracowania założeń są poniższe fragmenty prac egzaminacyjnych.

Przykład 1

2. Założenia do projektu

- otrzymywanie kruszywa siarkowego metoda kontaktowa,
- dobowe zapotrzebowanie zakładu na surowiec - 40 ton siarki rodzimej o zawartości 95% S
- otrzymanie SO_2 poprzez proces spalania siarki w piecu komorowym
- współczynnik nadmiaru powietrza w procesie spalania $\alpha = 1,9$
- zawartość tlenu w powietrzu - 20%
- gęstość ciekłego surowca $\rho = 2,07 \text{ kg/m}^3$

Przykład 2

2. Dobowe zapotrzebowanie zakładu na surowiec czyli siarkę wynosi 40 ton siarki rodzimej o zawartości siarki 95%.

Przyjmujemy, że współczynnik nadmiaru powietrza w procesie spalania siarki w piecu komorowym w celu otrzymania SO_2 wynosi $\alpha = 1,9$, a zawartość tlenu w powietrzu wynosi 20%.

Gęstość ciekłego surowca (ρ) wynosi $2,07 \text{ kg/m}^3$

Wszystkie te dane uwzględnione zostaną do opracowania

projektu realizacji przez większość z pierwszym etapem produkcji H_2SO_4 , czyli procesem spalania siarki w powietrze w celu otrzymania SO_2 .

Ad. III. Wykaz kolejnych etapów procesu wytwarzania kwasu siarkowego (VI) metodą kontaktową, w formie listy etapów lub uproszczonego schematu ideowego

W tym elemencie projektu większość zdających wypisywała etapy produkcji kwasu siarkowego(VI). W pracach egzaminacyjnych brakowało uproszczonego schematu ideowego i określenia, że surowcem w etapach spalania siarki i utleniania SO_2 do SO_3 jest powietrze. Najczęściej ten element projektu był opracowany przez zdających jak w poniższym przykładzie.

3. Wykaz kolejnych etapów procesu wytwarzania kwasu siarkowego (VI) metodą kontaktową.

Produkcja kwasu siarkowego (VI) metodą kontaktową przebiega w trzech zasadniczych etapach:

1. Pierwszym etapem jest przetwarzanie surowca (siarki rodzimej) w gaz zawierający SO_2 .
2. Drugi etap polega na katalitycznym utlenianiu SO_2 do bezwodnika kwasu siarkowego - SO_3 .
3. Trzecim etapem jest absorpcja SO_3 w stężonym kwasie siarkowym i otrzymanie oleum.

Ad. IV. Dobowe zapotrzebowanie na powietrze [m^3/h] potrzebne do produkcji SO_2

Pomimo tego, że w treści zadania podane były kolejne „kroki”, które należało wykonać podczas obliczeń, opracowanie tego elementu projektu okazało się trudne dla większości zdających.

- a. **zapis równania reakcji** - zdający w większości poprawnie zapisywali równanie reakcji.
- b. **obliczenie dotyczące określenia masy siarki ulegającej spalaniu w ciągu doby z uwzględnieniem % zawartości siarki w surowcu** – w niewielkim procencie prac zdający poprawnie wykonywali obliczenia wykorzystując dane dotyczące czystości siarki rodzimej zawarte w założeniach.
- c. **obliczenia dotyczące określenia objętości tlenu zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru** – ten element sprawiał

- największe trudności; zdający nie potrafili ułożyć odpowiedniej proporcji i nie umieli wykorzystać informacji dotyczącej objętości molowej gazu.
- obliczenia dotyczące określenia objętości powietrza zużywanego w ciągu doby do spalania siarki, bez uwzględnienia nadmiaru** – tutaj również w niewielkim procencie prac zdający poprawnie wykonywali obliczenia wykorzystując dane dotyczące zawartości tlenu w powietrzu zawarte w założeniach.
 - obliczenia dotyczące określenia rzeczywistego dobowego zapotrzebowania na powietrze** – tylko w niewielu pracach poprawnie był interpretowany współczynnik nadmiaru powietrza.
 - przeliczenie dobowego zapotrzebowania na powietrze na 1 godzinę** – ten element zdający w większości wykonywali poprawnie.

Przykład 1 (poprawne opracowany element pracy egzaminacyjnej)

4) a) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
 $m = 40t / 24h$

b) $40000kg / 24h$
 95%
 $m = 38000kg / 24h = 1583,33 kg/h$
 (całkowity siarki)

c) $M_S = 32 kg/kmol$
 $d = 2,07 kg/m^3$
 $d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d}$
 $V = \frac{38000 kg}{2,07 \frac{kg}{m^3}} = 18357,49 m^3 / 24h = 764,90 m^3/h$ siarki

$n_S = \frac{m}{M} \Rightarrow n_S = \frac{38000 kg}{32 \frac{kg}{kmol}} = 1187,5 kmol S / 24h$

stosunek molowy S : O : SO₂
 1 : 1 : 1
 1187,5 : 1187,5 : 1187,5

1 kmol O₂ - 22,4 m³
 1187,5 kmol O₂ - x m³
 $x = 26600 m^3 O_2 / 24h = 1108,33 m^3/h$

d) zawartość tlenu w powietrzu wynosi 20%

$$\begin{aligned} & 26600 \text{ m}^3 \text{ O}_2 - 20\% \text{ p} \\ & x \text{ m}^3 \text{ powietrza} - 100\% \\ & x = 133000 \text{ m}^3 \text{ powietrza} / 24 \text{ h} = \\ & = 5541,67 \text{ m}^3 / \text{h} \end{aligned}$$

e) $L = 1,9$

$$V_{\text{powietrza}} = 133000 \text{ m}^3 / 24 \text{ h}$$

$$V_{\text{parowania}} = ?$$

$$L = \frac{V_{\text{par.}}}{V_{\text{t. par.}}} \Rightarrow V_{\text{parowania}} = L \cdot V_{\text{t. par.}}$$

$$V_{\text{par.}} = 1,9 \cdot 133000 \text{ m}^3 = 252700 \text{ m}^3 \text{ powietrza} / 24 =$$

$$= 10529,17 \text{ m}^3 / \text{h}$$

Strona 12 z 20

Przykład 2 (poprawnie opracowany element pracy egzaminacyjnej)

4 Dobrze opracowane na podstawie do postępu SO_2

a) Zapis równania reakcji

$$\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2 \quad \Delta H = -297 \text{ kJ/mol}$$

b) Masa soli uwzględnia spalanie węgla do tlenku węgla i zawartości soli w mące

40 ton soli zawiera 95% S czyli w 40 tonach
czystej soli jest 38 ton

$$40 \text{ ton} \cdot 0,95 = 38 \text{ ton S}$$

c) ilość tlenu zużytego w ciągu doby bez uwzględnienia nadmiaru

$$38 \text{ ton S} = 38000 \text{ kg}$$

$$32 \text{ kg S} \text{ potrzebują } 32 \text{ kg O}_2 \cdot 22,4 \text{ m}^3 \text{ O}_2 \quad x = 38$$

$$38000 \text{ kg S} \text{ potrzebują } x \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

$$x = 26600 \text{ m}^3 \text{ O}_2$$

d) Objętość powietrza zużytego w ciągu doby do spalenia siarki bez uwzględnienia nadmiaru
 26600 m^3 stanowi 20%
 $\times \text{m}^3$ słania 100%
 $x = 133000 \text{ m}^3$ powietrza

e) wymagane dobowe zapotrzebowanie na powietrze
 $133000 \text{ m}^3 \cdot 1,9 = 252700 \text{ m}^3$ powietrza

f) średnie dobowe zapotrzebowanie na 1 godzinę
 $252700 \text{ m}^3 : 24 \text{ h} = 10529,16667 \text{ m}^3$ powietrza na 1 godzinę

Ad. V. Wykaz punktów kontroli podstawowych parametrów procesowych, tj. temperatury i ciśnienia (z podaniem prawidłowych przedziałów wartości tych parametrów w poszczególnych punktach)

Zdający na ogół dobrze radzili sobie opracowaniem tego elementu pracy egzaminacyjnej. Najczęściej pojawiającym się błędem był brak określenia temperatury gazów wprowadzanych do aparatu kontaktowego (nie więcej niż 400°C) – zdający formułowali ten element, jako temperatura aparatu kontaktowego. Poniższe przykłady ilustrują poprawnie i przejrzyste opracowania: „Wykaz punktów kontroli podstawowych parametrów procesowych, tj. temperatury i ciśnienia (z podaniem prawidłowych przedziałów wartości tych parametrów w poszczególnych punktach)”.

Przykład 1

* Wykaz punktów kontroli parametrów procesu:

Parametr	Miejsce pomiaru	Zakres temperatur lub wartość ciśnienia
temperatura	topielnik - temp. stopionej siarki	$135-140^\circ\text{C}$
	palenizemierz - utrzymywanie temp. siarki	$135-140^\circ\text{C}$
	piec - temp. powietrza (piec komorowy)	$450-550^\circ\text{C}$
	piec - temp. gazów wylotowych	1200°C

	ciężarówka - ciśnienie SO ₂ przed wprowadzeniem do aparatu kontaktowego	nie wyższa niż 400°C
ciśnienie	ciężarówka grzejna - topielnik powietrze doprowadzane do pieca kamionowego	0,6 - 0,7 MPa ok. 7 MPa

Przykład 2

5. Wykaz punktów kontroli parametrów procesowych

parametr procesu	miejsce pomiaru
ciśnienie: 0,6 - 0,7 MPa ok. 7 MPa	węzłownice grzejne dysze rozpylające
temperatura 135 - 140°C	temperatura ^{stopionej} Siatki w topielnikach, temperatura stopionej Siatki podczas toczenia pompy zamięniacza z topielnika przez filtr do podgrzewacza
450 - 550°C	temperatura strumienia gorącego powietrza doprowadzonego do pieca
1200°C	temperatura gwałtownych
400°C	maksymalna temperatura SO ₂ doprowadzanego do aparatu kontaktowego z pomocą dmuchawcy
objętość 180 m ³ /min	ilość powietrza dostarczanego do pieca

810 m ³ /h	Ilość ciekłej siarki dostarczanej do pieca komorowego poprzez urządzenie dozujące
Stężenie SO ₂ w gazach ~ 9-12% molowych	

Ad. VI. Dobór urządzeń do dozowania surowców do pieca (ciekłej siarki i powietrza), manometru do pomiaru ciśnienia powietrza podawanego do pieca, termoelementu do ciągłego pomiaru temperatury gazów wylotowych z pieca oraz dobór materiału izolacyjnego pieca:

Większość prac egzaminacyjnych zawierała poprawny dobór urządzeń do dozowania surowców, manometru do pomiaru ciśnienia powietrza, termoelementu do pomiaru temperatury i poprawnie dobierali materiał izolacyjny pieca. Najczęstszym błędem był brak określenia wydajności pompy i sprężarki na podstawie informacji z załącznika 1 lub obliczeń. Najczęściej zdający podawali nazwy urządzeń i ich zastosowanie jak pokazuje fragment wybranej pracy (Przykład 1).

Przykład 1

⑥

Dobór urządzeń do produkcji

urządzenie	symbol	sygnifikacja	symbol	sygnifikacja
Pompa do mediów gęstych z izolacją termiczną	DHO	do 1000 m ³ /h.	ciężka siarka do pieca	
Sprężarka tłokowa olejowa	GD28-50-255		powietrze	

Rodzaj urządzenia	Typ	symbol	materiał
Manometr sprężynowy - rurka Bourdonne stalowa	-	-	-
	S	Pt10Rh-Pt	elektroda dodatnia - Platyna Rod elektroda ujemna - Platyna

Materiał izolacyjny do pieca : PROMAGLAF - HTJ 1250

Poniższy Przykład 2 pokazuje poprawnie opracowany element projektu, który w pracach pojawiał się sporadycznie.

Przykład 2

6. Dobór urządzeń do produkcji.

a) dozowane surowca do pieca

surowiec	Wydejność (onekuszne)	unadchemie i wydejności	Symbol
ciężka siarka	8 t/h	Pompa do do metalu gęsta z izolacją termiczną (wydejność do 1000 w/h)	DWO
powietrze	180 m ³ /min	Spisierka tłokowa dojała (wydejność 150-250 m ³ /min)	F) 2850-25T

b)

~~Wymagania techniczne dla pieca~~

Pomiar	Monometyr	Zakres pomiaru	Zakres temperatury pracy
Cisnienie powietrze podające do pieca	Monometyr sprężony - rurki Bourdonne stalowe	6,0 ÷ 8,0 MPa	do 700°C.

Pomiar	termoelement (symbol)	Typ	Materiał	
			Termoelektroda +	Termoelektroda -
Jezy wlotowe z pieca	Pt10Rh-Pt	S	Platyna Rod	Platyna

c) ~~PA~~ PROMAGLAF-HTJ 1250

Ad. VII. Dobór warunków bezpiecznej pracy (wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników – osobno dla stykających się z surowcem (siarką stałą) i produktem spalania (ditemkiem siarki) oraz opis magazynowania surowca.

W tej części projektu należało sporządzić pełny wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników oraz opis sposobu magazynowania surowca. Najczęstszą formą opracowania tego elementu pracy egzaminacyjnej było przepisanie w sposób dosłowny treści z kart charakterystyki substancji niebezpiecznych (załącznik 5). Bardzo często zdający opisywali sposób magazynowania zarówno surowca (siarki stałej) jak i produktu spalania (ditemku siarki).

Przykład 1

4. Warunki bezpiecznej pracy

Wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników mających styczność z siarką stałą

- rękawice tkaninowe, najlepiej barwne, z elementami osłonowymi wykonanymi ze skóry
- okulary ochronne w szczelnej obudowie
- ubrania ochronne ze zwartej tkaniny, fartuchy ochronne, buty robocze skórzane
- maski ochronne (białe z symb. P2 lub żółte z symb. E)
- wentylacja na stanowiskach pracy w obiektach zamkniętych
- źródła w pobliżu stanowisk pracy
- zraszanie wodne (kurtyny)
- przestrzeganie ogólnych zasad higieny (nie jeść, nie pić, nie palić, nie zażywać leków, po pracy umyć powierzchnię ciała oraz oczyścić ochronę osobistą)

Wykaz środków ochrony indywidualnej i zbiorowej pracowników mających styczność z ditemkiem siarki

- rękawice ochronne robocze, kwasoodporne
- okulary ochronne w szczelnej obudowie kwasoodpornej
- ubrania ochronne robocze, kwasoodporne
- w przypadku zagrożenia - ochrony dróg oddechowych z filtrem par typu E
- wentylacja magazynowa i stanowisk pracy

- przestrzeganie ogólnych zasad higieny (nie jeść, nie pić, po zakończeniu pracy umyć ręce)

Magazynowanie siarki stałej

Siarka stała w dużych ilościach przechowywane jest w masie, najlepiej pod wiatem. Mniejsze ilości w workach, stojach, beczkach. Należy chronić przed kontaktem z żelazem piryforycznym, elementami wykonanymi z miedzi, amoniakiem, kwasem azotowym, pyłami metalu, chloranami, azotanami, nadchloranami, nadmanganianami, bezwodnikami.

Wszelkie zamknięte pomieszczenia magazynowe muszą być wentylowane, a instalacje elektryczne powinny spełniać wymagania przeciwzapalności.

Magazynowanie ditlenku siarki

Ditlenek siarki przechowywany jest w cysternach i butlach stalowych pomalowanych na kolor czarny, z żółtym pasem powyżej głowicy i białym napisem „Ditlenek siarki SO₂”. Butle z ditlenkiem siarki przechowywane są zawieszając w pomieszczeniach zamkniętych, przeznaczonych do magazynowania w suchym gazie technicznych w butlach. Szklony okna malowane są na kolor niebieski lub pomarańczowy w celu ochrony pomieszczeń przed bezpośrednim działaniem promieni słonecznych. Butle ustawione są pionowo, zabezpieczone przed przewróceniem się, z dala od grzejników. Temp. wewnętrzne pomieszczeń nie powinna przekraczać 35°C. Należy unikać środków ciepła i otwartego płomienia. W pomieszczeniach

Przykład 2

Zadanie 7

Nazwa produktu	Środki ochrony indywidualnej	Środki ochrony zbiorowej	Magazynowanie produktu
Siarka stała	<ul style="list-style-type: none"> - rękawice tkaninowe - bawełniane z elementami osłonowymi wykonanymi ze skóry - okulary ochronne - w szorstki obuwie - ochrona dźwięku 	<ul style="list-style-type: none"> - wentylacja na stanowiskach pracy - w obiektach zamkniętych oraz z dala od poblizu stanowisk pracy. 	<ul style="list-style-type: none"> - Siarka stała w dużych ilościach przechowywane jest w masie, najlepiej pod wiatem. Mniejsze ilości w workach, beczkach itp. Zabrania się kontaktu

<p>oddechowych i przypadki pracy w atmosferze z pyłami i parami srebro wydechnięcia - ubrania ochronne ze zwartej tkaniny • Butelki ochronne, buty robocze skórzane - Przygotowanie zanurzenie szkła w kąpieli pracy a także wmycie pow. ciała</p>	<p>Zasada wodne</p>	<p>z izolacją piroforyczną, elementami niepalnymi, amoniakiem, kwasem azotowym, pyłami metali ciężkimi, barotancjami, nadchloranami, nadmanganu bezwodnikami. Stopnie siarka reaguje z większością subst. lekt. Wszelkie pomieszczenia magazynowe muszą być wentylowane</p>
	<p>- nie pić, nie jeść, nie zażywać leków podczas pracy.</p>	<p>(możliwość wywołania się mieszanin wybucho- wych z powietrzem) Instalacje elektryczne powinny spełniać wymogi przeciw wybuchowi.</p>
<p>Ditlenek siarki</p> <p>- Rękawice ochronne robocze, kwasoodporne - okulary ochronne ↳ Srodek w celu ochrony kwasoodporne - ubrania ochronne robocze, kwasoodporne - nie nie jest niebezpieczny podczas pracy ↳ po zakończeniu pracy myć ręce</p>	<p>Wentylacja w magazynach i na stanowiskach pracy - wyłogi pneumatyczne na stanowiskach pracy</p>	<p>- należy unikać źródeł ciepła i otwartego płomienia. - stosować wentylację mech. ↳ w pomieszczeniach zakładkowych - butle - przekazywanie jest w cylindrach i butlach stalowych pomalowanych na czarno - butle z ditlenkiem przechowywane są w pomieszczeniach zamkniętych - szyby w oknach młotni- cy na folii przeciwbitej lub niebieski w celu ochrony przed działaniem promieni słonecznych - butle ustawiane są pionowo i zabezpieczane przed przewróceniem się i zdala od grzejnika Temp w pomieszczeniu nie powinna przekroczyć 35 °C</p>

Ad. VIII. Praca jako całość

Przeważająca większość prac egzaminacyjnych była czytelna i przejrzysta pod względem struktury. Zdający opracowując projekt na ogół wyodrębniali rozdziały, poprawnie je tytułując. Zdarzały się pojedyncze prace, w których układ treści był nielogiczny lub zdający w ogóle nie wyodrębnili poszczególnych elementów rozwiązania. W projektach zdający stosowali na ogół poprawną terminologię. Błędne rozwiązania poszczególnych elementów zadania egzaminacyjnego – wynikające z braku wiedzy zdarzały się rzadko. Częściej błędy wynikały z niewłaściwych analizy i interpretacji danych, a zwłaszcza selekcji informacji.