

Przykłady wybranych fragmentów prac egzaminacyjnych z komentarzami. technik technologii chemicznej 311[31]

Zadanie egzaminacyjne

W zakładzie chemicznym ROLCHEM jest wytwarzany mocznik nawozowy metodą ciśnieniową z częściową recyrkulacją surowców, zgodnie z warunkami technicznymi określonymi w opisie procesu technologicznego (Załącznik 1). Surowcami stosowanymi w tym procesie są amoniak i ditlenek węgla. Dobowa produkcja zakładu wynosi 60 ton. Reaktor pracuje w temperaturze 180 °C, a proces syntezy przebiega z wydajnością 40 %. Do syntezy stosuje się 100 % ciekły amoniak z 0,5 molowym nadmiarem w stosunku do ilości stechiometrycznej oraz 99 % ditlenek węgla w ilości stechiometrycznej.

Opracuj projekt realizacji prac związanych z produkcją mocznika w tym zakładzie.

Projekt realizacji prac powinien zawierać:

1. Tytuł.
2. Założenia - dane wynikające z treści zadania oraz dokumentacji, niezbędne do wykonania zadania.
3. Sumaryczne równanie reakcji procesu, dobór parametrów prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej (ciśnienie i czas), dobowe zapotrzebowanie surowców NH_3 [kg] i CO_2 [kg] z dokładnością do liczb całkowitych.
4. Parametry dobranego materiału konstrukcyjnego reaktora z podaniem nazwy i symbolu stali.
5. Wykaz operacji technologicznych niezbędnych do przeprowadzenia syntezy mocznika od przygotowania surowców do magazynowania mocznika jako gotowego produktu.
6. Wykaz urządzeń i punktów kontroli podstawowych parametrów procesowych, tj. temperatury i ciśnienia (z podaniem prawidłowych przedziałów wartości tych parametrów w poszczególnych punktach).
7. Wykaz środków ochrony indywidualnej pracowników - operatorów osobno dla stykających się z każdym z surowców i z produktem oraz opis sposobu magazynowania surowców i gotowego produktu.

Do opracowania projektu realizacji prac wykorzystaj:

Skrócony opis procesu technologicznego – Załącznik 1

Wyciąg z „Leksykonu materiałoznawstwa” pod red. L.A. Dobrzańskiego – Załącznik 2

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej NH_3 – Załącznik 3

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej CO_2 – Załącznik 4

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej mocznik – Załącznik 5

Do obliczeń możesz zastosować kalkulator.

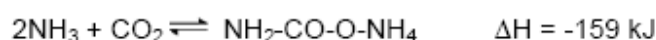
Czas przeznaczony na wykonanie zadania wynosi 180 minut.

Skrócony opis procesu technologicznego

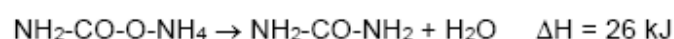
1. Chemizm i parametry procesu.

Mocznik otrzymuje się z ciekłego amoniaku i ditlenku węgla. W fazie gazowej reakcje nie przebiegają. Synteza przebiega w dwóch etapach:

- etap I - tworzenie karbaminianu amonu:



- etap II - przechodzenie karbaminianu w mocznik



$$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol} \quad M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol} \quad M_{\text{mocznika}} = 60 \text{ g/mol}$$

Reakcje przebiegają równolegle i przeprowadza się je w tym samym reaktorze. Na szybkość tworzenia karbaminianu amonu decydująco wpływają parametry procesu. Zazwyczaj temperatura wynosi 160°C-200°C, a ciśnienie 10-25 MPa. Poniżej przedstawiono zależności czasu trwania syntezy mocznika i ciśnienia, pod jakim należy prowadzić proces od założonej temperatury procesu.

Czas trwania reakcji syntezy wysokociśnieniowej mocznika w zależności od temperatury prowadzenia procesu

Temp. [°C]	132	140	145	155	160	170	180
Czas [godz.]	24	5,5	4	2,5	1,7	1	0,5

Zalecane ciśnienie prowadzenia procesu syntezy mocznika w zależności od temperatury

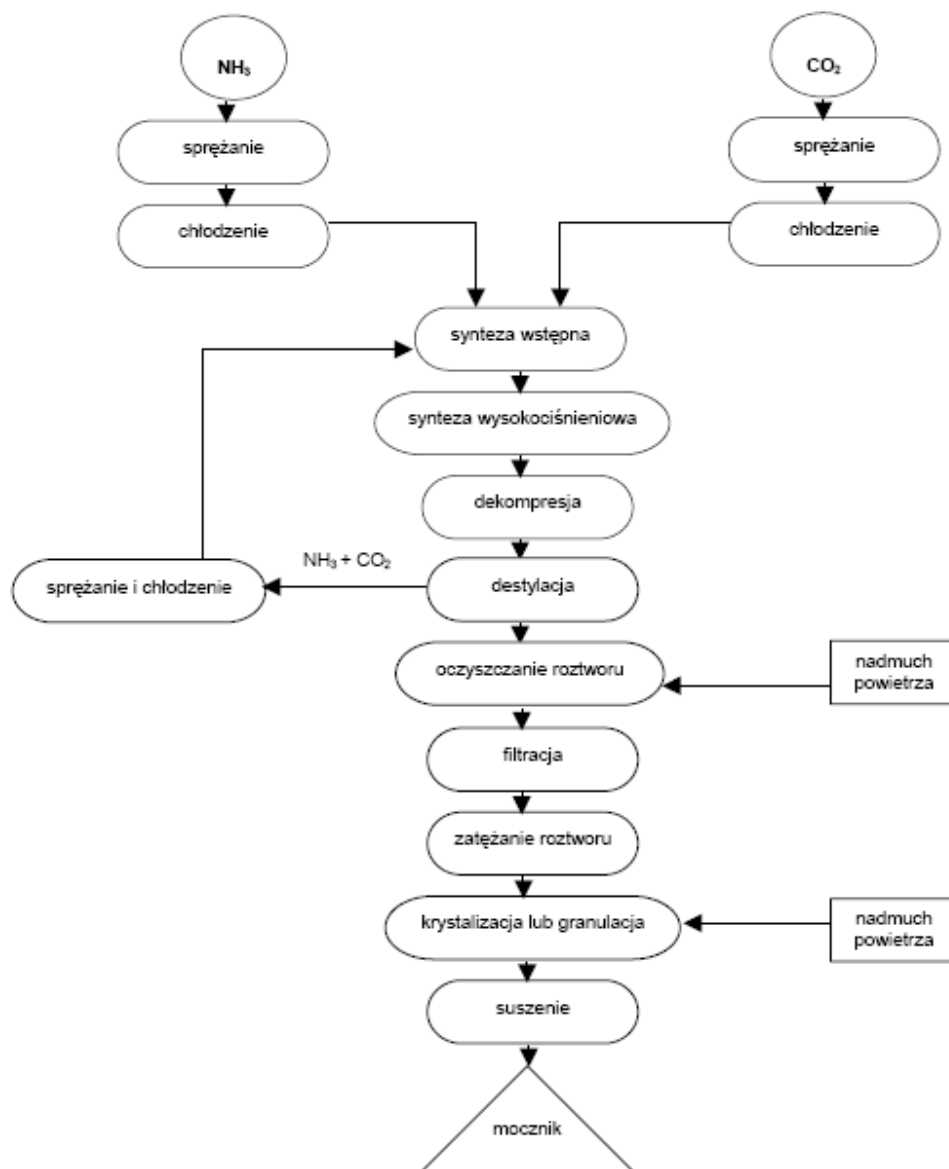
Temp. [°C]	155	160	165	170	175	180	185	200
Ciśnienie [MPa]	12	13	14	15	18	20	23	33

W temperaturach wyższych od 160 °C znacznie przyspieszony jest proces odszczepiania wody od karbaminianu i tworzenie mocznika. Prowadzenie reakcji w temperaturach przekraczających 200 °C powoduje jednak spadek wydajności procesu wskutek reakcji ubocznych – głównie powstawania biuretu. W warunkach przemysłowych 40-50% NH₃ tworzy mocznik - pozostała część zostaje w mieszaninie poreakcyjnej dlatego celowe jest stosowanie recyrkulacji, tj. zawrócenie NH₃ i CO₂ do reaktora.

2. Schemat produkcji i przebieg syntezy

Strumienie amoniaku i ditlenku węgla do syntezy doprowadza się do reaktora wstępnego po uprzednim sprężeniu każdego ze strumieni do $p = 15 \text{ MPa}$ i oziębieniu do $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$. Następnie mieszanina reakcyjna przetłaczana jest do baterii autoklawów (reaktorów właściwych), w których utrzymuje się temperaturę $180 \text{ }^\circ\text{C}$ i adekwatne do tej temperatury ciśnienie. Ze względu na parametry procesu i rodzaj reagujących substancji reaktor buduje się ze stali stopowych o dużej zawartości chromu i niklu z dodatkiem molibdenu, czasem tytanu, a nawet drogiego tantalu. Powstająca mieszanina (stop) zawiera karbaminian amonowy oraz około 35 % masowych mocznika. Po rozprężeniu w komorze rozprężeniowej do ciśnienia atmosferycznego i ochłodzeniu do $70 \text{ }^\circ\text{C}$ mieszanina kierowana jest do kolumny destylacyjnej, w której rozkłada się karbaminian amonowy na NH_3 i CO_2 . Gazy te są sprężane do 15 MPa i chłodzone do $100 \text{ }^\circ\text{C}$ i zwracane do obiegu. Roztwór mocznika przetłacza się do kolumny wypełnionej pierścieniami Raschiga, gdzie jest przedmuchiwany chłodnym powietrzem o temperaturze $20 \text{ }^\circ\text{C}$ - wytrącają się drobne zanieczyszczenia. Roztwór mocznika filtruje się, zatęża w wyparkach, poddaje krystalizacji lub granulacji w komorze rozpyłowej, a następnie suszeniu w suszarce obrotowej. Temperatura procesu zatężania, krystalizacji i suszenia nie może przekroczyć $80 \text{ }^\circ\text{C}$, gdyż mocznik zaczyna się rozkładać. Produkt jest higroskopijny, musi być natychmiast pakowany i magazynowany w suchych pomieszczeniach.

Uproszczony schemat procesu technologicznego produkcji mocznika metodą ciśnieniową



Wyciąg „Leksykonu materiałoznawstwa” pod red. L.A.Dobrzańskiego

Nazwa i symbol stali	Nr normy	Skład chemiczny Stężenie masowe [%]	Zastosowanie
Stal niestopowa ogólnego przeznaczenia St3S	PN-EN 10025	C - max 0,22; Mn - max 1,10; Si - 0,1-0,35; P - max 0,05; S - max 0,05; Cr - max 0,3; Ni - max 0,3; N - max 0,01; Cu - max 0,3; As - max 0,08	Nośne elementy konstrukcji spawanych, wykonanych z blach i profili.
Stal konstrukcyjna stopowa trudno rdzewiejąca 10 HNAP	PN-EN 10088	C - max 0,12; Mn - 0,4-0,9; Si - 0,25-0,6; P - 0,06-0,1; S - max 0,04; Cr - 0,5-1,0; Ni - 0,3-0,6; Al _{met.} - min.0,02; Cu - 0,25-0,5	Na konstrukcje spawane i zgrzewane z blach, prętów i kształtowników, narażone na działanie korozji atmosferycznej.
Stal stopowa o podwyższonej wytrzymałości 18G2A	PN-EN 10155	C - max 0,2; Mn - 1,0-1,5; Si - 0,2-0,55; P - max.0,04; S - max.0,04; Cr - max.0,3; Ni - max 0,3; Al - min.0,02; Cu - max 0,3; As - max 0,08	Na konstrukcje spawane i zgrzewane z blach, prętów i kształtowników, zwłaszcza pracujących w obniżonych temperaturach.
<u>Stal odporna na korozję</u> X1CrNiMoN25-22-2	PN-EN 10088	C - max.0,02; Mn - max 2,0; Si - max 0,7; P - max 0,025; S - max 0,01; Cr - 24,0-26,0; Ni - 21,0-23,0; Mo - 2,0-2,5; N - 0,1-0,16	Części aparatury chemicznej pracujące w środowisku amoniaku.
Stal odporna na korozję X2CrMoTi17-1	PN-EN 10088	C - max 0,025; Mn - max1,0; Si - max 1,0; P - max 0,04; S - max 0,015; Cr - 16,0 -18,0; Mo - 1,0 –1,5; Ti - 0,3-0,6; N - max 0,015	Urządzenia pracujące w atmosferze pary wodnej, roztworów soli, benzyny innych paliw, rozcieńczonych, zimnych kwasów organicznych.

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej NH₃

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: 20.12.02 Strona/stron 1/9
Nazwa:	AMONIAK BEZWODNY	

1. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI**Nazwa produktu:** Amoniak bezwodny, gaz**Wzór konstytucyjny:** NH₃**(...) 7. POSTĘPOWANIE Z SUBSTANCJĄ I JEJ MAGAZYNOWANIE**

Zapobieganie zatruciom:	Podczas pracy z amoniakiem nie jeść, nie pić, nie zażywać leków, unikać kontaktów z gazem, unikać wdychania par i aerozoli, przestrzegać zasad higieny osobistej, stosować odzież i sprzęt ochrony osobistej, pracować w wentylowanym pomieszczeniu.(...)
Magazynowanie:	Ogrzewanie w pomieszczeniu magazynowym może być wodne lub parowe. Dobra wentylacja powinna uniemożliwiać powstawanie mieszanin wybuchowych. Budynek przeznaczony do przechowywania większej ilości butli z amoniakiem powinien być przegrodzony ścianami przeciwpożarowymi. Butle z amoniakiem należy ustawiać co najmniej 1m od nieosłoniętych grzejników i 10 m od źródeł ognia otwartego. Pomieszczenia magazynowe powinny mieć urządzenia wentylacyjne, w celu niedopuszczenia do niebezpiecznego stężenia w powietrzu gazów palnych. Okna powinny być zaciemnione celem niedopuszczenia do podwyższenia się ciśnienia pod wpływem promieni słonecznych. Należy umieścić napisy ostrzegawcze zakazujące zbliżania się do pomieszczeń magazynowych z ogniem otwartym (m.in. w formie palącego się papierosa). Nie wolno przechowywać w tym samym pomieszczeniu butli z tlenem, ponieważ może doprowadzić to do wytworzenia się mieszaniny wybuchowej. Butle ustawia się pionowo, zabezpieczając je przed upadkiem klamrami, łańcuchami, hakami. Pomieszczenie magazynowe butli z amoniakiem należy chronić przed ogrzaniem do temperatury przekraczającej 35°C.

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

Ochrony zbiorowe: Wentylacja na stanowiskach pracy w wykonaniu przeciwybuchowym w obiektach zamkniętych. Źródła w pobliżu stanowisk pracy. Wodny zraszacz na wypadek awaryjnego skażenia. (...)

Ochrony osobiste:

Uwaga: Nakaz stosowania ochron osobistych.

Drogi oddechowe:	Maska ochronna z filtrem amoniaku oznaczona kolorem zielonym i literą K.
Ręce:	Rękawice ochronne z tworzywa odpornego na działanie amoniaku.
Oczy:	Szczelne okulary ochronne lub pełnotwarzowa maska ochronna.
Skóra i ciało:	Ubrania ochronne przeciwochemiczne, gazoszczelne, odporne na działanie amoniaku.
Inne informacje:	Higiena pracy: Obowiązują przepisy ogólne przemysłowej higieny pracy. Unikać bezpośredniego kontaktu powierzchni ciała i dróg oddechowych z amoniakiem. Nie wdychać par i aerozoli. Obowiązek stosowania ochron osobistych. Po pracy dokładnie wymyć powierzchnię ciała oraz ochrony osobiste. Nie jeść, nie pić, nie zażywać leków podczas pracy.

Załącznik 4

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej CO₂

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: 27.11.02 Strona/stron 1/6
Nazwa:	DITLENEK WĘGLA GAZOWY	

1. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI

Nazwa produktu: Dytlenek węgla gazowy

Wzór chemiczny: CO₂

(...) 7. POSTĘPOWANIE Z SUBSTANCJĄ I JEJ MAGAZYNOWANIE

7.1.	Zaleca się podejmowanie środków ostrożności podczas przemieszczania i magazynowania ditlenku węgla. 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	Dytlenek węgla przechowuje się w stanie sprężonym oraz ciekłym (schłodzony), w odpowiednio wytrzymałych butlach (wytrzymałość sprawdzana okresowo) i zbiornikach. Podczas wylewania się ze zbiornika zostala się, tworząc tzw. „suchy lód” o temperaturze sublimacji - 78,5°C, co stwarza zagrożenie odmrożeń. Przekroczenie temperatury krytycznej (31°C) w zamkniętym zbiorniku ze skroplonym CO ₂ stwarza niebezpieczeństwo rozerwania pojemnika. Miejscem przechowywania są najczęściej pomieszczenia zamknięte. Może być przechowywany pod wiatami na równej podłodze, osłonięty przed działaniem promieniowania słonecznego. O ile stężenie ditlenku węgla przekracza biologiczne normy, należy stosować aparaty oddechowe butlowe lub zaopatrywane w czyste powietrze z zewnątrz.

7.3	Nad pomieszczeniami, w których znajdują się butle z ditlenkiem węgla, nie mogą być organizowane miejsca pracy.
7.4	W miejscach przeladunku butli z ditlenkiem węgla nie mogą przebywać osoby niezatrudnione przy tych pracach.

8. KONTROLA NARAŻENIA I ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNE

(...) **Środki ochrony indywidualnej i zbiorowej:** Wentylacja w magazynach i na stanowiskach pracy, wyciągi pneumatyczne na stanowiskach pracy, rękawice ochronne, swobodne ubrania ochronne. W przypadku zagrożenia wytworzenia się atmosfery „**duszącej fizycznie**” – **niezbędne są aparaty oddechowe.**

Metody oceny narażenia:

Przeprowadzane jest badanie zawartości hemoglobiny i krwinek czerwonych. Ocena ryzyka na stanowisku pracy polega na stwierdzeniu obecności nadmiaru ditlenku węgla 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 – aparaty oddechowe, indywidualne i zbiorowe.
Ręce:	Rękawice ochronne robocze.
Oczy:	Okulary ochronne w szczelnej obudowie.
Skóra i ciało:	Ubrania ochronne robocze.
Inne informacje:	Przestrzegać ogólnych zasad higieny. Nie jeść, nie pić podczas pracy. Po zakończeniu pracy umyć ręce.

Załącznik 5

Wyciąg z Karty charakterystyki substancji niebezpiecznej mocznik

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: 10.01.03 Strona/stron 1/6
Nazwa:	MOCZNIK	

1. IDENTYFIKACJA SUBSTANCJI

Nazwa produktu: Mocznik [diamid kwasu węglowego, karbamid]

Wzór konstytucyjny: CO(NH₂)₂

Wzór sumaryczny: CH₄N₂O

(...) 7. POSTĘPOWANIE Z SUBSTANCJĄ I JEJ MAGAZYNOWANIE

Zapobieganie zatruciom:	Podczas stosowania mocznika nie jeść, nie pić, nie zażywać leków, unikać bezpośrednich kontaktów organizmu z mocznikiem, unikać wdychania pyłów i aerozoli, przestrzegać zasad higieny osobistej, stosować odzież i sprzęt ochrony osobistej, pracować w wentylowanych pomieszczeniach.
Zapobieganie pożarom/wybuchom:	Nie jest wymagane przestrzeganie szczególnych zasad ochrony przeciwpożarowej. Chronić opakowania przed ciepłem i nagraniem.
Magazynowanie:	W oryginalnych, właściwie oznakowanych opakowaniach (w workach papierowych wielowarstwowych, workach plastikowych, beczkach drewnianych wyłożonych papierem, słoikach szklanych), w suchych pomieszczeniach, w temp. do 20°C i wilgotności 40-60%, w oddzieleniu od kwasów i zasad. Mocznik ma skłonności do zbrylania się. Chronić przed wilgocią. Zasady magazynowania określa norma PN-89/C-81400.
Metody postępowania z odpadami:	Za odpad można uznać mocznik, który w żadnej postaci nie nadaje się do zagospodarowania. Odpad wykorzystać do nawożenia gleby.

8. KONTROLA NARAŻENIA I ŚRODKI OCHRONY INDYWIDUALNEJ

Najwyższe dopuszczalne stężenie w środowisku pracy:

Jak dla nietrujących pyłów przemysłowych: 10 mg/m³.

Rozwiązania techniczne: Wentylacja na stanowiskach pracy i w magazynach.

Ochrony osobiste:

Drogi oddechowe:	Maski tkaninowe lub maski ochronne z filtrem cząsteczkowym P2.
Ręce:	Rękawice ochronne.
Oczy:	Okulary ochronne w szczelnej obudowie.
Skóra i ciało:	Ubrania ochronne ze zbitej tkaniny. Fartuchy ochronne.
Inne informacje:	Higiena pracy: Obowiązują przepisy ogólne przemysłowej higieny pracy. Unikać bezpośredniego kontaktu powierzchni ciała i dróg oddechowych z mocznikiem. Nie jeść, nie pić, nie zażywać lekarstw podczas pracy. Nie wdychać pyłów i aerozoli. Zanieczyszczone ubranie wymienić. Po pracy dokładnie wymyć powierzchnię ciała. Przemyc oczy.

1. W pracach egzaminacyjnych oceniane były elementy:

- I. Tytuł pracy egzaminacyjnej.
- II. Założenia.
- III. Sumaryczne równanie reakcji procesu, dobór parametrów prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej, dobowe zapotrzebowanie surowców NH_3 [kg] i CO_2 [kg] z dokładnością do liczb całkowitych.
- IV. Dobór materiału konstrukcyjnego reaktora.
- V. Wykaz operacji technologicznych niezbędnych do przeprowadzenia syntezy mocznika od przygotowania surowców do magazynowania mocznika jako gotowego produktu.
- VI. Wykaz urządzeń i punktów kontroli podstawowych parametrów procesowych tj. temperatury i ciśnienia (z podaniem prawidłowych przedziałów wartości tych parametrów w poszczególnych punktach)
- VII. Wykaz środków ochrony indywidualnej pracowników – operatorów oraz opis sposobu magazynowania surowców i gotowego produktu
- VIII. Praca jako całość.

Ad. I. Tytuł pracy egzaminacyjnej

W większości zdający poprawnie tytułowali pracę egzaminacyjną. Najczęściej tytuł był sformułowany tak jak w przedstawionych poniżej przykładach:

1. Projekt realizacji prac związanych z produkcją
mocznika metodą ciśnieniową
w zakładzie chemicznym ROLCHEM.

Projekt realizacji prac związanych z produkcją
mocznika w zakładzie chemicznym ROLCHEM
metodą ciśnieniową z osiową recykulacją
surowców.

Ad. II. Założenia

Na ogół zdający potrafili dokonać analizy informacji zapisanych w treści zadania i dokumentacji oraz na tej podstawie prawidłowo sformułować założenia do projektu.

Przykładem zwięzłego, ale poprawnego pod względem merytorycznym, opracowania założeń mogą być podane niżej fragmenty prac egzaminacyjnych:

2. Dane:

Metoda wytwarzania mocznika naporowego - ciśnieniowa z
ciągłą recykulacją surowców.

Dobowa produkcja związku - 60 ton.

Wydajność procesu - 40%

Surowce - amoniak (100% czysty amoniak z 0,5 molowym
nadmiarzem w stosunku do ilości stechiometrycznej)

- dwutlenek węgla (99% w ilości stechiometrycznej)

Temperatura pracy reaktora - 180°C

2. Założenia do projektu wynikające z treści zadania
oraz dokumentacji załączonej.

- projekt dotyczy procesu wytwarzania mocznika
naporowego metodą ciśnieniową z ciągłą pracą
recykulacją surowców,

- dobową produkcję związku wynosi 60 ton,

- reaktor pracuje w temperaturze 180°C,

- proces syntetyczny przebiega z 40% wydajnością,

- 100% czysty amoniak z 0,5 molowym nadmiarzem
w stosunku do ilości stechiometrycznej,

- 99% dwutlenek węgla w ilości stechiometrycznej

Opis surowców stosowanych do produkcji:

- 100% czysty amoniak z 0,5 molowym nadmiarzem
w stosunku do ilości stechiometrycznej,

- 99% dwutlenek węgla w ilości stechiometrycznej.

W założeniach najczęściej brakowało danych dotyczących rodzaju produktu i zastosowanej metody. W pojedynczych pracach zdający jako założenia wypisywali rodzaje i tytuły związków.

Ad. III. Sumaryczne równanie reakcji procesu, dobór parametrów prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej, dobowe zapotrzebowanie surowców NH₃ [kg] i CO₂ [kg] z dokładnością do liczb całkowitych

Opracowanie tego elementu projektu okazało się trudne dla większości zdających.

Poniższy przykład ilustruje jedno z niewielu w całości poprawnych rozwiązań.

3. - Sumaryczne równanie reakcji procesu

$$2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-CO-O-NH}_2 \quad \Delta H = -159 \text{ kJ}$$

$$\text{NH}_2\text{-CO-O-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta H = 26 \text{ kJ}$$

$$2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

- Dobór parametrów prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej (ciśnienie i czas)

Zgodnie z założeniami, synteza przebiega w temp. 180 °C; w zależności od tej temperatury ciśnienie wynosi 20 MPa, a czas syntezy 0,5 godz

- Dobowe zapotrzebowanie surowców NH₃ [kg]; CO₂ [kg] z dokładnością do liczb całkowitych.

$$2 \cdot 17 \text{ kg} \quad 44 \text{ kg} \quad \rightarrow \quad 60 \text{ kg} \quad \text{H}_2\text{O}$$

$$2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

60000 kg

$M_{\text{NH}_3} = 17 \text{ g/mol}$

$M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$

$M_{\text{mocznik}} = 60 \text{ g/mol}$

2 · 17 kg NH ₃	—	60 kg mocznika
x kg NH ₃	—	60000 kg mocznika

$$x = \frac{2 \cdot 17 \text{ kg} \cdot \frac{1000}{60000} \text{ kg}}{1 \text{ kg}} = 34000 \text{ kg NH}_3 \text{ - przy wydajności 100\%}$$

$$\begin{array}{l} 40\% \text{ wyd} - 34000 \text{ kg NH}_3 \\ 100\% - x \text{ kg NH}_3 \end{array}$$

$$x = \frac{100\% \cdot 34000 \text{ kg}}{40\%} = 85000 \text{ kg NH}_3 \text{ przy wydajności 40\%}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{ mole} - 85000 \text{ kg NH}_3 \\ 2,5 \text{ mola} - x \end{array}$$

$$x = \frac{2,5 \cdot 85000 \text{ kg}}{2} = 106.250 \text{ kg NH}_3 \text{ - dobra ilość surowca NH}_3 \text{ stosowanego w procesie z 0,5 molarnym nadmiarem, i przy wydajności procesu 40\%}$$

$$\begin{array}{l} 44 \text{ kg CO}_2 - 60 \text{ kg marmuru} \\ x - 60000 \text{ kg marmuru} \end{array}$$

$$x = \frac{44 \text{ kg} \cdot \frac{1000}{60000} \text{ kg}}{1 \text{ kg}} = 44.000 \text{ kg CO}_2 \text{ - przy wydajności 100\%, z uwagi na 100\% CO}_2$$

$$\begin{array}{l} 40\% - 44000 \text{ kg CO}_2 \\ 100\% - x \text{ kg CO}_2 \end{array}$$

$$x = \frac{100\% \cdot 44000 \text{ kg}}{40\%} = 110.000 \text{ kg CO}_2 \text{ przy wydajności 40\% z uwagi na 100\% CO}_2$$

$$\begin{array}{l} 99\% \text{ CO}_2 - 110.000 \text{ kg CO}_2 \\ 100\% \text{ CO}_2 - x \end{array}$$

$$x = \frac{100\% \cdot 110000 \text{ kg}}{99\%} = 111.111,11 \text{ kg CO}_2 \approx 111.112 \text{ kg CO}_2 \text{ przy wydajności 40\% i zawartości 99\% CO}_2 \text{ - dobra ilość surowca CO}_2$$

Drugi przykład rozwiązania pokazuje niepoprawnie zapisane sumaryczne równanie reakcji i poprawne parametry prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej.

3. • Sumaryczne równanie reakcji procesu

etap I $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{-CO-O-NH}_2$

W pierwszym etapie syntezy tworzy się karbaminian amonu, który następnie przechodzi w mocznik

etap II $\text{NH}_2\text{-CO-O-NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

• Parametry prowadzenia syntezy wysokociśnieniowej

- ciśnienie prowadzonego procesu wynosi 20 MPa;
- czas trwania procesu wynosi 0,5 godziny;
- temperatura procesu wynosi 180°C.

Strona 1 z 7

W wielu pracach zdający nie potrafili zapisać sumarycznego równania reakcji – przepisywali równania reakcji podane w załączniku 1.

W ponad połowie prac zdający nie potrafili dokonać poprawnej analizy tabel dotyczących zależności temperatury procesu od czasu i ciśnienia. Przepisywano zakres temperatur i ciśnień podany w załączniku 1. lub przepisywano całość tekstu z załącznika 1.

W większości prac brak było poprawnych obliczeń dobowego zapotrzebowania surowców. Zdający wykonywali obliczenia zapotrzebowania surowców przy 100% wydajności. Nie radzili sobie z obliczeniami z zastosowaniem wydajności procesu i czystości surowców.

Ad. IV. Dobór materiału konstrukcyjnego reaktora

Większość prac egzaminacyjnych zawierała poprawny dobór materiału konstrukcyjnego reaktora oraz nazwę i symbol stali, co pokazują poniższe przykłady.

Niepotrzebnie zdający przepisywali wszystkie dane dotyczące stali z tabeli podanej w załączniku 2.

4. Parametry dobrego materiału konstrukcyjnego reaktora z podaniem nazwy i symbolu stali.

Dla aparatury chemicznej pracującej w środowisku amoniaku, zgodnie z normą PN-EN 10088 należy zastosować stal odporną na korozję X1CrNiMoN25-22-2 o zawartości: C-max. 0,02; Mn-max. 2,0; Si-max. 0,7; P-max. 0,025; S-max. 0,01; Cr-max. 24,0-26,0; Ni-21,0-23,0; Mo-2,0-2,5; N-0,1-0,16.

4. Reaktor wykonany ze stali stopowej o dużej zawartości chromu i niklu z dodatkiem molibdenu wazentylanu oraz tantalu

Nazwa i symbol stali

stal odporna na korozję X1CrNiMoN25-22-2

Cr-24-26%, Ni 21-23%, Mo 2,0-2,5% stężenia masowego

i ma zastosowanie do aparatury chemicznej pracującej w środowisku amoniaku

W pojedynczych pracach pojawiały się złe nazwy i symbole stali.

Ad. V. Wykaz operacji technologicznych niezbędnych do przeprowadzenia syntezy mocznika od przygotowania surowców do magazynowania mocznika jako gotowego produktu

Zdający na ogół dobrze radzili sobie z opracowaniem tego elementu pracy egzaminacyjnej.

Poniższe przykłady ilustrują poprawnie opracowany wykaz operacji technologicznych niezbędnych do przeprowadzenia syntezy mocznika od przygotowania surowców do magazynowania mocznika.

1. Przygotowanie surowców:
 - sprężenie NH_3 do 15 MPa w kompresorze
 - odłodzenie NH_3 do temp. 100°C w chłodnicy
 - sprężenie CO_2 do 15 MPa w kompresorze
 - odłodzenie CO_2 do temp. 100°C w chłodnicy
2. Przewodzenie sprężonych i odłodzonych strumieni NH_3 i CO_2 do reaktora ustępnego - synteza ustępna.
3. Przewodzenie mieszy. Przetworzenie mieszaniny reakcyjnej do baterii autoklawów - synteza wysokościsnieniowa.
4. Przewodzenie mieszaniny reakcyjnej do komory rozprężeniowej - dekompresja, oraz odłodzenie do 70°C
5. Przetworzenie mieszaniny do kolumny destylacyjnej, w której następuje rozkład karbaminianu amonowego na NH_3 i CO_2 i oddzielenie ich od roztworu mocznika - destylacja
6. Zawładanie NH_3 i CO_2 z kolumny destylacyjnej do obiegu, po uprzednim sprężeniu do 15 MPa i odłodzeniu do 100°C . - sprężenie i odłodzenie
7. Przetworzenie roztworu mocznika z kolumny destylacyjnej do kolumny z pięścią Schmid, w której następuje oczyszczenie roztworu przez przedmuchiwanie go chłodnym powietrzem o temp. 20°C . - oczyszczenie
8. Filtrowanie roztworu - filtracja
9. Przejście odfiltrowanego roztworu do aparatu w celu zafęzienia roztworu - zafęzanie
10. ~~Przejście~~ ^{Podanie} zafęzonego roztworu krystalizacji ~~do~~ (krystalizacji) lub granulacji (granulacji) w komorze rozprężonej.
11. Przejście kryształów lub granulki mocznika do suszarni w suszarni obrotowej - suszenie.
12. Przejście suchych kryształów lub granulki do pakowania i magazynowania w suchych pojemnikach - pakowanie i magazynowanie.

5. Wykaz operacji technologicznych niezbędnych do przeprowadzenia syntezy mocznika
- sprężenie strumienia amoniaku i ditlenku węgla oraz oziębienie;
 - wprowadzenie do reaktora ^{wstępnego} Vückiego amoniaku i ditlenku węgla - synteza wstępna
 - tworzenie mieszaniny reakcyjnej w reaktorze wstępnego do reaktorów właściwych (baterii autoklaw);
 - rozprężanie mieszaniny w komorze rozprężeniowej;
 - uśrednienie mieszaniny (stopu) do odpowiedniej temperatury;
 - rozkład mieszaniny karbaminianu amonowego na azot i ditlenek węgla w kolumnie destylacyjnej;
 - zwrócenie sprężonych gazów do obiegu
 - wyczerpiecie nadmuchi powietrza w celu oczyszczenia roztworu w kolumnie wypełnionej pierścieniami Raschiga;
 - filtracja roztworu mocznika
 - zatrzymanie roztworu mocznika w wykopie
 - krystalizacja lub granulacja poprzez wyczerpiecie nadmuchi powietrza
 - suszenie roztworu mocznika;
 - pakowanie i magazynowanie mocznika w suchych pomieszczeniach.

W wielu pracach brak było wykazu operacji technologicznych. Zdający przepisywali całość tekstu z punktu 2. załącznika 1. lub przerysowywali schemat ideowy procesu technologicznego produkcji mocznika z załącznika 1.

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

Ten element projektu w większości prac był wykonany poprawnie, chociaż w różnych formach jak pokazują poniższe przykłady.

VI WYKAZ URZĄDZEŃ I PUNKTÓW KONTROLI TEMP I CIŚNIENIA			
1)	Sprężarki NH_3 i CO_2	$p = 15 \text{ MPa}$	- iloty
2)	Chłodnice NH_3 i CO_2	$t = 100^\circ\text{C}$	
3)	Autoklawy	$t = 180^\circ\text{C}$	$p = 20 \text{ MPa}$
4)	Komory rozprężające	$t = 70^\circ$	$p = \text{ciśn. atmosf.}$
5)	Kolumna destylacyjna		
6)	Kolumna z pierśc. Raschiga		- temp pow. odmucho. 20°C
7)	Wyparki	$t - \text{max } 80^\circ\text{C}$	
8)	Komory rozpyłowe	$t - \text{max } 80^\circ\text{C}$	
9)	Suszarki obrotowe	$t - \text{max } 80^\circ\text{C}$	
U autoklawach temperatura waha się synosi $160^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ - błąd w zapisie			
a p wynosi $10 - 25 \text{ MPa}$			

6. Wykaz urządzeń	Miejsce kontroli parametrów procesowych
- reaktor wstępnym	- pomiar ciśnienia i temperatury sprężonych strumieni amoniaku i dwutlenku węgla do $p = 15 \text{ MPa}$ i $t = 100^\circ\text{C}$
- reaktor wstępnym (bateria autoklawów)	- pomiar temperatury (180°C) oraz ciśnienia (20 MPa)
- komora rozprężeniowa	- rozprężenie mieszaniny do ciśnienia atmosferycznego oraz uśrednienie z pomiarem temperatury do 70°C
- kolumna destylacyjna	- układ karbamidamienu amonowego na NH_3 i CO_2
- kolumna wyciekowa przesłaniami Raschiga	- uzyskanie roztworu oraz pomiar uśrednionego powietrza o temperaturze 20°C
- filtr	- filtracja roztworu moczynka
- wyponka	- zotężenie roztworu moczynka, pomiar temperatury (poniżej 80°C)
- kryształizator lub granulador - komora rozprężeniowa -	- proces krystalizacji lub (granulowania) moczynka pomiar temperatury która nie może przekroczyć 80°C

- suszarka	- proces suszenia, pomiar temperatury nie przekraczającej 80°C
- maszyna pakująca	- pakowanie i magazynowanie marmułka w suchym pomieszczeniu.

Zdarzały się prace, w których zdający wypisywali urządzenia i określali punkty kontroli temperatury i ciśnienia, ale nie podawali wartości tych parametrów.

Ad. VII. Wykaz środków ochrony indywidualnej pracowników – operatorów oraz sposobu magazynowania surowców i gotowego produktu

Najczęstszą formą opracowania tego elementu pracy egzaminacyjnej było przepisanie w sposób dosłowny treści z kart charakterystyki substancji niebezpiecznych (załącznik 3). W wielu pracach ten element projektu był najbardziej obszerny ilościowo.

Podane niżej fragmenty prac są jednymi z najbardziej przejrzystych i czytelnych.

7. Nyko z środków ochrony indywidualnej pracowników:

AMONIAK BEZWODNY	
środki ochrony indywidualnej	sposób magazynowania
* maska ochronna z filtrem amoniaku (kolor zielony z literą A)	* w pomieszczeniach z dobrą wentylacją z ogrzewaniem wodnym lub parowym i musi być temp 35°C
* rękawice ochronne odporne na działanie amoniaku	* większą ilość butli z amoniakiem przechowywać się w pomieszczeniach odizolowanych ścianami przeciwpożarowymi.
* szelki okularny ochronne, pełnotwarzowa maska ochronna	* butle z amoniakiem muszą stać 1m od grzejników i 10 m od ognia otwartego, napisy ostrzegawcze aktywnie obsługujące się z ogieniem otwartym.
* ubranie ochronne odporne na działanie amoniaku, gazoszczelne.	* dno w pomieszczeniu muszą być ściemnione
* unikać bezpośredniego kontaktu amoniaku z skórą i drogami oddechowymi	* nie można w tym samym pomieszczeniu przechowywać butli z tlenem
* nie wdychać par, po pracy myć dokładnie ciało	* butle wstawić się pionowo i zabezpieczyć przed upadkiem
* podczas pracy nie jeść, nie pić	

DITLENEK WĘGLOWA

Środki ochrony indywidualnej

- * aparaty oddechowe
- * rękawice ochronne
- * szelki okularny ochronne
- * ubranie ochronne
- * przestrzeganie zasad higieny, nie jeść, nie pić, palus pracy, po pracy umyć ręce, osłucha pracy nie zdrywać lekarstw

Sposób magazynowania

- * przechowywany w stanie sprężonym, niekiedy w kotlech o odpowiedniej wytrzymałości i zbiornikach.
- * nie wolno przekroczyć w zbiorniku temperatury 31°C
- * pod nataniem na równej podłodze ostrożny od promieni słonecznych
- * nad mieszaninami gorące jest magazynowany nie może być miejsc pracy.
- * w mieszaninach zamkniętych musi być neutralizacja, nie wolno palić i uderzać w kotle, wikać źródła ciepła i otwartego ognia

MOCNIK

Środki ochrony indywidualnej

- * maski tkalinowe lub z filtrem zastępczym P2
- * rękawice ochronne
- * ubranie ochronne ze sztywnej tkaniny, fartuchy ochronne
- * wikać bezpośredniego kontaktu pomiędzy woda i chrop oddechowych
- * nie jeść, nie pić, palus pracy, nie wdychać pyłu, aerosoli
- * zamienisz nane ubranie ngnienie
- * po pracy umyć pomieranie, woda i przebrać odzież

Sposób magazynowania

- * w oryginalnych opakowaniach (worki plastikowe, kotleki szklane) odpowiednio oznakowanych
- * w suchych mieszaninach o temp 20°C i wika
- * oddzielenie z kwasami i zasadami
- * chronić opakowanie przed nagrzaniem i ciepłem.

VII WYKAZ ŚRODKÓW OCHRONY INDYWIDUALNEJ PRACOWNIKÓW - OPERATORÓW OSOBNO DLA STYKAJĄCYCH SIĘ Z KAŻDYM Z SUROWCÓW I Z PRODUKTEM ORAZ OPIS SPOSOBU MAGAZYNOWANIA SUROWCÓW I GOTOWEGO PRODUKTU.

• Dla osób stykających się z amoniakiem:

- Drogi oddechowe: maska ochronna z filtrem amoniaku oznaczone kolorem zielonym i literą K
- Ręce: rękawice ochronne z tworzywa odpornego na działanie NH_3
- Oczy: szczelne okulary ochronne lub pełnotwarzowa maska ochronna
- Skóra i ciało: ubranie ochronne pnieuschemiczne, gąsoszczelne, odporne na działanie amoniaku

Należy stosować wentylację w magazynach i stanowiskach pracy, myć ręce i twarz na stanowiskach pracy i wykonaniu pnieuschemicznym w obiektach zamkniętych oraz zmywać na wypadki lawanyżnego i każenie.

• Dla pracowników - operatorów stykających się z CO_2 :

- Drogi oddechowe: w przypadku zagrożenia - aparaty oddechowe indywidualne / zbiorowe.
- Ręce: rękawice ochronne robocze
- Oczy: okulary ochronne w szczelnej obudowie
- Skóra i ciało: ubranie ochronne robocze

Należy stosować wentylację w magazynach i stanowiskach pracy, myć ręce i twarz na stanowiskach pracy.

• Dla pracowników - operatorów stykających się z moczkiem:

- Drogi oddechowe: maski tkaninowe lub maski ochronne z filtrem węglowym P2.
- Ręce: rękawice ochronne
- Oczy: okulary ochronne w szczelnej obudowie
- Skóra i ciało: ubranie ochronne ze zbitej tkaniny + futelki ochronne

2. Sposób magazynowania:

a) Surowców:

- CO_2 :

- przechowywane są w stanie sprężonym oraz ciekłym (schłodzony)
- w odpowiednio wytrzymałych butlach (w temperaturze niższej niż $37^\circ C$) w celu uniknięcia wzmąchania zbiornika
- zbiornik w pomieszczeniu zamkniętym, ostrośnym przed działaniem promieni słonecznych

- NH_3 :

- w pomieszczeniu ogólnym wodno lub parowo
- butelki z butlami NH_3 powinien być przechowywane w pomieszczeniach specjalnych, pomieszczeniach z urządzeniami wentylacyjnymi, $t < 35^\circ C$

b) produkty:

oryginalne, oszalowane opakowania (worki papierowe,
wielowarstwowe, worki plastikowe); suche pomieszczenia
 $t > 20^{\circ}\text{C}$; chronić przed wilgocią

Ad. VIII. Praca jako całość

Przeważająca większość prac egzaminacyjnych była przejrzysta i czytelna. Zdający opracowując projekt na ogół wyodrębniali rozdziały, poprawnie je tytułując. Sporadycznie zdarzały się opracowania, w których układ treści był nielogiczny lub zdający w ogóle nie wyodrębnili poszczególnych elementów rozwiązania.

W projektach zdający stosowali na ogół poprawną terminologię.

UWAGI KOŃCOWE:

Błędne rozwiązania poszczególnych elementów zadania egzaminacyjnego – wynikające z braku wiedzy zdarzały się rzadko. Częściej błędy wynikały z niepoprawnej analizy i interpretacji danych, a zwłaszcza z niewłaściwej selekcji informacji.