

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ

ННІ/факультет Навчально-науковий технологічний інститут
Кафедра хімічних технологій та інженерії
Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
Форма навчання Денна

КВАЛІФІКАЦІЙНА БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Рєви Валерії Сергіївни

На тему Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної
СМОЛИ


За матеріалами КХП «АрселорМіттал Кривий Ріг», цех уловлювання

Науковий керівник к.х.н., доцент  Кормер М.В.
(наук. ступінь, вчене звання) (підпис) (прізвище, ініціали)

Робота допущена до захисту в ЕК

Протокол засідання кафедри

від 13 червня 2025 р. № 16

Завідувач кафедри 

(підпис)

к.т.н., доцент Шмельцер К.О.

Кривий Ріг – 2025

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Рівень вищої освіти бакалавр
 Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія
(шифр і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Хімічних технологій та інженерії

Завідувач кафедри _____
(підпис)

доцент, к.т.н.
 Шмельцер К.О.
(посада, вчене звання,
 прізвище, ініціали)
 20 25 року

ЗАВДАННЯ

НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА

Рєви Валерії Сергіївни

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли

керівник кваліфікаційної бакалаврської роботи Кормер Марина Віталіївна, к.х.н., доцент

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу № 34 від 08 квітня 2025 р.

2. Строк подання студентом кваліфікаційної роботи до кафедри 02.06.2024

3. Вихідні дані кваліфікаційної роботи бакалавра Техніко-економічні показники роботи КХВ ПАТ «АМКР»

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

4.1 Аналітична частина: Стислий огляд основних фізико-хімічних властивостей фенолу. Основні методи отримання фенолів: через кумол, лужним гідролізом бензолсульфоїкислоти, оксихлоруванням бензену, окисненням толуену. Використання фенолів та їх значення для хімічної промисловості Кам'яновугільна смола, як джерело фенолів. Склад та фракціонування смоли. Характеристика фракцій смоли

4.2 Основна частина: Отримання кам'яновугільних фенолів: знефенолювання олів, очистка фенолятів, вилучення фенолів з розчину соди феноловмістним екстрагентом, зневоднення та ректифікація фенолів. Апаратура для отримання фенолів. Охорона праці та навколишнього середовища

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Завданням графічний матеріал не передбачений

6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
1 Аналітична частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>21.04.25</i>
2 Основна частина	Кормер М.В., доцент	<i>Кормер</i>	<i>21.04.25</i>

7. Дата видачі завдання «21» квітня 2025 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Аналітична частина	12.05.25	
2.	Основна частина	26.05.25	
3.	Оформлення пояснювальної записки	30.05.25	
4.	Подання роботи до кафедри	02.06.25	
5.	Захист роботи в ЕК	18.06.25	

Здобувач

[Підпис]
(підпис)

Рева В.С.

(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи

Кормер
(підпис)

Кормер М.В.

(прізвище та ініціали)

*Примітка. Бланк друкується з обох сторін на одному аркуші.

АНОТАЦІЯ

Рева В. С. Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли.
– Рукопис.

Кваліфікаційна бакалаврська робота за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія». Державний університет економіки і технологій. Навчально-науковий технологічний інститут. Кривий Ріг, 2025.

Кваліфікаційна бакалаврська робота присвячена методам виділення фенолів з кам'яновугільної смоли. У аналітичній частині роботи показано, що отримання кам'яновугільних фенолів можливе багатьма способами, основні з яких є знефенолювання олив, очистка фенолятів екстракцією, зневоднення та ректифікація фенолів, поряд з якими кам'яновугільна смола залишиться цінним джерелом для отримання фенолів як легких так і важких.

Кам'яновугільна смола є одним із основних побічних продуктів коксохімічного виробництва та містить значну кількість органічних речовин, зокрема фенольних сполук, які мають важливе промислове значення. Феноли широко застосовуються у виробництві пластмас, синтетичних смол, фармацевтичних препаратів, антисептиків та інших хімічних сполук. У зв'язку з цим актуальним є завдання ефективного виділення фенолів із смоли з метою їх подальшого використання як цінної сировини.

У роботі здійснено аналіз існуючих технологічних рішень щодо екстракції фенольних сполук із кам'яновугільної смоли. Розглянуто фізико-хімічні властивості фенолів, їхній розподіл у фракціях смоли, а також вплив складу смоли на ефективність екстракції. Основну увагу приділено рідинно-рідинній екстракції як одному з найпоширеніших методів виділення фенолів. Проаналізовано різні типи екстрагентів, включаючи аліфатичні та ароматичні розчинники, їхню селективність, ступінь вилучення, регенераційні властивості та екологічну безпеку.

Ключові слова: кам'яновугільна смола, феноли, екстракція, розчинники, технологічний аналіз, екологічна безпека, переробка, коксохімія.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
1. АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА	9
1.1 Стислий огляд основних фізико-хімічних властивостей фенолу	9
1.2 Основні методи отримання фенолів	12
1.2.1 Отримання фенолу через кумольний продукт	12
1.2.2 Отримання фенолу лужним гідролізом бензолсульфокислоти	14
1.2.3 Отримання фенолу оксихлоруванням бензену	16
1.2.4 Отримання фенолу окисненням толуену	18
1.2.5 Окислення бензолу у фенол за допомогою N_2O	20
1.3 Використання фенолів та їх значення для хімічної промисловості	22
1.4 Кам'яновугільна смола, як джерело фенолів	23
1.5 Склад кам'яновугільної смоли	25
1.6 Фракціонування кам'яновугільної смоли	27
1.7 Характеристика фракцій смоли	30
1.8. Висновок до аналітичної частини	31
2. ОСНОВНА ЧАСТИНА	33
2.1 Отримання кам'яновугільних фенолів	33
2.1.1 Знефенолювання олив	34
2.1.2 Очистка фенолятів	38
2.1.3 Вилучення фенолів з розчину соди феноловмістним екстрагентом	41
2.1.4 Зневоднення та ректифікація фенолів	47
2.2 Апаратура для отримання фенолів	50
2.2.1 Розпилувальна колона для безперервного промивання олив	50

	11
2.2.2 Шаровий змішувач для безперервного промивання олив	52
2.2.3 Апаратура для очистки та розкладання фенолятів	54
2.3 Охорона праці та навколишнього середовища	54
2.4 Висновки до основної частини	68
ВИСНОВКИ	71
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	73

ВСТУП

Феноли в сучасній хімічній промисловості мають велике значення у ролі вихідної сировини для синтезу фармакологічних препаратів, антисептичних продуктів, полімерних матеріалів тощо. Один з джерел їх отримання – кам'яновугільна смола, яка утворюється з коксування вугілля.

Екстракція фенолів з кам'яновугільної смоли має велике практичне значення, так як допомагає отримувати продукти з високою чистотою та знижує негативний вплив на навколишнє середовище. Проте через склад смоли ефективність вилучення фенолів напряму залежить від технології, параметрів процесу та властивостей розчинників.

Дана кваліфікаційна робота призначена для аналізу відомих методів екстракції фенолів з кам'яновугільної смоли, оцінці ефективності цих методів. Також особлива увага присвячена фізико-хімічним особливостям цього процесу та пошуку оптимальних умов вдосконалення виходу цільових продуктів. Результати цього дослідження можуть бути основою для вдосконалення технології переробки кам'яновугільної смоли на сучасних хімічних заводах та підприємствах.

АНАЛІТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Стислий огляд основних фізико-хімічних властивостей фенолу

Фенол (рис. 1.1) є базовою речовиною гомологічного ряду сполук, що містять гідроксильну групу, пов'язану безпосередньо з ароматичним кільцем. Гідроксильна група фенолу визначає його кислотність, тоді як бензольне кільце характеризує його основність. Таким чином, формально це енольна форма карбонільної групи [1].

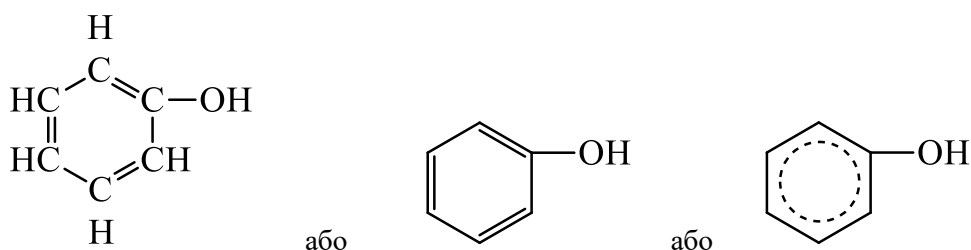


Рис. 1.1 Хімічна формула фенолу: C_6H_5OH ; історична назва: карболова кислота, гідроксибензол

Примітка: Розроблено з використанням [1]

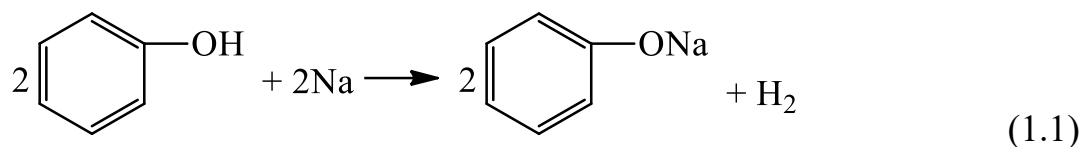
Фенол має низьку температуру плавлення, кристалізується в безбарвні призми і має характерний, злегка різкий запах. У розплавленому стані це прозора, безбарвна, рухома рідина. У діапазоні температур менш $68,4\text{ }^\circ\text{C}$ його розчинність у воді обмежена; вище цієї температури він повністю змішується з водою. Точки плавлення і застигання фенолу досить суттєво знижуються під впливом води [2].

Історична назва фенолу є карболова кислота, яка існує у вигляді білої або безбарвної кристалічної речовини. Фенол був знайдений в кам'яновугільній смолі. Група $-OH$ з'єднана з атомом Карбону в бензеновому кільці. Молекула фенолу плоска. Форму має правильного шестикутника, атоми якого розміщені під кутом $120\text{ }^\circ\text{C}$. Вуглеводневий замісник та гідроксильна група мають

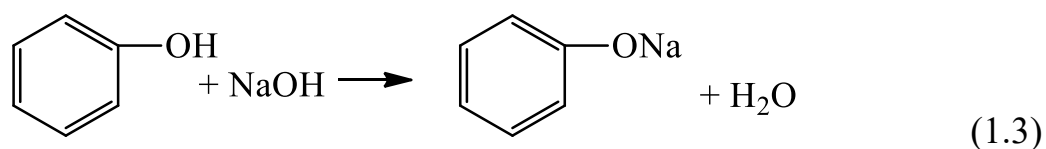
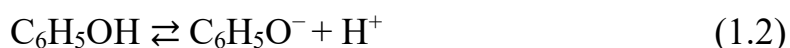
обопільно спільний для обох вплив. Електрони бензенного кільця взаємодіють з неподіленою електронною парою атома Оксигену, притягують її до себе. В результаті чого полярність зв'язку у гідроксильній групі збільшується, на атомах Карбону в положеннях 2,4,6 нарощується частково негативні заряди [2].

Фенол отруйний, при потраплянні на шкіру викликає опіки. Частково окислюється на повітрі, змінюючи колір на рожевий. Температура плавлення фенолу – 42 °С, він добре розчиняється у гарячій воді, у холодній – утворює емульсію. У діапазоні температур менш за 68,4 °С його розчинність у воді обмежена; вище цієї температури – повністю змішується з водою. Точки плавлення і застигання фенолу досить суттєво знижуються під впливом води.

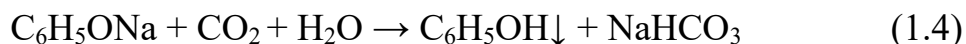
За рахунок спряження гідроксогрупи з електронами ядра феноли мають кислотні властивості і за звичайних умов взаємодіють з лужними металами, атоми металів заміщують атоми Гідрогену з гідроксильної групи [2].



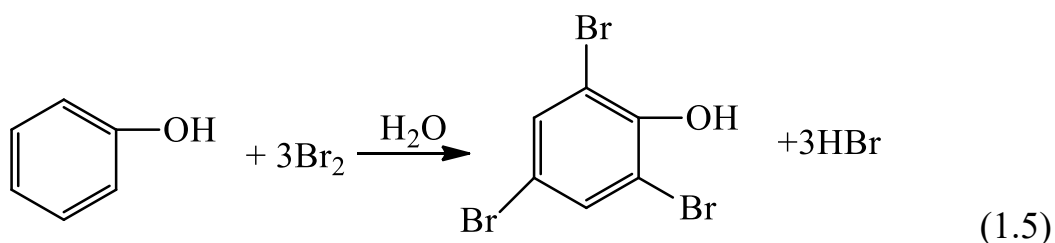
Бензенове ядро впливає на зв'язок О–Н, що зумовлює взаємодію фенолу з лугами. Через те, що цей зв'язок більш полярний, ніж аналогічний зв'язок у спиртах, він легше розривається й феноли можуть дисоціювати у водному розчині за кислотним типом та взаємодіяти, на відміну від спиртів, з лугами (реакції 1.2, 1.3):



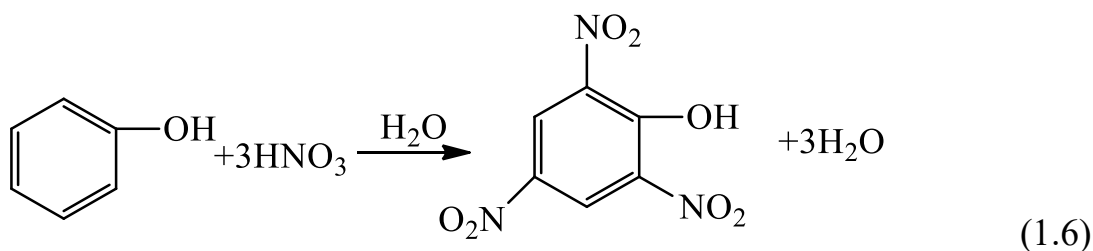
Однак, кислотні властивості у фенолів дуже слабкі, тому навіть така слабка мінеральна кислота, як карбонатна, може витіснити його з розчину фенолятів (реакція 1.4):



Якісною реакцією на фенол є реакція з розчином броду. За звичайних умов змішуванням фенолу та бромної води отримують, нерозчинний осад білого кольору 2,4,6-трибромфенолу:



Нітрування фенолу відбувається нітратною кислотою за звичайних умов чи при невеликому нагріванні із заміщенням трьох атомів Гідрогену в ядрі:



Після нітрування фенолу отримується 2,4,6-тринітрофенол. Ця сполука являє собою жовту кристалічну речовину, яка відома також під іншою назвою – пікринова кислота. Її раніше використовували для виготовлення боєприпасів у часи Другої світової війни, також як барвник для тканин, таких як шовк або вовна. На сучасні часи її використовують в криміналістичній сфері, вона допомагає вивити сліди наркотичних препаратів [2, 3].

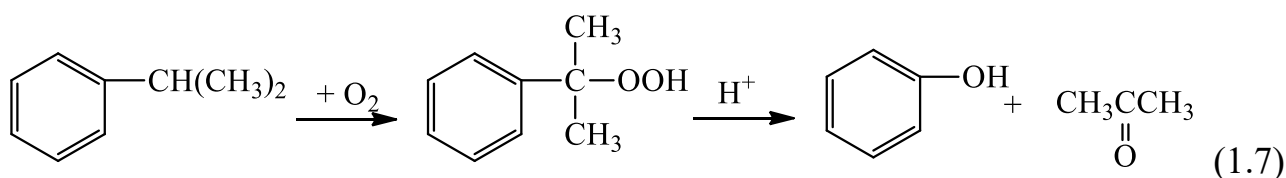
1.2 Основні методи отримання фенолів

Фенол був відкритий у кам'яновугільній смолі ще в 1834 році Ф.Ф. Рунге. Кам'яновугільна смола залишається важливим джерелом фенолу та його алкільних похідних навіть сьогодні. Протягом тривалого часу фенол, отриманий з кам'яновугільної смоли, був доступний у достатній кількості для задоволення попиту. Однак потреби у фенолі різко зросли з коли почали використовувати пікринову кислоту як вибухівку під час англо-бурської війни (1899-1902) та Першої світової війни, тому були розроблені нові способи його виробництва [4].

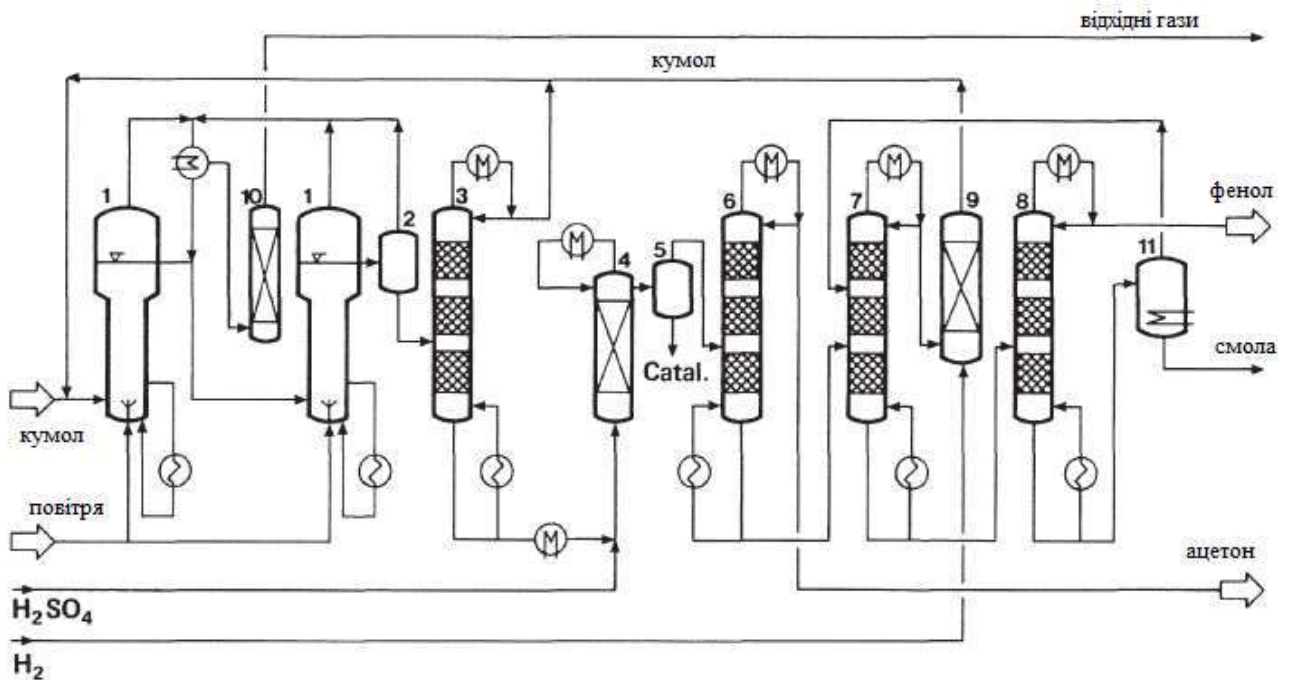
Перший широкомасштабний синтез фенолу був заснований на сульфуванні бензолу і подальшому лужному синтезі; а інші методи синтезу фенолу були розроблені в першій половині нинішнього століття.

Споживання фенолу помітно зросло після 1920-х років зі збільшенням його значення як сировини для фенольних смол, виробництва капролактаму та бісфенолу А. Окислювальна конверсія кумолу у фенол і ацетон виявилася екологічно безпечним і економічним процесом; таким чином, він отримав перевагу над іншими процесами і в даний час є єдиним процесом виробництва фенолу, що здійснюється у світовому масштабі.

1.2.1 Отримання фенолу через кумольний продукт



Перетворення кумолу відбувається через гідропероксид кумолу; протонування і подальше перетворення фенільної групи дає іон карбонію, який стабілізується проміжним феніловим ефіром і далі перетворюється на фенолом і ацетон. На рис. 1.1 показано технологічну схему виробництва фенолу з кумолу [4, 5].



1 – реактор з барботажною колоною; 2 – газосепаратор; 3 – кумольна колона; 4 – реактор розщеплення; 5 – ємність для відділення каталізатора; 6 – ацетонова колона; 7 – кумольна/метилстирольна колона; 8 – фенольна колона; 9 – реактор гідрогенізації; 10 – очищення відхідних газів; 11 – крекінг-реактор

Рис. 1.2 Технологічна схема синтезу фенолу з кумолу

Примітка: Розроблено з використанням [4]

Спочатку кумол окислюють при температурі 90-100 °С і тиску 0,6 МПа повітрям з додаванням розчину соди (рН від 7 до 8), щоб отримати гідропероксид. Окислення проводиться до вмісту гідропероксиду кумолу близько 30 %. Кумол, який не прореагував, відокремлюють від гідропероксиду дистиляцією, а гідропероксид концентрують до концентрації 65-90 %. Каталітичне розщеплення гідропероксиду кумолу відбувається при додаванні до нього у кількості 0,1-2 % від сировини, 40 % розчину сульфатної кислоти при температурі кипіння. При цьому реакційну суміш охолоджують випаровуванням ацетону. Щоб уникнути підвищеного утворення побічних продуктів, час витримки у реакторі обмежують до 45-60 секунд.

Продукт реакції нейтралізують розведеним розчином їдкого лугу або феноляту і, після відділення каталізатора, розділяють на складові частини дистиляцією.

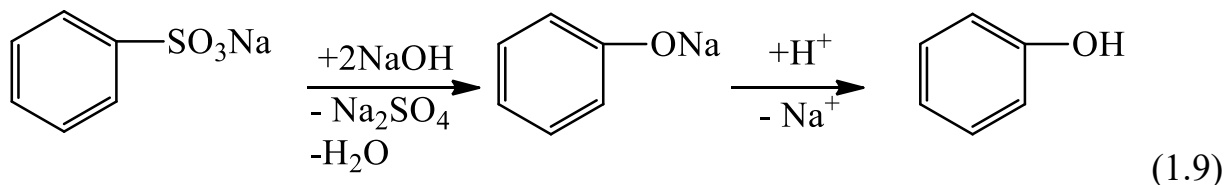
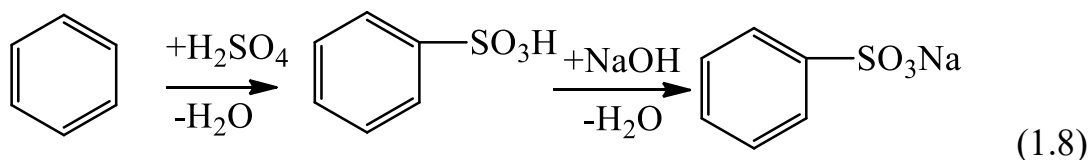
Сирий ацетон відганяють як першу фракцію, і очищають промиванням розчином лугу з наступною перегонкою для отримання чистого продукту. З кубового продукту колони сирого ацетону спочатку вилучають кумол, який повертається в процес, а потім вилучають α -метилстирол. Якщо α -метилстирол не може бути безпосередньо реалізований на ринку, його перетворюють на кумол шляхом гідрогенізації.

Сирий фенол отримують шляхом екстрактивної перегонки з водою на колонні для відгону сирого фенолу. Подальша перегонка дає 99,9 % фенол. Високомолекулярний гудрон, який є залишком від відгону фенолу, містить серед інших сполук ацетофенон і кумілфенол, і може бути термічно розщеплений в рідкій фазі на фенол, α -метилстирол і кумол, у реакційному середовищі гудронного масел, що киплять понад 300 °C [4, 5].

Виробництво фенолу шляхом окислення кумолу здійснюється на установках загальною потужністю понад 400 тис. т/рік. Цей процес перевершує інші методи, незважаючи на спільне виробництво ацетону, оскільки неорганічних матеріалів використовується дуже мало, а ароматичні побічні продукти повністю утилізуються, на відміну від методу окислення толуолу.

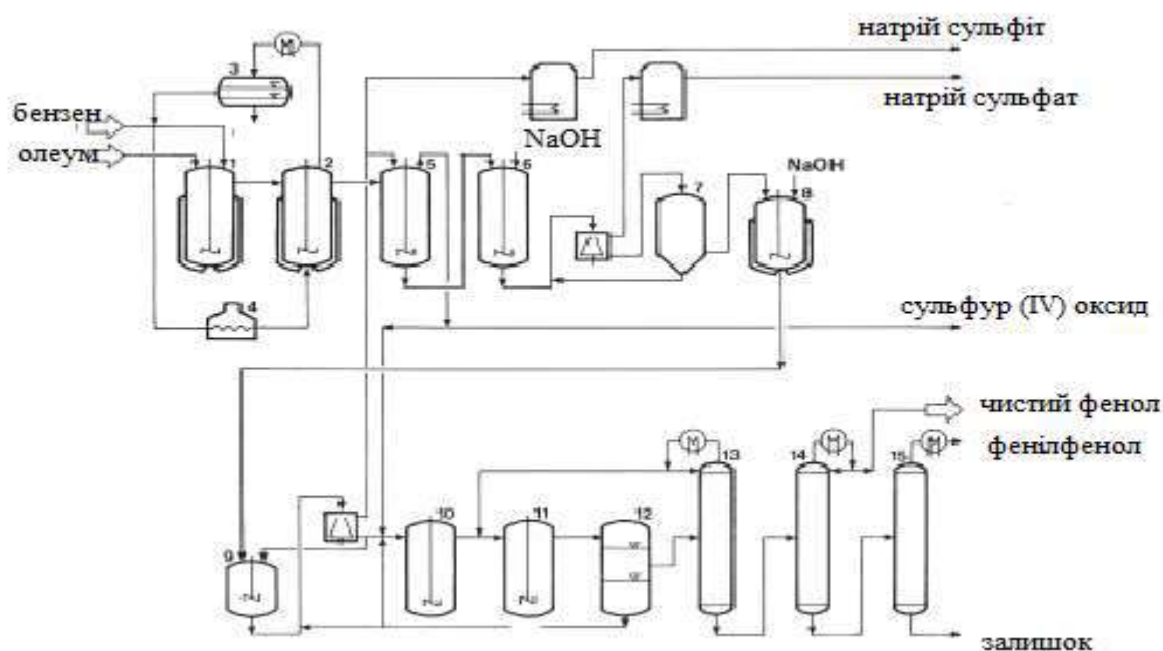
1.2.2 Отримання фенолу лужним гідролізом бензолсульфокислоти

Найстаріший процес виробництва фенолу базується на сульфуванні бензолу. Цей шлях бере свій початок від Майкла Фарадея, який ще в 1825 році встановив, що фенол можна отримати з бензолсульфонової кислоти шляхом взаємодії з лугом [2, 4].



Ч. А. Вурц і А. Кекуле вдосконалили процес у 1867 році. Процес сульфування був доведений до технологічної завершеності, зокрема, компаніями «Байєр» і «Монсанто». Першою стадією синтезу є сульфування бензолу сульфатною кислотою, зазвичай з використанням 100 % надлишку кислоти. На другій стадії продукт сульфування нейтралізують гідроксидом натрію (реакція 1.8). Отриманий бензолсульфонат, у твердій формі або у вигляді концентрованого водного розчину, нагрівають з гідроксидом натрію при температурі від 320 до 340°C у чавунних посудинах. Лужний розчин феноляту натрію нейтралізують («насичують») CO₂ або, в процесі Monsanto, SO₂. Після відгону води отримують практично чистий фенол з температурою кристалізації 40,5 °C (реакція 1.9).

Недоліками процесу бензолсульфонованої кислоти є виробництво великої кількості натрій сульфату і дуже велику корозію обладнання при плавленні луку; крім того, процес здійснюється лише напівбезперервно. На рис. 1.2 приведено технологічну схему процесу виробництва фенолу компанією «Монсанто».



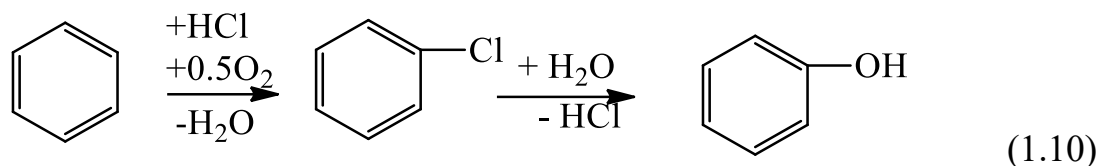
1, 2 – реактори сульфування; 3 – водяний сепаратор; 4 – випарник бензолу; 5 – апарат попередньої нейтралізації; 6 – апарат остаточної нейтралізації; 7 – концентратор; 8 – реактор для синтезу; 9 – резервуар для розчинення; 10, 11 – апарат нейтралізації (осадження сирого фенолу); 12 – апарат для відокремлення сирого фенолу; 13 – колона для зневоднення; 14 – фенольна колона; 15 – колона для дистиляції залишків

Рис. 1.2 Технологічна схема синтезу фенолу методом сульфування бензолу із подальшим лужним синтезом

Примітка: Розроблено з використанням [4]

1.2.3 Отримання фенолу оксихлоруванням бензену

На початку 1930 років Рашиг розробив процес синтезу фенолу, принцип якого вже був знайдений в Англії на самому початку розвитку хімії ароматичних сполук, а саме: оксихлорування бензолу з подальшим лужним гідролізом. Цей шлях був вперше відкритий Л. Дюсартом і Ч. Барді у 1872 році [2, 4].

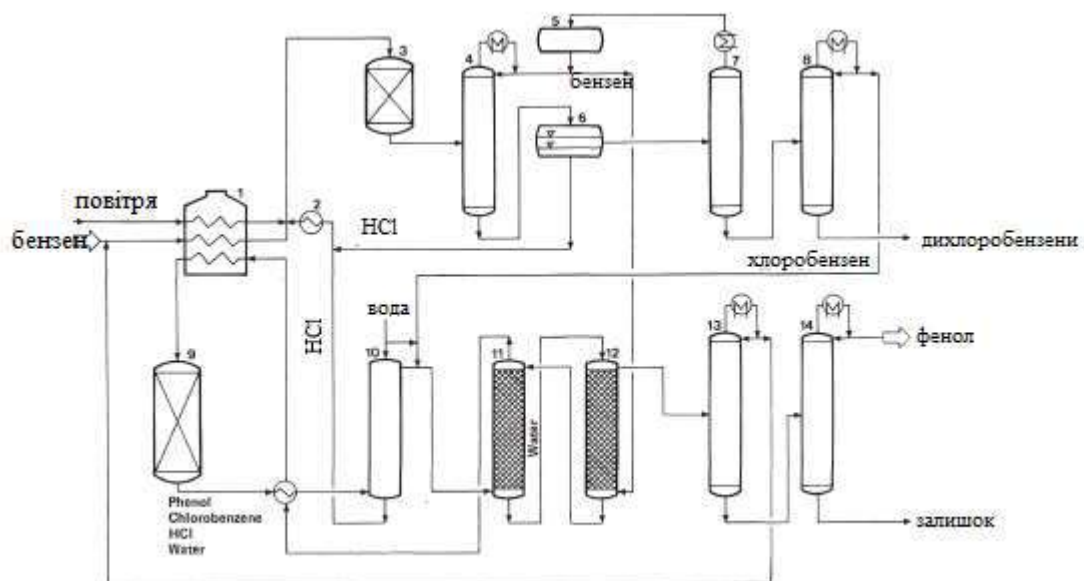


На першій стадії цього процесу бензол перетворюється на хлорбензол за допомогою повітря і хлоридної кислоти в присутності мідного каталізатора на глиноземній основі при 275 °С. Щоб уникнути утворення поліхлорованих бензолів, ступінь конверсії обмежують 15 %, а процес проводять з великим надлишком бензолу, так що в результаті утворюється лише від 5 до 8 % дихлоробензолів. Після розділення реакційної суміші бензол, якій не вступив у реакцію, утилізується, а поліхлоробензоли переробляються для отримання *o*-/*n*-дихлоробензолів.

На другій стадії хлоробензол піддається конверсії водяною парою при температурі 450-500 °С на кальцій-фосфатно-апатитному каталізаторі. Конверсія зазвичай становить від 10 до 12 %. Шляхом рециркуляції невикористаного хлоробензолу досягається загальний ступінь перетворення хлоробензолу до фенолу від 90 до 93 %.

На рис. 1.3 показано технологічну схему процесу Рашига.

Модифікований метод гідролізу хлоробензолу, що працює за тиску близько 3 МПа і температури 290 °С, був розроблений компанією Dow. Реакцію проводили в довгих трубчастих реакторах, які були побудовані з м'якої сталі. Конверсія хлоробензолу у фенол становила приблизно 85 %. Дифеніловий ефір, що утворювався як побічний продукт, використовувався як теплоносій.



1 – випарник; 2 – випарник хлоридної кислоти; 3 – реактор для хлорування; 4 – колона попередньої ректифікації; 5 – резервуар для зберігання бензолу; 6 – хлоробензольний сепаратор; 7 – бензольна колона; 8 – хлоробензольна колона; 9 – реактор гідролізу; 10 – сепаратор для відокремлення кислоти; 11, 12 – екстракційні колони; 13 – бензольна колона; 14 – фенольна колона

Рис. 1.3 Технологічна схема синтезу фенолу оксихлоруванням бензолу

Примітка: Розроблено з використанням [4]

1.2.4 Отримання фенолу окисненням толуену

Хлоробензольні процеси для виробництва фенолу втратили своє значення з 1970 років. Іноді все ще використовується процес окислення толуолу, також розроблений компанією Dow. На першій стадії цього процесу толуол окислюється до бензойної кислоти повітрям у рідкій фазі при 150-170 °C і тиску 0,5-1 МПа, у присутності солей кобальту, з селективністю 90 % (рис. 1.4).

Побічними продуктами є метилбіфеніли, бензиловий спирт, бензальдегід і естери. Після очищення сирого продукту дистиляцією або кристалізацією бензойна кислота перетворюється на фенол у присутності солей купруму (II) з повітрям і паром при температурі 230-250 °C і тиску 0,2-1 МПа з утворенням проміжних сполук – бензоату купруму, бензоїлсаліцилової кислоти і

фенілбензоату. Відновлений сирий фенол очищують дистиляцією. Молярний вихід фенолу становить від 85 до 90 % [4, 8].

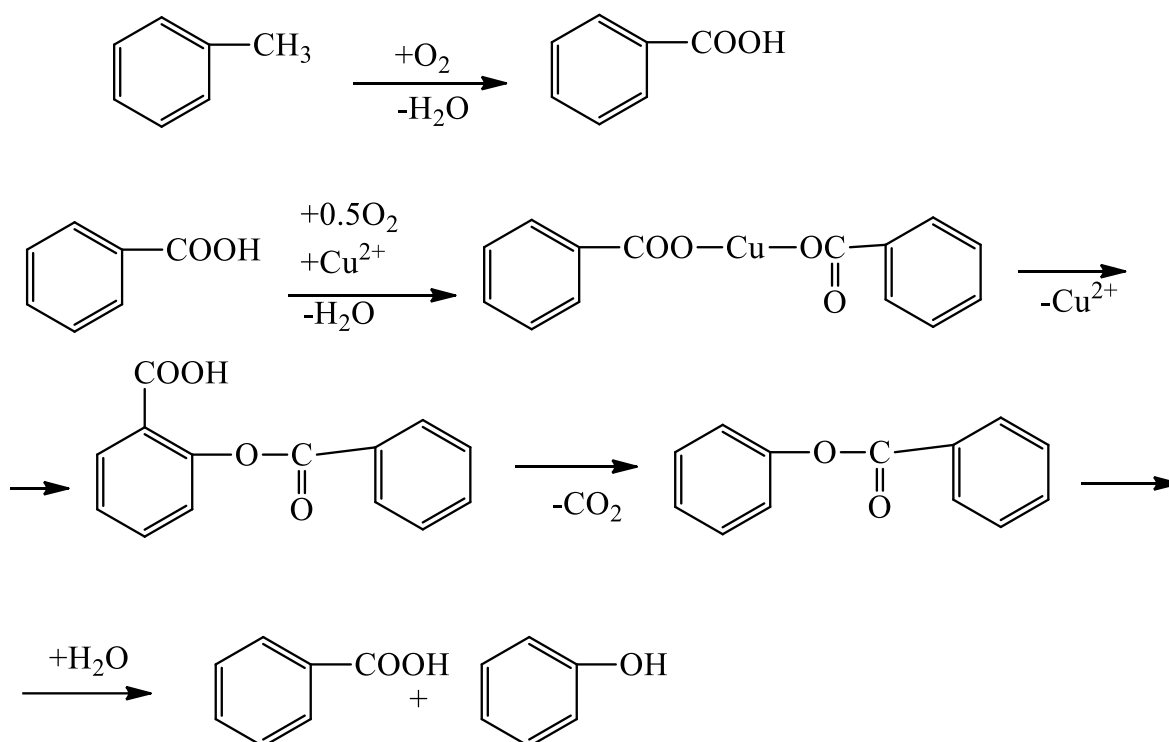


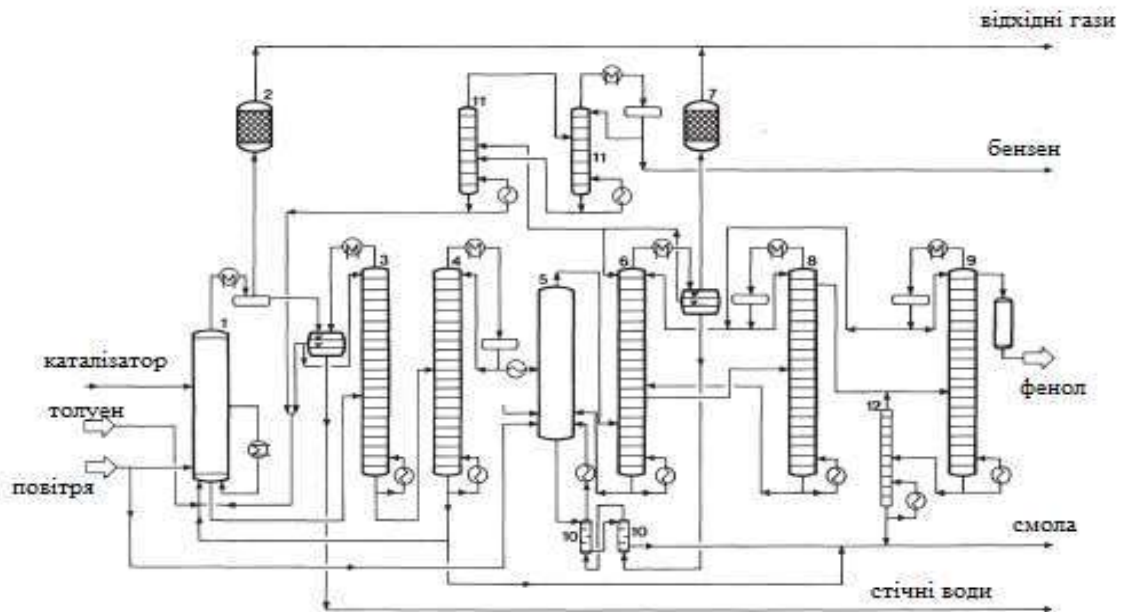
Рис.1.4 Схема синтезу фенолу окисненням толуену

Примітка: Розроблено з використанням [4]

Економічність цього процесу визначається ціною толуолу. Коли існує високий попит на ароматичні речовини, наприклад, для підвищення октанового числа бензину, відповідне збільшення вартості толуолу робить процес економічно не вигідним порівняно з кумольним способом. На рис. 1.5 показано технологічну схему виробництва фенолу окисненням толуолу

Процес виробництва фенолу, що базується на окисненні циклогексану, був використаний компанією Monsanto в Австралії протягом короткого часу і має менше значення. У цьому процесі суміш циклогексанону і циклогексанолу дегідрогенізують до фенолу при 400 °С, використовуючи платинові/активоване вугілля або нікель-кобальтові каталізатори. Ступінь перетворення може досягати 90 ± 5 %. Сирий фенол очищують дистиляцією. Особливим недоліком цього

процесу є складність очищення сирової окислювальної суміші від окислення циклогексану.



1 – реактор окислення толуолу; 2,7 – апарат для очищення відхідних газів; 3 – колона для відгону толуолу; 4 – колона для відгону бензойної кислоти; 5 – реактор окислення бензойної кислоти; 6 – колона для відгону водяної пари; 8 – колона для дистиляції сирового фенолу; 9 – колона для дистиляції фенолу; 10 – екстракційна колона залишків; 11 – колона для дистиляції бензолу; 12 – колона для дистиляції фенолу

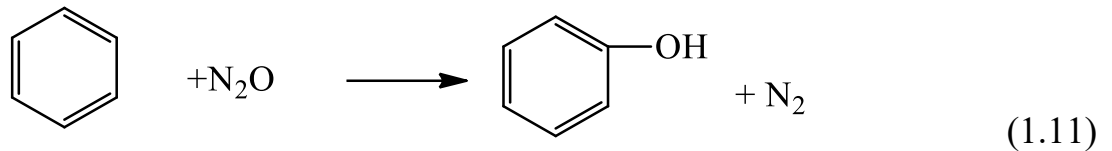
Рис.1.5 Схема синтезу фенолу з толуолу

Примітка: Розроблено з використанням [4]

1.2.5 Окислення бензолу у фенол за допомогою N_2O

Існує два процеси окислення бензолу до фенолу за допомогою N_2O . Перший із них ВТОР (Benzene-to-Phenol) спрямований на вирішення суто локального завдання – утилізації небезпечних відходів (N_2O) адипінового виробництва, другий – процес AlphOx, технологія виробництва високоочищеного фенолу, спрямований на вирішення більш глобальних завдань – вихід на світовий фенольний ринок більш простого, більше дешевого та екологічно

чистішого, ніж традиційний кумольний, процесу одержання фенолу. Слід зазначити, що ВТОР є невід'ємною частиною AlphOx-процесу. За цією причини, хоча ці два процеси нижче будуть розглянуті окремо, вони мають значною мірою загальні переваги та недоліки. ВТОР-процес, формально кажучи, складається з однієї хімічної стадії [7]:



Технічні вимоги до якості фенолу ґрунтуються на його подальшому застосуванні. Вміст фенолу у чистому продукті зазвичай становить понад 99 %, а вміст води – менше 0,1 %. Наприклад, основною вимогою до фенолу для виробництва капролактаму та бісфенолу А є низький вміст карбонільних сполук. Природа домішок у фенолу залежить від відповідного процесу синтезу. Фенол, вироблений з кумолу, як побічні продукти містить ацетофенон та α -метилстирол. Фенол, отриманий методом Рашига містить невелику кількість хлорофенолу; феноли з дьогтю містять незначні кількості сполук азоту та сірки.

У табл. 1.1 наведено дані про виробництво фенолів основними світовими виробниками. Найбільш тонажними виробниками є Allied-Signal, Shell (США) та Phenolchemie (Західна Німеччина).

Таблиця 1.1

Основні країни виробники фенолів (2010 р.)

Країна	Виробництво фенолу, тис.т/рік	Країна	Виробництво фенолу, тис.т/рік
США	1250	Велика Британія	125
Бразилія	100	Іспанія	80
Франція	125	Румунія	100
Німеччина	410	Японія	260
Італія	285	Інші	145
Нідерланди	100	Усього	3500

Примітка: Розроблено з використанням [4]

1.3 Використання фенолів та їх значення для хімічної промисловості

Фенол в хімічній промисловості застосовують за його хімічними властивостями. Він може легко конденсуватися з карбонільними сполуками. Приклад, з формальдегідом фенол утворює фенолоформальдегідні смоли, або з ацетоном бісфенол А.

Гідрохінон можна отримати при окисненні фенолу киснем повітря або персульфатом калію. Його також використовують для виробництва пестицидів, барвників, пластифікаторів та інших продуктів.

Розчин фенолу у воді має дезінфекційні властивості, тому його раніше застосовували як антисептичний та дезінфікуючий засіб. Фенол є сировиною для синтезу багатьох лікарських засобів, наприклад, аспірину, салолу.

Майже половина одержаного фенолу йде на виробництво полікарбонатів та епоксидних смол. Завдяки механічним та оптичним властивостям полікарбонатів їх використовують для виготовлення лінз, фар, компакт-дисків, а також прозорих матеріалів для кривлі й фасадів будівель, шумових загороджень доріг тощо.

Значні обсяги фенолу витрачають на виробництво фенолоформальдегідних смол. Ці смоли є в'язучим компонентом деревоволокнистих та деревостружкових плит (ДВП та ДСП). Із пластмас на основі цих смол виготовляють східці для ескалаторів метро, електролічильники, вимикачі, корпуси деяких приладів, а також фігури для гри в шахи, шашки, доміно тощо.

На рис. 1.6 показано основні напрямки використання фенолу в Західній Європі, Японії та США.

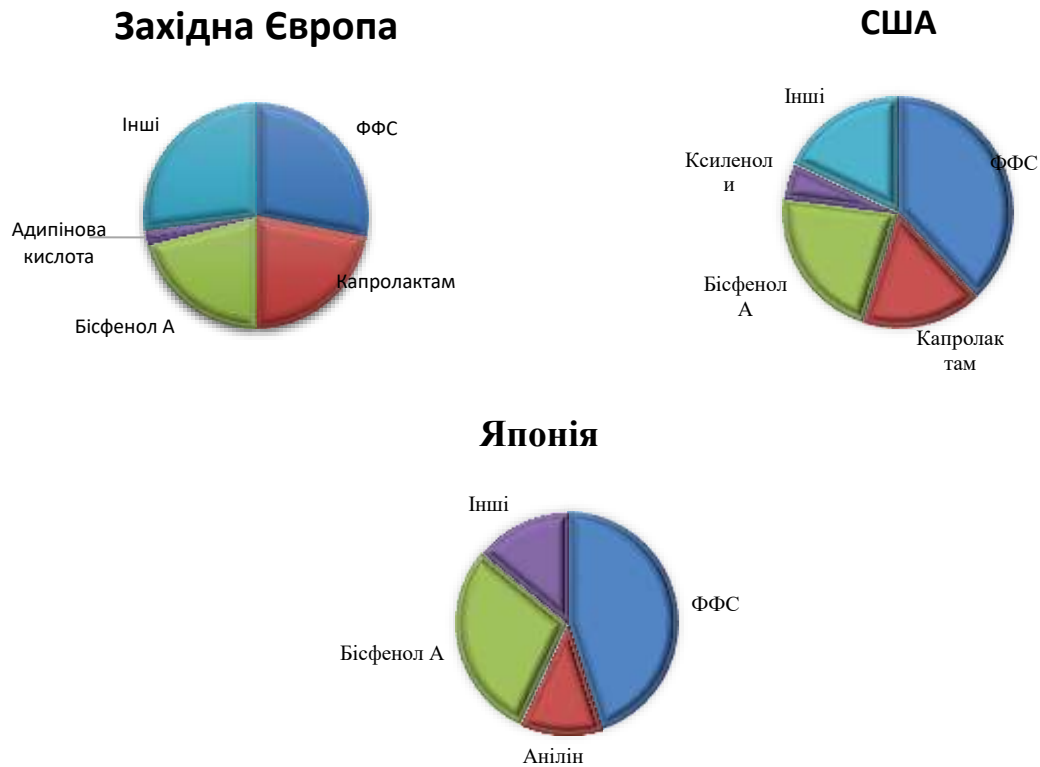


Рис. 1.6 Основні напрямки використання фенолу в Західній Європі, Японії та США (2010)

Примітка: Розроблено з використанням [4]

1.4 Кам'яновугільна смола, як джерело фенолів

Близько 16 млн т кам'яновугільної смоли на рік отримують у світі як побічний продукт коксохімічного виробництва. Основними країнами-виробниками дьогтю є Україна, Японія, США, Китай, Німеччина, Польща, Франція. З розвитком чорної металургії виробництво кам'яновугільної смоли також зростає в країнах Південно-Східної Азії, зокрема Кореї.

Високотемпературна кам'яновугільна смола - це продукт глибокого термічного перетворення первинних продуктів піролізу кам'яного вугілля. Кам'яновугільна смола - це складна суміш, що складається майже виключно з ароматичних сполук. Основними компонентами кам'яновугільної смоли є нафталін, фенантрен, флуорантен, пірен, аценафтен, антрацен, гетероцикли

карбазол, хінолін та ізохінолін, похідні фенолу та бензофурану, а також сполуки сірки, такі як тіонафтен. Загальна кількість компонентів оцінюється в 10 000.

Кам'яновугільна смола містить високомолекулярні нерозчинні в толуолі компоненти, які в сукупності відомі як «нерозчинні в толуолі», а також сажеподібні компоненти розміром 100-1000 нм. Ці частинки утворюють фазу, яка називається «нерозчинними у хіноліні». У табл. 1.2 наведено типовий кам'яновугільної смоли Рурського регіону

Таблиця 1.2

Характеристика кам'яновугільної смоли Рурського регіону

Показник	Значення	Показник	Значення
Густина, кг/м ³	1175	Нафталін, %	10
Вологість, %	2,5	Фракції смоли, %	
Речовини не розчинні у толуолу, %	5,5	Легка /вода, до 180 °С	2,5/0,9
Речовини не розчинні у хіноліні, %	2,2	180-230 °С	7,5
Вміст C ^(daf) , %	91,39	230-270 °С	9,8
Вміст H ^(daf) , %	5,25	270-300 °С	4,3
Вміст N ^(daf) , %	0,86	вище 300 °С	20,1
Вміст O ^(daf) , %	1,75	Пек	54,5
Вміст S ^(daf) , %	0,75	Втрати	0,5
Вміст Cl ^(daf) , %	0,03		

Примітка: Розроблено з використанням [10]

Вихід кам'яновугільної смоли становить приблизно 3,5 % (мас.) від коксованої шихти, щільність – 1180-1220 кг/м³; вміст води – 2,5-3,5%.

Кам'яновугільна смола – це унікальне сировинне джерело, що заповнює понад 95% світової потреби в конденсованих ароматичних та гетероциклічних сполуках. Наразі у світі працює понад 100 заводів з переробки кам'яновугільної смоли, потужністю до 750 тис. т/рік.

Феноли є одними з найбільш цінних сполук, що виділяються зі смоли. Вони використовуються у виробництві пластмас, штучного волокна,

фармацевтичних препаратів, антисептиків, антиокислювачів для нафтових продуктів та ін.

Доцільно у зв'язку з цим розглянути феноли, що концентруються не тільки в середній оліві, а й у легкому, і що знаходяться в цілому в смолі, що вірніше википають до 350 °С, так як феноли пеку не використовуються. В середній фракції, або фенольній, вміст фенолів в ній коливається від 10 до 20 %.

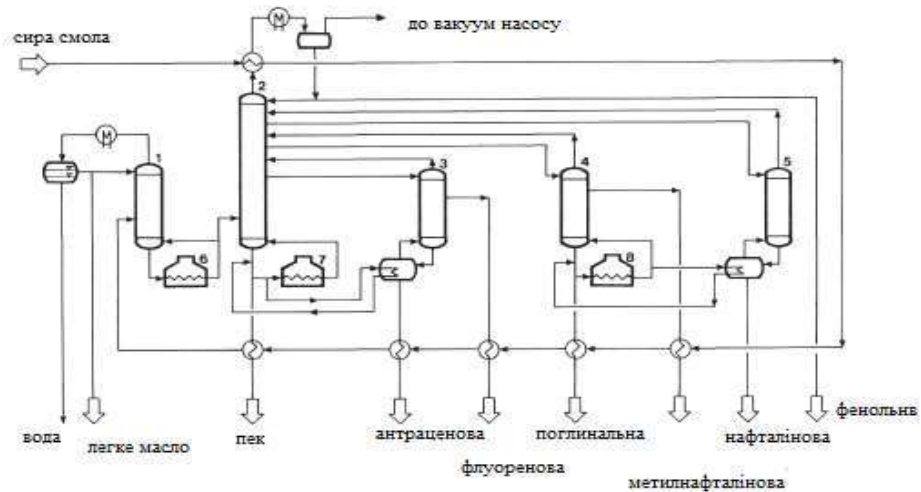
1.5 Склад кам'яновугільної смоли

Склад кам'яновугільної смоли залежить головним чином від режиму коксування, влаштування печі та якості вугілля. Але все ж таки висока температура коксування як би нівелює характер смоли, яка переважно представлена ароматичними сполуками, чим і відрізняється від первинної смоли напівкоксування. Кам'яновугільна смола нагрівається у трубчастих печах до 380-400 °С. Утворюються пари поділяються на потужній колоні ректифікації на окремі фракції, при цьому близько 40% переходять в дистилят, а решта маса утворює пек.

З отриманих фракцій індивідуальні сполуки виділяють хімічною обробкою: феноли – розчином лугу, основи – слабкими кислотами; нафталін, антрацен, карбазол – кристалізацією. Залишок від перегонки - кам'яновугільний пек, застосовується у дорожньому будівництві, у виробництві покрівельних матеріалів, а також для виготовлення електродного коксу.

З численних процесів дистиляції кам'яновугільної смоли особливу перевагу має вакуумна ректифікація з перекачуванням донного продукту колони. У цьому процесі (рис. 1.8) зневоднена кам'яновугільна смола подається в головну колону з приблизно 60 тарілками після нагрівання в трубчастій печі, а потім переганяється на 4-5 фракцій разом із залишком пеку. Подальша концентрація складових смоли, таких як нафталін і антрацен, відбувається в бічних колонах.

Перевага цього процесу полягає в короткому часі перебування пеку при високій температурі, що може бути вигідним коли пек, застосовується для виробництва зв'язуючих для вугільних електродів.



1 – колона для зневоднення; 2 – основна дистиляційна колона; 3 – антраценова колона; 4 – поглинальна колона; 5 – нафтаїнова колона;
6-8 – трубчасті печі

Рис. 1.8 Технологічна схема перегонки кам'яновугільної смоли з послідовним перекачуванням донного продукту

Примітка: Розроблено з використанням [9]

Крім пеку, відсоток якого становить 50-55 % від загальної маси кам'яновугільної смоли, відсоток інших дистилятів зазвичай складають: 0,5-1 % легкої фракції, 2-3 % фенольної, 10-12 % нафтаїнової, 2-3 % метилнафтаїнової, 7-8 % поглинальної, 2-3 % флуоренової і 20-30 % антраценової. Діапазони кипіння фракцій смоли наведені на рис. 1.9.

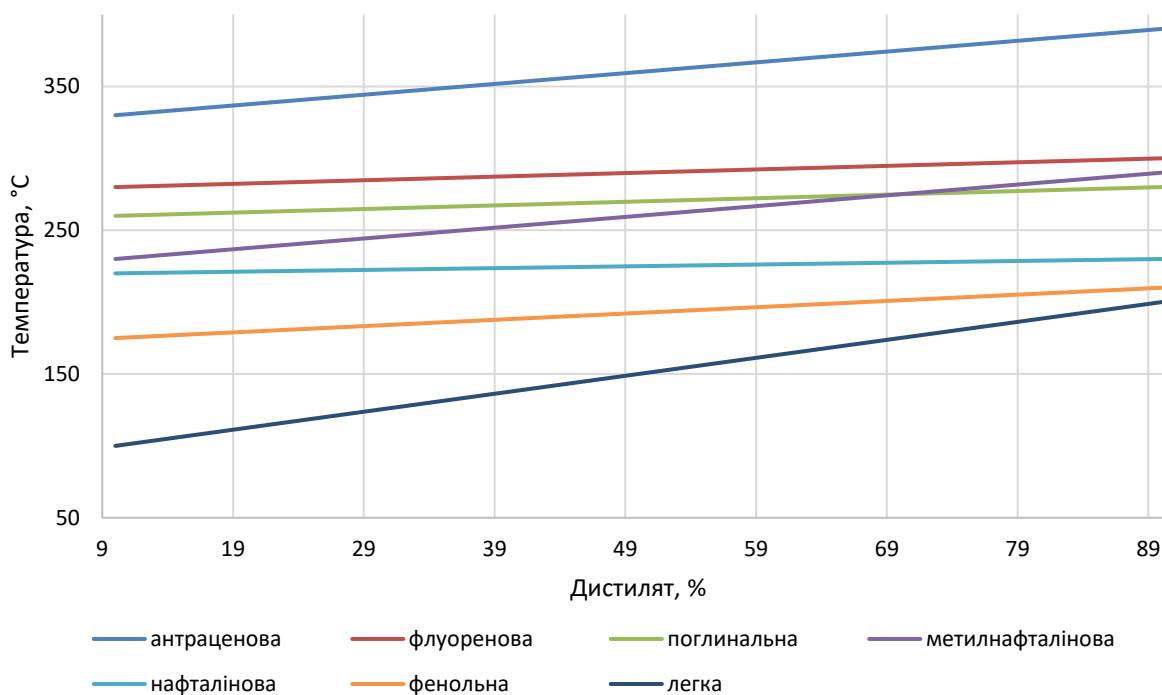


Рис. 1.9 Діапазони кипіння фракцій смоли

Примітка: Розроблено автором

1.6 Фракціонування кам'яновугільної смоли

Наявність у кам'яновугільній смолі речовин з різною температурою кипіння роблять її своєю образною «безперервно киплячою» системою, в якій можливі різноманітні взаємодії між власними компонентами різного хімічного складу.

В минулі роки схема розділення смоли на фракції здійснювалася головним чином методом ректифікації в трубчастих установках безперервної дії. В залежності від досконалості застосовуваної ректифікаційного обладнання і встановленого технологічного режиму отримують певний кількісний вихід фракцій та різну їх якість.

На відміну від ректифікації сирого бензолу, яке здійснюється по принципу послідовного випарювання його окремих компонентів, при ректифікації кам'яновугільної смоли використовується метод одноразового випарювання та фракційної конденсації.

На першій стадії переробки смоли в трубчастих агрегатах здійснюється одноразове випарювання смоли, яке визначає вихід та склад парової та рідкої фаз, отримуваних в процесі. На другій стадії здійснюється ректифікація отриманого дистиляту для розділення його на вузькі фракції.

Суть принципу одноразового випарювання полягає в тому, що смолу швидко нагрівають в змійовиках трубчастої печі до заданої температури. При цьому протягом всього часу підігріву смоли пари від рідини не відділяються. По закінченню підігріву смола зі змійовика поступає у випарник, в якому через різке зниження тиску пара одразу відділяється від рідини.

Пари утвореного дистиляту з випарника поступає в ректифікаційну колону, де конденсується в залежності від їх температури кипіння з отриманням вузьких фракцій. Таким чином, в ректифікаційній колоні протікає фракційна конденсація. Спочатку, внизу колони, конденсуються високо киплячі фракції – антраценова, поглинальна, нафталінова, фенолова, які в киплячому вигляді боковим відбором виводяться з колони. В паровому вигляді з верхньої частини колони виводиться легка фракція.

На цей час більшого розповсюдження отримала схема ректифікації в одноколонному агрегаті.

Процес фракціонування за цією схемою включає такі основні стадії:

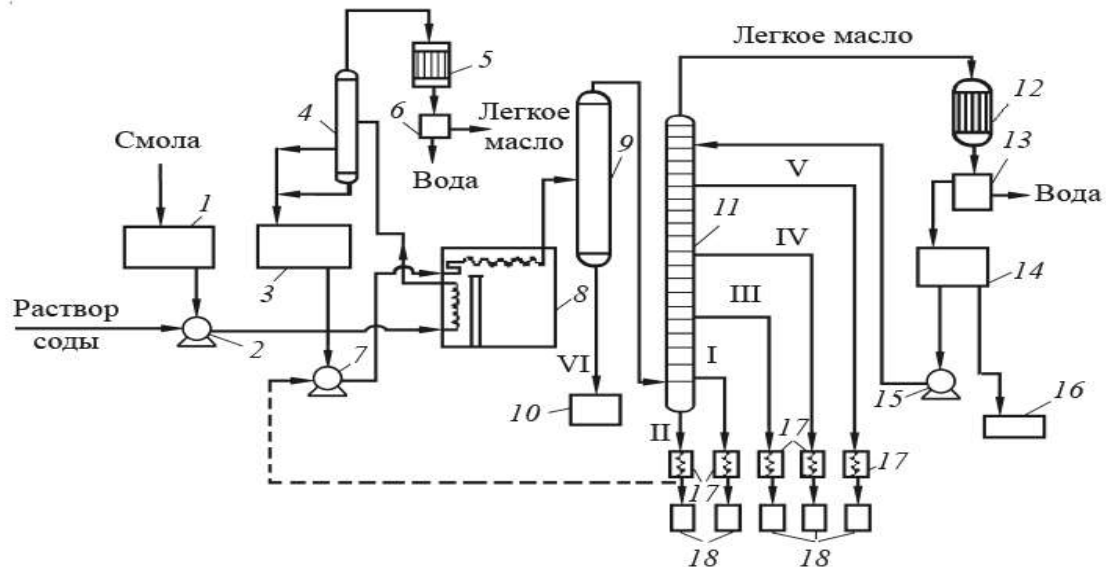
1) подачу та нагрівання сирової кам'яновугільної смоли у першому ступені трубчастої печі 8 до 140-160 °С;

2) надходження нагрітої маси у випарник 4, де відбувається відділення парів води та легкої фракції від кам'яновугільної смоли; далі пари надходять у конденсатор 5 і потім сепаратор 6 для поділу фаз, а зневоднена КВС стікає в сховище 3;

3) подачу кам'яновугільної смоли із сховища 3 у другий ступінь трубчастої печі 8 і потім у випарник (евапоратор) 9, де відбувається поділ та додаткове випарювання рідкої фази за рахунок зняття тепла перегріву; оптимальна температура у випарнику 370–390 °С, що відповідає температурі 395–405 °С на виході КВС із змійовика печі;

4) передачу суміші парів на одну з нижніх тарілок колони ректифікації і фракційну конденсацію отриманих пар в колоні ректифікації з бічним відбором фракцій з різних тарілок колони;

5) виведення пеку до збірника 10.



1 – сховище смоли; 2, 7, 15 – насоси; 3 – сховище зневодненої смоли; 4 – випарник першого ступеня; 5, 12 – конденсатори; 6, 13 – сепаратори; 8 – трубчаста піч; 9 – випарник другого ступеня; 10 – збірник пеку; 11 – фракційна колона; 14, 16, 18 – збірники; 17 – холодильники;
I, II – антраценові фракції; III – поглинальна фракція; IV – нафталінова фракція; V – фенольна фракція; VI – пек

Рис. 1.10 Технологічна схема фракціонування кам'яновугільної смоли в одноколонному агрегаті:

Примітка: Розроблено з використанням [7]

Незважаючи на широке практичне застосування, дана схема не забезпечує оптимальних умов для хорошого поділу компонентів КВС, оскільки бічні відбори порушують розподіл потоків флегми по висоті колони і роблять роботу апарату та якості продуктів нестабільними, оскільки відбір фракцій передбачається з кількох сусідніх тарілок.

1.7 Характеристика фракцій смоли

При періодичному процесі ректифікації смоли послідовно підвищуються температура кипіння і питома вага дистилляту, що відбирається. Поділ дистилляту на окремі фракції зазвичай проводиться за питомою вагою, температурою кристалізації і температурними межами кипіння фракцій, що відбираються. Температурні межі кипіння визначаються лабораторною розгонкою, оскільки у промислових апаратах температури штучно знижуються застосуванням вакууму та гострої пари.

У процесі перегонки кам'яновугільної смоли утворюються такі фракції:

1. Фенольна фракція – вихід фракції становить 1,7-2,0 %, при температурі 170-210 °С. Використовується для отримання фенолу, який, свою чергу, застосовується для виробництва полікарбонатів та епоксидних смол.

2. Нафталінова фракція – вихід фракції становить 8,0-10 %, при температурі 210-230 °С. Є одним із головних джерел отримання технічного нафталіну, який застосовується у низці галузей промисловості, починаючи з виробництва барвників, і закінчуючи виробництвом сцинтиляторів для реєстрації іонізуючого випромінювання.

3. Поглинальна фракція – вихід фракції становить 8,0-10 %, при температурі 230-270 °С. Дана фракція застосовується на коксохімічних підприємствах як поглинальна олія для уловлювання бензольних вуглеводнів.

4. Антраценова фракція – вихід фракції становить 20-25 %, при температурі 270-360 °С. Використовується як сировина для отримання антрацену, який, як і нафталін, застосовується для виробництва барвників та сцинтиляторів, а також є основною сировиною для одержання технічного вуглецю.

5. Пек – вихід фракції становить 50-60 %, за температури > 360 °С. Кам'яновугільний пек є найбільшим науково-технічним. інтерес як важлива сировина для виробництва вугільних електродів для кольорової металургії, а також вуглецевих матеріалів, таких як ізотропний графіт, мезовуглецеві

мікросфери, вуглецеві волокна, голковий кокс. Крім цього, кам'яновугільний пек застосовується у виробництві вогнетривких матеріалів, літій-іонних батарей великої ємності та тривалого терміну використання ефективних суперконденсаторів.

1.8 Висновок до аналітичної частини

У ході аналітичного дослідження було розглянуто ключові аспекти, пов'язані з фенолами, їх хімічною природою, методами отримання, а також практичним значенням для промисловості. Феноли, як похідні ароматичних сполук, мають специфічну будову: наявність гідроксильної групи (-ОН), безпосередньо приєднаної до бензенового ядра, зумовлює їх особливі фізико-хімічні властивості, зокрема кислотність, здатність до утворення водневих зв'язків.

Особлива увага була приділена основним методам отримання фенолів, серед яких виділяється кумольний метод. Кумольний метод, який полягає в окисненні кумолу з подальшим кислотним розщепленням гідропероксиду, нині є найрозповсюдженим в промисловості через його високу економічну ефективність та відносну екологічність. Водночас альтернативні методи також зберігають свою актуальність, особливо в контексті переробки побічної сировини.

Одним з основних природних джерел фенолів є кам'яновугільна смола – складна багатокомпонентна суміш, яка утворюється в процесі сухої перегонки кам'яного вугілля. Смола містить широкий спектр ароматичних сполук, серед яких фенол та його похідні займають чільне головне місце. Склад смоли залежить від походження вугілля та умов його перегонки, однак загалом прийнято виділяти фракції на основі температурного інтервалу кипіння компонентів.

Фракціонування кам'яновугільної смоли є критичним етапом у промисловому видобутку фенолів та інших цінних речовин. У результаті

перегонки смоли отримують легку, середню та віжку фракції, кожна з яких характеризується певним складом.

Значення фенолів для хімічної промисловості важко переоцінити. Вони є вихідною сировиною для виробництва пластмас, синтетичних смол, барвників, фармацевтичних препаратів та інших органічних сполук. Крім того, феноли активно застосовуються як антиоксиданти, стабілізатори та антисептики.

Узагальнюючи, можна зробити висновок, що феноли залишаються важливими об'єктами органічної хімії з великою сферою застосування. Їхнє промислове виробництво з кам'яновугільної смоли становить стратегічно важливу ланку в ланцюгу переробки вуглецевих ресурсів.

ОСНОВНА ЧАСТИНА

2.1 Отримання кам'яновугільних фенолів

Вміст фенолів в смолі, отримуваної при коксуванні вугілля, залежить від умов коксування та складу шихти. Надсмольні води коксохімічних заводів представляють собою цінне джерело фенолів, переважно фенолу та крезолу. По даним закордонної та вітчизняної практики, зі стічних вод коксохімічних заводів можна отримати близько $\frac{1}{4}$ від кількості фенолів, які можна виділити з кам'яновугільної смоли.

Феноли, які виділяються з кам'яновугільної смоли, містять в якості домішок піридинові та хінолінові основи, нейтральні вуглеводні, сірчисті сполуки тощо [15].

У таблиці 2.1 наведено розподіл фенолів за фракціями при ректифікації смоли на установки безперервної дії.

Таблиця 2.1

Розділення фенолів за фракціями

Назва фракції	Вихід фракції, % від смоли	Вміст фенолів, %		
		від фракції	від смоли	від фенолів у смолі
Легка	0,5	3,2	0,016	0,8
Фенольна	1,5	29,6	0,444	21,4
Нафталінова	9,0	7,3	0,648	31,2
Поглиняльна	9,0	3,6	0,324	15,6
Антраценова	23,0	2,8	0,644	31,0
Пек + втрати	57,0	–	–	–
Всього	100,0	–	2,076	100,0

Примітка: Розроблено з використанням [15]

На рис. 2.1 представлено склад фенолів окремих фракцій заводів Півдня та Сходу.

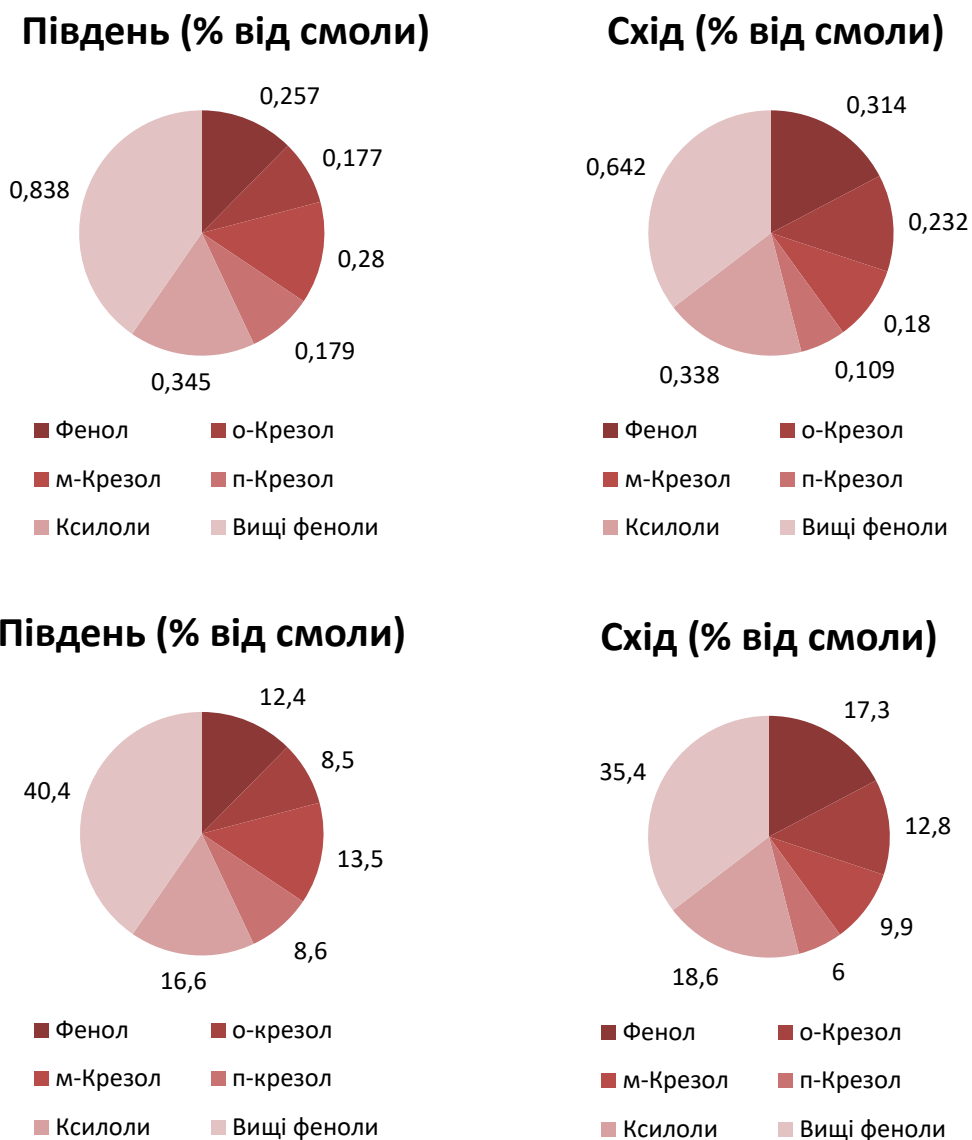


Рис. 2.1 Склад фенолів смол заводів Півдня та Сходу

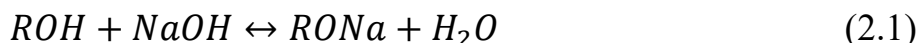
Примітка: Розроблено з використанням [15]

2.1.1 Знефенолювання олив

Отримання фенолів складається з наступних операцій: знефенолювання олив, очистки фенолятів, розкладання фенолятів, зневоднення та ректифікація сирих фенолів.

На результат знефенолювання лугом впливає оборотність реакцій (гідроліз фенолятів), природа фенолів, концентрація та ступінь надлишку лугу, присутність піридинових основ.

Реакція утворення фенолятів:



Чим більш концентрований луг, яка використовується для промивки олив, тим більш концентрований розчин фенолятів і тим менше вони гідролізовані. Ступінь гідролізу фенолятів знижується в присутності надлишку лугу, тому для більш повного знефенолювання потребується певний надлишок лугу. Феноли утворюють с присутніми в оливах основами молекулярні сполуки.

Щоб зменшити вплив молекулярних сполук на результат знефенолювання і знепіридинування олив, необхідно при надлишку фенолів (порівняно з основами) починати промивку олив зі знефенолювання і, навпаки, при надлишку піридинових основ – з промивки сірчаної кислоти.

Феноли розчинні у фенолятах, тому при нестачі лугу у фенолятах містяться вільні феноли.

Повне видалення фенолів з олив шляхом лужної промивки олив затрудняється через присутність піридинових основ, смолянистих речовин і порівняно низької кислотності остаточних фенолів.

У фенолятах розчинні нейтральні олива і піридинові основи. При збільшенні концентрації фенолятів, вміст вільних фенолів і молекулярної маси фенолів, розчинність олив зростає. Розчинність основ у фенолятах залежить від концентрації розчину і вмісту вільного лугу, в присутності останнього розчинність зменшується. При вмісті у фенолятах біля 16% фенолів феноляти і основи змішуються у всіх співвідношеннях. В процесі знефенолювання основи розподіляються між оливою і фенолятами. При цьому чим більше фенолів в оливі, тим менше основ переходить у феноляти. Тому для зниження втрат основ з фенолятами доцільно знепіридинувати оливи, з яких попередньою промивкою видаляють частину фенолів.

При знефенолюванні олив, забруднених твердими і смолястими речовинами, утворюються емульсії з фенолят і олив, в яких роль стабілізатора

виконують смолянисті речовини, гідрат окису заліза, шлам (CaCO_3), які містяться в розчині лугу тощо. Емульгованість олив може бути знижена чи навіть усунена, якщо промивці підвергати свіжу оливу, використовувати чистий луг, а також виключити забруднення оливи.

В процесі екстракції можна виділити три основні стадії: утворення крапель, вільний підйом або падіння крапель, коалесценція крапель. Роль кожної з цих стадій у сумарному процесі екстракції залежить від властивостей взаємодіючих систем.

В основному масопередача протікає в період утворення краплі. Знефенолювання в період вільного підйому або коалесценції краплі, протікає несуттєво. Для здійснення масопередачі при знефенолюванні достатньо кілька секунд. Число ступенів контакту для досягання необхідної глибини знефенолювання залежить від розміру крапель.

Утворення крапель при знефенолюванні олив визначається поверхневими властивостями систем. Феноли помітно знижують поверхневий натяг на границі олива – розчин лугу. В деяких випадках (при певній концентрації) зниження поверхневого натягу досягає таких значень, при яких спостерігається самовільне диспергування. В табл. 2.2 дано поверхневий натяг на границі олива – розчин лугу.

Таблиця 2.2

Поверхневий натяг на границі олива – розчин лугу, дин/см

Назва	Вміст фенолів в оливі, %			
	0,0	0,1	0,5	5,0
1	2	3	4	5
Фенол	32,2	–	16,82	5,73
Феноли фракції:				
фенольна	32,2	19,83	11,50	2,23

Продовження табл. 2.2

1	2	3	4	5
нафталінова	32,2	–	5,30	0,80
поглинальна	32,2	2,87	1,87	–
антраценова	32,2	–	1,70	–

Примітка: Розроблено з використанням [15]

У всіх апаратах для знефенолювання олив останні при змішуванні з розчином луку диспергуються з утворенням крапель. В присутності фенолів, які знижують поверхневий натяг, витрата енергії на диспергування порівняно невелика.

Досить суттєвим в процесі знефенолювання є розділення продуктів реакції. Саме ця стадія і визначає продуктивність всієї установки в цілому. Ефективність гравітаційного відстоювання залежить від конструкції диспергуючих приладів і відстійників, а також від вмісту в оливах стабілізаторів емульсій. Найбільш ефективна сепарація у відцентрованому полі.

Вище біло сказано про шкідливий вплив смолянистих речовин як стабілізаторів емульсії на процес знефенолювання. Не менш важливим є вплив цих речовин при адсорбції їх на границі олива – луг. В цьому випадку процес сповільнюється і швидкість знефенолювання знижується.

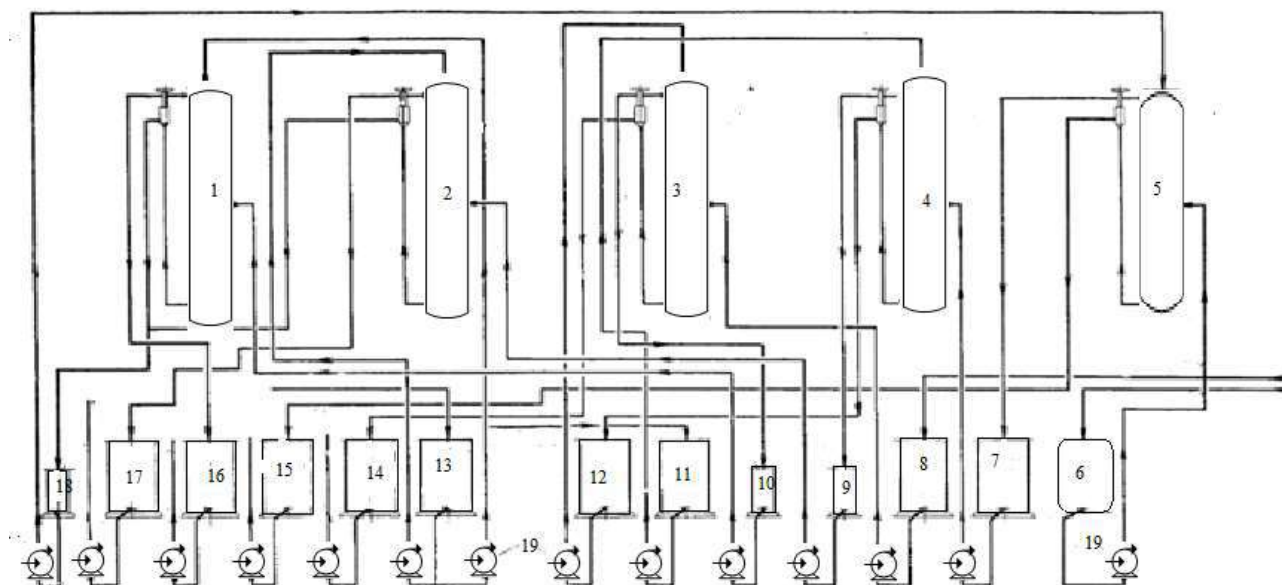
Джерелами утворення смолянистих речовин в кам'яновугільній смолі слугують вуглеводні, феноли та ненасичені сполуки. Смолоутворення може протікати також по такій схемі:



В ряду цих перетворень йдуть реакції полімеризації, конденсації та окислення.

Утворення смолянистий речовин посилюється під впливом температури або реагентів (луки, кислоти). Важливу роль в цих процесах грають ненасичені сполуки, які містяться в оливах. Деякий вплив на ці процеси оказують мінеральні домішки.

Схема знефенолювання олив в апаратурі безперервної дії показана на рис. 2.2.



1-5 – мийні апарати відповідно для знефенолювання поглинальної фракції, вторинного знефенолювання нафталінової фракції, знепіридинування поглинальної фракції, знепіридинування нафталінової фракції та первинного знефенолювання нафталінової фракції; 6,7,9,17 – збірники для нафталінової фракції немітої, після первинного знефенолювання, знепіридиненої та помитої (після вторинного знефенолювання); 8,10,16 – збірники для поглинальної фракції немітої, знепіридиненої і знефенолюваної (промітої); 11-15,18 – збірники для 20 %-го розчину H_2SO_4 , кислого сульфату піридину, 10 %-го розчину $NaOH$, сульфату піридину, середніх фенолятів, лужних фенолятів; 19 – насоси.

Рис. 2.2 Схема знефенолювання олив в апаратурі безперервної дії

Примітка: Розроблено з використанням [15]

2.1.2 Очистка фенолятів

Для очистки від нейтральних вуглеводнів та лугів феноляти піддаються екстракції розчинниками і обробляються гострою парою. Зазвичай, на очистку поступають феноляти, які містять 1,5-2 % вільних основ, 19 % чистих фенолів і 20,6 % сирих фенолів. Присутність основ у фенолятах істотно впливає на результат очистки, оскільки при цьому знижується ступінь гідролізу фенолятів.

Очистка фенолятів екстракцією – ефективний метод для видалення піридинових основ. В практиці для цього використовують різні розчинники (бензол, бензин тощо). Задовільні результати дає екстракція фенолятів кам'яновугільними олівами. Для здійснення процесу використовують екстрактори безперервної дії, переважно багатоступінчасті.

В табл. 2.3 представлені коефіцієнти розподілу основ при екстракції фенолятів різними розчинниками.

Таблиця 2.3

Коефіцієнти розподілу основ при екстракції фенолятів різними розчинниками

Назва	Коефіцієнт розподілу
Бензол	13,1
Толуол	10,8
Ксилол	8,9
Фенольна олива	11,5
Нафталінова олива	11,9

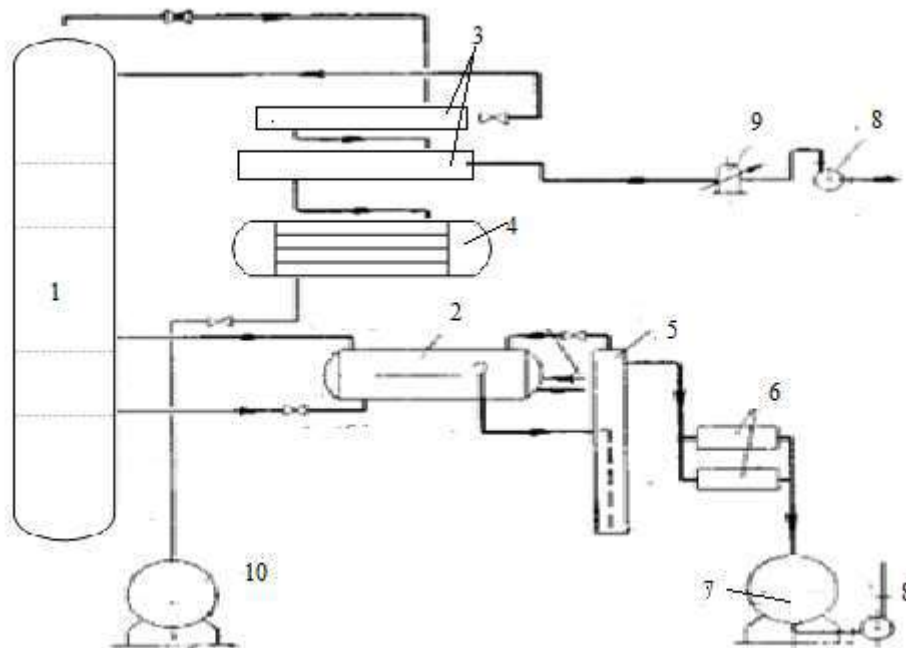
Примітка: Розроблено з використанням [15]

Очистка фенолятів паровим методом полягає в перегонці з гострою парою домішок, які містяться у фенолятах. Таким чином вдається звільнитися лише від 65-70 % домішок [15].

Домішками, які важко видалити, являються висококиплячі піридинові основи, ступінь відгону яких залежить від кількості конденсату, що відганяється з фенолятів. При кількості конденсату 25-30% від фенолятів, що перероблюється, видаляються 50-60% піридинових основ. З ціллю більш раціонально використовувати конденсат процес можна проводити під вакуумом.

Схема очистки фенолятів гострою парою показана на рис. 2.3.

В залежності від вмісту вільних основ у фенолятах, а також природи фенолів в конденсат, крім нейтральних олів і основ, переходить певна кількість фенолів (табл. 2.4).



1 – насадкова колона; 2 – підігрівач; 3 – теплообмінник; 4 – холодильник;
5 – водяний шлюз; 6 – холодильник для очищених фенолятів; 7 – збірник для
очищених фенолятів; 8 – відцентрові насоси; 9 – лічильник для неочищених
фенолятів; 10 – збірник для нейтральних олив.

Рис. 2.3 Схема очистки фенолятів паровим методом

Примітка: Розроблено з використанням [15]

Таблиця 2.4

Вміст фенолів у конденсаті в залежності від лужності фенолятів

Назва	Витратні коефіцієнти лугу			
	0,4	0,45	0,50	0,55
Вміст фенолів у конденсаті, %	1,2	0,47	0,22	0,08
Феноли у конденсаті, % до фенолів у фенолятах	6,2	1,22	0,28	0,09

Примітка: Розроблено з використанням [15]

2.1.3 Вилучення фенолів з розчину соди феноловмістним екстрагентом

По загальноприйнятій технології отримання кам'яновугільних фенолів одним із основних стадій являється розкладання фенолятів натрію вуглекислим газом. При цьому утворюються сирі феноли та розчин соди.

В сирих фенолах після знесолення міститься:

- близько 17 % води;
- 0,5-1,0 % карбонатних солей.

В розчині соди міститься 20-50 г/дм³ фенолів, в склад яких входять, % мас.:

- фенол 56-60;
- крезолі 35-40;
- ксилоли 5-6.

Значний вміст води в сирих фенолах призводить до збільшення енерговитрат на стадії зневоднення. Наявність солей веде до утворення відкладень на гріючих поверхнях, смолоутворенню, збільшенню витрат цінних фенолів. Для збільшення виходу фенолів їх вилучають з розчину соди методом екстракції кам'яновугільними олівами. Регенерацію екстрагента здійснюють лужною промивкою з отриманням фенолятів, які потім переробляють разом з основним потоком феноловмісної сировини. При цьому в циклі знаходиться 13-20 % фенолів від перероблюваних у сировині. На цю ж кількість збільшується витратні норми реагентів, енергоресурсів, кількість відпрацьованого газу, що викидається в атмосферу і відходів, що вивозяться у відвал.

З цього слідує, що необхідні зміни в діючій технології отримання сирих фенолів і вилучення фенолів з розчину соди . направлені на усунення недоліків. Саме тому розглядається спосіб вилучення фенолів з розчину соди феноловмісним екстрагентом з послідуєчим дозуванням екстрагента до сирого бензолу. За рахунок цього знижується вміст води і солей в сирих фенолах, можна спільно перероблювати вилучені з соди феноли з сирими фенолами і регенерувати екстрагент в процесі зневоднення і ректифікації фенолів.

Знесолення розчину соди можна розглядати як окремий випадок знефенолювання стічних вод. При екстракції фенолів зі стічних вод задовільні результати отримують у випадку використання в якості розчинників

простих і складних ефірів, спиртів, кетонів, ароматичних вуглеводнів, їх сумішей і фракцій. Але при виборі екстрагенті для знефенолювання розчину води слід виходити з того, що екстрагент повинен мати достатньо високі екстрагуючі властивості і технологія їх регенерування повинна забезпечувати отримання фенольних концентратів, які не містять домішок, які негативно впливають на якість товарних фенольних продуктів. Це дає можливість перероблювати феноли, які вилучені з розчину соди, спільно з сирими фенолами [23].

В таблиці 2.5 наведені коефіцієнти розподілу фенолів при вилученні їх з розчину соди.

Таблиця 2.5

Коефіцієнт розподілу фенолів при вилученні їх з розчину соди

Екстрагент	Коефіцієнт розподілу
Кам'яновугільне масло	4,0
Толуол	4,5
Бензол	2,2
Фракція ди- та триметилфенолів	11,8
Суміш толуолів і ксилолів, вміст ксилолів в суміші 10 % мас.	11,2

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Відомий спосіб знефенолювання розчину соди хіноліновими основами. Для цього екстрагента характерна висока екстрагуюча здатність, але дуже проблематичне питання його регенерації з отримання фенольних концентратів, які не містять домішок основ, та їх спільній переробці з сирими фенолами.

На рис. 2.4 і 2.5 представлені схеми залежності коефіцієнтів розподілу фенолів від вмісту ксилолів і толуолів.

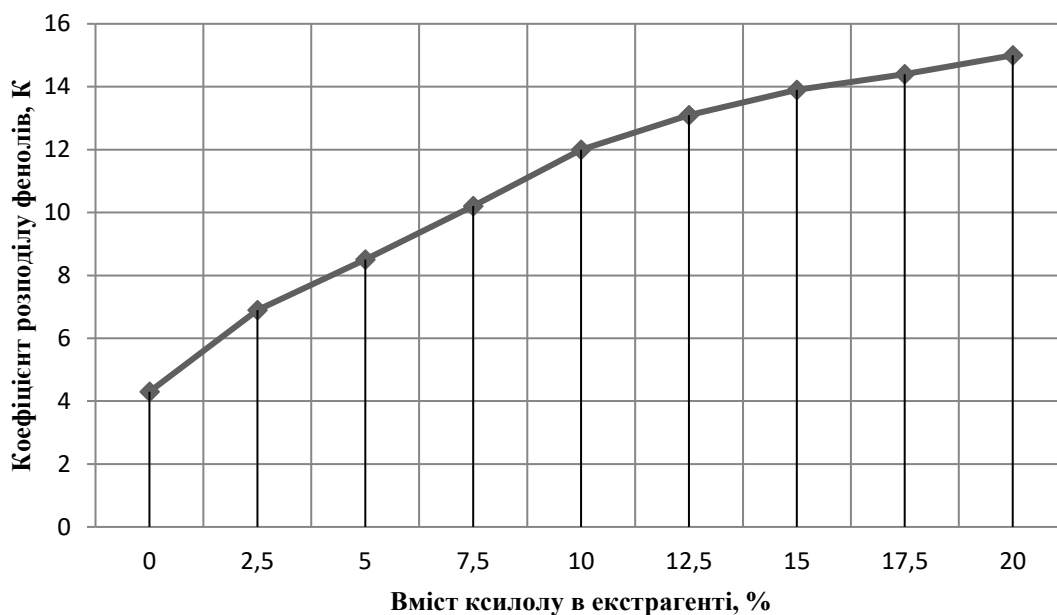


Рис. 2.4 Схема залежності коефіцієнта розподілу фенолів від вмісту ксилолу в екстрагенті

Примітка: Розроблено з використанням [14]

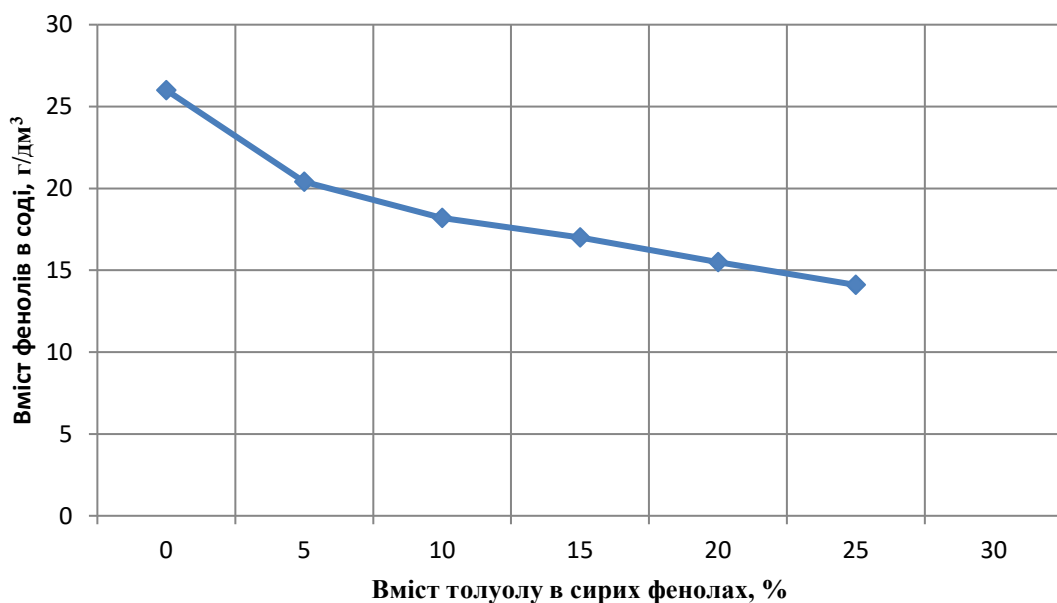


Рис. 2.5 Схема залежності коефіцієнта розподілу фенолів від вмісту толуолу в екстрагенті

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Розглянуті вище екстрагенти, які мають практичний інтерес – найбільш доступні або являються безпосередньою продукцією фенольного виробництва. При цьому встановлено, що висококиплячі феноли – диметилфеноли (ксилоли) і

триметилфеноли – мають достатньо високі екстрагуючі властивості для знефенолювання розчинів соди. Додавання цих компонентів до ароматичних вуглеводнів також збільшує їх екстрагуючу здібність. Коефіцієнт розподілу фенолів при екстракції з розчину соди для 10% розчину ксилолів в толуолі в 2,5 рази більше, ніж для чистого бензолу [14].

З перерахованих в табл. 2.5 найбільший інтерес представляє розчин ксилолів в толуолі. На рис. 2.4 проведена залежність коефіцієнта розподілу фенолів при екстракції їх з розчину соди від вмісту ксилолів в толуолі.

Оптимальною являється концентрація ксилолів 5-20 % мас. Для отримання розчину соди, яка містить не більше 1,5-2 г/дм³ фенолів, проводять екстракцію даним реагентом у дві або три стадії, витримуючи співвідношення розчин соди : екстрагент (по об'єму) рівним 1 : (0,5-0,1).

В залежності від вмісту фенолів у вихідній соді та екстрагента отримують насичений екстракт, який складає 8-12 % мас. фенолів, вилучених з розчину соди [14].

Екстракт дозують до суміші сирих фенолів і розчину соди, яка отримується на стадії розкладання фенолятів вуглекислим газом.

Присутність в суміші толуолу сприяє більш чіткому відділенню розчину соди від сирих фенолів, зниженню вмісту соляного розчину в сирих фенолах і фенолів в содовому розчині. При збільшенні вмісту толуолу в сирих фенолах до 30% кількість фенолів в розчині соди при рівних умовах знижується на ~ 40%.

Зневоднення сирих фенолів проводять одночасно з регенерацією толуолу методом ректифікації. Зневоднені феноли дистилують і дистилат ректифікують з отриманням товарних фенольних продуктів. Частина ксиленальної фракції використовують в якості добавки до регенованого толуолу для екстракції фенолів із розчину соди. Принципова схема процесу знефенолювання розчину соди, переробки фенольного екстракту і регенерація екстрагента приведена на рис. 2.5.





Рис. 2.5 Принципова схема переробки сирих фенолів спільно з знефенолюванням соди і регенерацією екстрагента

Примітка: Розроблено з використанням [14]

При зневодненні сирих фенолів, які містять толуол, утворюються азеотропні суміші, склад яких і температура кипіння представлені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6

Склад і температура кипіння азеотропних сумішей

Азеотроп	Вміст води в азеотропі, % мас.	Температура кипіння, °С
Толуол – вода	19,6	84,1
Фенол – вода	90,8	99,6
о-Крезол – вода	88,0	99,7

Примітка: Розроблено з використанням [14]

При утриманні в сирих фенолах, наприклад, 20 % мас. толуолу для утворення азеотропу толуол – вода необхідно 4,9 % мас. води. Майже весь толуол відганяється у вигляді азеотропу з водою при температурі близько 84 °С, після при надлишку води відганяється азеотропом фенол – вода або при надлишку толуолу – толуол (температура кипіння 110,7 °С).

У вихідних сирих фенолах міститься, % мас.:

- води – 5,5;
- толуолу – 20.

В цих умовах вихід регенованого толуолу склав 70 % [14].

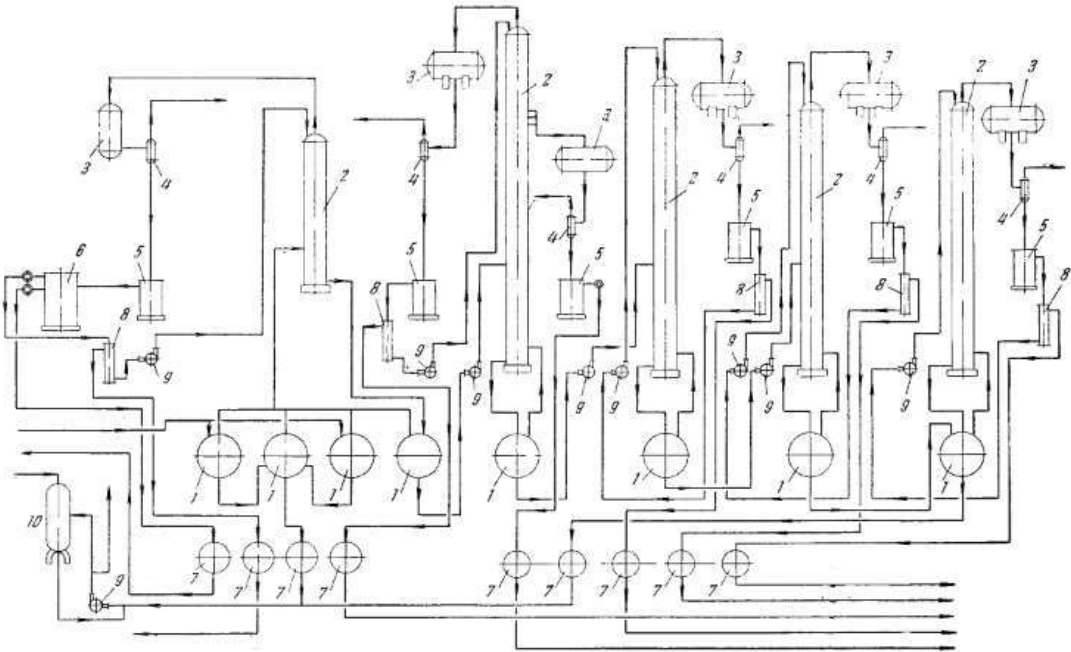
Крім того, отримано 11 % проміжної фракції, 69,5 % зневоднених фенолів (від сумарної загрузки), які не містять толуолу. Ці дані показують, що в процесі ректифікації можливо кількісно регенерувати толуол і отримувати зневоднені феноли, які не містять толуолу. Таким чином, даний спосіб знефенолювання розчину соди і регенерації екстрагенту виключає утворення і повторну переробку фенолятів, знижує в три рази вміст води і солей в сирих фенолах. Це призводить до зменшення енергомісткості технології отримання фенолів, витрату реагентів, кількості викидів в атмосферу і відходів, що вивозяться у відвал, зниження втрат цінних фенолів завдяки додатковим процесам смолоутворення, спрощення апаратного оформлення процесу.

2.1.4 Зневоднення та ректифікація фенолів

Заключною стадією у виробництві фенолів є ректифікація. Враховуючи складний склад вихідних сирих фенолів, а також вимоги споживачів, сучасні

установки для ректифікації обладнують потужними колонами, які забезпечують отримання широкого асортименту фенольних продуктів.

На рис. 2.6 показана схема ректифікації фенолів.



1 – куби-підігрівачі; 2 – ректифікаційні колони; 3 – конденсатори – холодильники; 4 – барометричні сепаратори; 5 – барометричні збірники; 6 – сепаратор для води та легкого погону; 7 – мірники; 8 – рефлюксні бачки; 9 – насоси; 10 – змішувач для залишків та оливи.

Рис. 2.7 Схема безперервної ректифікації сирих фенолів

Примітка: Розроблено з використанням [15]

Виробничі розчини соди містять значну кількість фенолів. Оскільки в регенованому лузі вміст фенолів повинно бути обмежено, содові розчини піддаються знефенолюванню екстракцією оливи в апаратах такої ж конструкції, як і для знефенолення оливи.

Зазвичай розчини соди містять 2,2-2,5 % вільних фенолів і 0,4 % зв'язаних. (головним чином бензоат натрію). Для екстракції необхідно брати розчини, вміст яких не менше 1 % NaHCO_3 , так як кількість бікарбонату визначає ступінь розкладання фенолятів. Кращі результати дає використання в якості екстрагенту необезпіридинена фенольна олива, яке містить 2-3% фенолів.

Ступінь вилучення фенолів при вмісті 1 % NaHCO_3 у вихідному розчині складає біля 90 %, витрата оливи 0,4 т на 1 т розчину соди. Вміст фенолів в екстрагенті підвищується с 2 до 8 %.

Розчинність фенолів (технічної суміші) в розчині соди при різній температурі представлена в табл. 2.8.

Таблиця 2.8

Розчинність фенолів в розчині соди при різній температурі

Температура, °С	Розчинність, % об.
20	1,70
25	1,85
30	2,00
40	2,15
50	2,25
60	2,30

Примітка: Розроблено з використанням [14]

З фенолів отримують не тільки технічну суміш, але і індивідуальні з'єднання. Ректифікацією можуть бути виділені в порівняно чистому виді тільки фенол і о-крезол. Феноли з близькими температурами кипіння потребують спеціальних методів розділення, заснованих на використанні відмінності в кислотності, утворенні молекулярних сполук.

Дані про втрати фенолів та лугів приведені в табл. 2.9 і 2.10.

Таблиця 2.9

Втрати фенолів

Стадія процесу	Джерело втрат	Втрати фенолу, %	
		до вихідних фенолів	до втрат
Промивка оливи	Зі знефеноленою оливою	0,8	—
	При зберіганні, перекачці, чищенні сховищ	0,8	21,4

Очистка фенолятів	З конденсатом	0,4	–
	При чищенні сховищ, колон, при осмоленні	0,3	10,0
Розкладання фенолятів	З відпрацьованим газом, при осмоленні, чищенні скрубєрів	0,7	10,0
Ректифікація сирих фенолів	При осмоленні фенолів, при перекачці та зберіганні	3,3	47,2
Виробництво деззасобів	При зберіганні, варінні, чищенні апаратури і сховищ, під час розливання готової продукції	0,6	8,6
Каустифікація соди	Зі шламом, при чищенні сховищ	0,2	2,8
ВСЬОГО		7,0	100,0
Відвантаження лугу	У лугу, що відвантажується	2,0	–
Ректифікація фенолів	Феноли в залишку	2,0	–
Всього		20,4	–

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Таблиця 2.10

Втрати лугів

Стадія процесу	Джерело втрат	Втрати лугу, %	
		до вихідних лугів	до втрат
1	2	3	4
Промивка олив	При нейтралізації кислих олив, зберіганні, викачуванні	1,89	9,75
Очистка фенолятів	З відпрацьованим конденсатом, при чищенні сховищ	1,34	6,90
Розкладання фенолятів і знефенолення соди	При нейтралізації сирих фенолів, сірчаної кислоти, перекачці, чищенні сховищ і скрубєрів	2,97	15,30

Продовження табл.2.10

1	2	3	4
Каустифікація соди	Зі шламом	4,08	21,10
	При чищенні сховищ	1,65	8,50
Випарювання кислоти	З розчином лугу, що відвантажуються у вигляді Na_2CO_3 і зв'язного NaOH	7,47	38,45
Всього		19,40	100,0

Примітка: Розроблено з використанням [22]

2.2 Апаратура для отримання фенолів

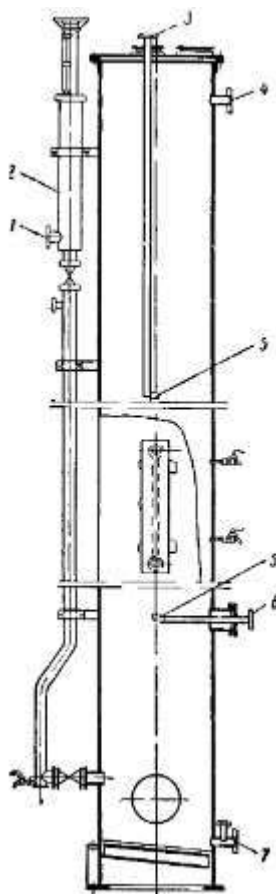
Отримання фенолів є складним процесом, який вимагає використання спеціалізованої апаратури для забезпечення необхідних умов реакцій та безпеки. Сучасні лабораторії оснащені всіма необхідними приладами та обладнанням задля ефективного та насамперед безпечного синтезу фенолів.

Наприклад, у Каразінському університеті функціонує комплекс лабораторій для синтезу органічних сполук, оснащений сучасним обладнанням, такими як ротаційні випаровувачі, магнітні та механічні мішалки, вакуумні насоси, кріостати та інше. Це дозволяє проводити широкий спектр хімічних реакцій, включаючи синтез фенолів з високою точністю та безпекою.

2.2.1 Розпилювальна колона для безперервного промивання олив

Колона представляє собою повний вертикальний циліндричний апарат (рис. 2.7), який обладнаний форсунками для дистилювання оливи і середовищі фенолятів (або сульфату піридину) і розчину лугу (або кислоти) в оливі. Оливу, як більш легку рідину, вводять через нижню форсунку, реагент – через верхню. Ємності над верхньою та під нижньою форсунками слугують для відстоювання оливи та фенолятів (або сульфату піридину).

На рис. 2.8 представлена розпилювальна колона для знефенолювання фракцій кам'яновугільної смоли.



1 – штуцер для виходу фенолятів; 2 – регулятор рівня поділу; 3 – штуцер для входу лугу; 4 – штуцер для виходу оливи; 5 – форсунки для оливи та лугу; 6 – штуцер для подачі оливи; 7 – штуцер для випорожнення.

Рис. 2.8 Розпилювальна колона для знефенолювання фракцій кам'яновугільної смоли

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Феноляти або сульфат піридину виводять з нижньої відстійної частини через телескопічний регулятор рівня, за допомогою якого встановлюють рівень поверхні поділу оливи та реагенту приблизно в середині висоти реакційної зони (між форсунками). Висоту реакційної зони приймають не менше 3м [14].

Внаслідок низького поверхневого натягу струмінь оливи, який виходить з гирла форсунки навіть під невеликим надлишковим напором, розпадається на найдрібніші краплі. При швидкості витікання 6 – 8 м/сек краплі вже настільки малі, що нерозрізненні неозброєним оком.

Процес знефенолювання (або депіридинування) починається і закінчується біля гирла форсунки під час розпаду струменя на краплі. В іншому реакційному об'ємі відбувається інтенсивне перемішування за рахунок енергії струменя, який витікає з форсунки. Концентрація речовини, що екстрагується, у диспергованій і суцільній фазі у всьому реакційному об'ємі постійна і рівна кінцевій.

Апарати цього типу випробували на двох заводах при знефенолюванні та депіридинуванні фенольних, нафталінових та поглинальних олив. Характеристика розпилювальної колони показана в табл. 2.11.

Таблиця 2.11

Характеристика розпилювальної колони

Показники	Завод I		Завод II	
	фенольна олива	нафталінова олива	нафталінова олива	поглинальна олива
Число апаратів	2	2	2	2
Розміри та об'єм апаратів				
лужних	D=2 м; H=10 м; V=31 м ³		D=1,6 м; H=8,4 м; V=17 м ³	
кислотних	D= 1,6 м; H=8 м; V=12 м ³		D= 1,1 м; H=8,4 м; V=8 м ³	
Виробництво по сумі олива + реагент, м ³ /год				
при знефенолюванні	14-17	16	3,5	5,0
при депіридинуванні	8-9	7-9	3,0	4,5
Тривалість відстоювання в апараті, год				
лужних	2	2	5	3,5
кислотних	1	1,5	3	2

Примітка: Розроблено з використанням [22]

2.2.2 Шаровий змішувач для безперервного промивання олив

Змішувач представляє собою систему послідовних з'єднаних шарів, які опущені в бак з гарячою водою. Фракцію і луг (або кислоту) одночасно подають у всмоктування насоса, вони проходять через шаровий змішувач і поступають у

відстійник, де відбувається розділення фракції і фенолятів (або фракції і сульфату піридину). На рис. 2.9 показана секція шарового змішувача.

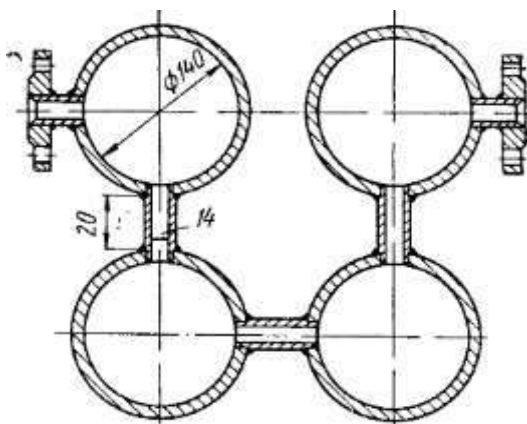


Рис. 2.9 Секція шарового змішувача

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Змішувач може бути складений з будь-якої кількості послідовно з'єднаних секцій. Ефективність дії змішувача визначається швидкістю суміші оливи і реагенту в перехідних патрубках між окремими шарами, які забезпечують інтенсивні завихрення всередині шарів.

В табл. 2.12 представлена характеристика миття фракцій та олив в шарових змішувачах.

Таблиця 2.12

Характеристика миття фракцій та олив в шарових змішувачах та рекомендовані параметри

Процес	Рекомендовані параметри			
	кількість шарів	час контакту, сек	швидкість в перехідних патрубках, м/сек	тривалість відстоювання, год
1	2	3	4	5
Знефенолювання нафталінової фракції в одну ступінь	12-16	20-30	5-7	2,5
Первинне знефенолювання фенольної фракції	12-16	30-40	4-6	2,0

Продовження табл.2.12

1	2	3	4	5
Знефенолювання пресових відсіків				
перша ступінь	12-16	20-30	4-6	2,5
друга ступінь	4-8	8-16	3,5-5	2,0
Депіридинування поглинальної фракції				
перша ступінь	4	10-20	2,5-3,5	1,0
друга ступінь	4	10-20	2,5-3,5	1,0

Примітка: Розроблено з використанням [14]

2.2.3 Апаратура для очистки та розкладання фенолятів

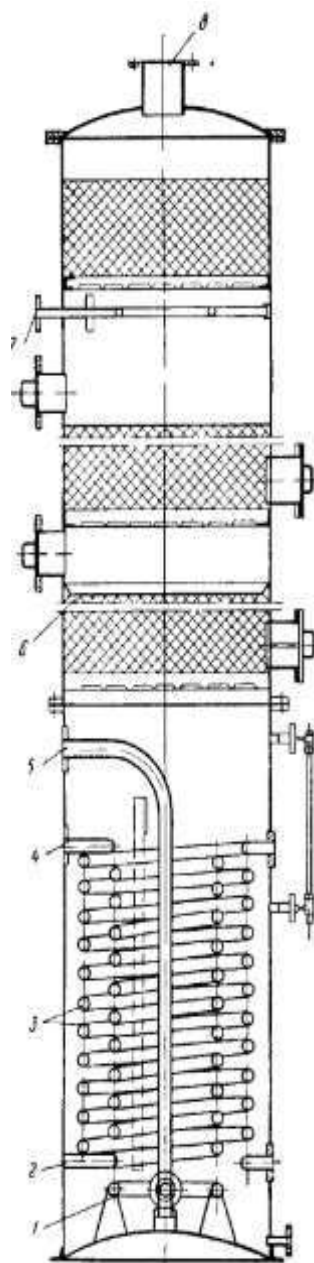
Для очистки фенолятів шляхом продувки паром слугує колона з насадкою з металевих кілець Рашига. На рис. 2.10 зображена насадкова колона для продувки фенолятів паром.

Розкладання фенолятів вуглекислим газом проходить в скрубєрі з насадкою з металевих кілець Рашига (рис. 2.11).

2.3 Охорона праці та навколишнього середовища

При роботі з фенолом працівник повинен керуватись загальними правилами по охороні праці при використанні хімічних речовин в лабораторіях.

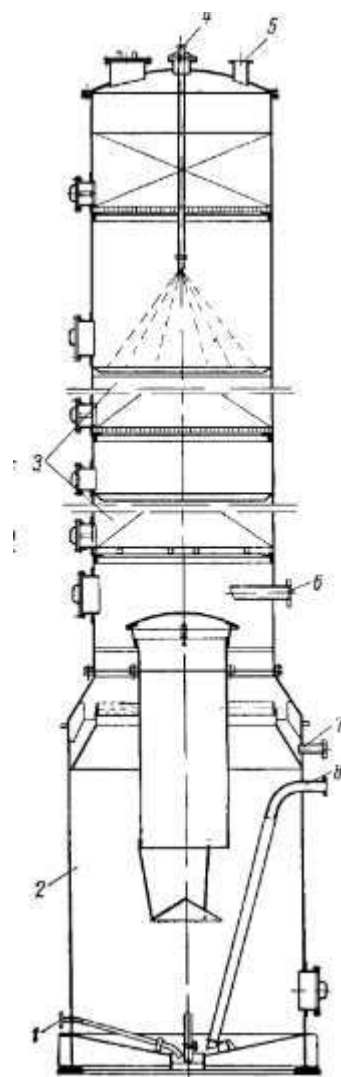
Фенол – це безбарвні голчасті кристали або сплавлена кристалічна маса білого кольору. Під дією світла та повітря поступово червоніє. Гігроскопічний, легко переганяється з водяною паром. Домішка води різко знижує температуру плавлення фенолу. При 15 °С в 100 г води розчиняється 8,2 г фенолу; при нагріванні вище 65 °С змішується з водою. Температура плавлення 40 °С, температура кипіння 180 °С. Розчинний у спирті, бензолі, ефірі, хлороформі, діоксані, мало розчинний в бензині. Слабка кислота з константою дисоціації $K^{25} = 1,3 \cdot 10^{-10}$. При розчиненні у водних розчинах лугів утворює феноляти.



1 – барботер; 2 – штуцер для виводу конденсату; 3 – парові змійовики; 4 – введення глухої пари; 5 – штуцер для виводу очищених фенолятів; 6 – насадка з металевих кілець Рашига; 7 – штуцер для введення сирих фенолятів; 8 – штуцер для виводу парів.

Рис. 2.10 Насадкова колона для продувки фенолятів парою

Примітка: Розроблено з використанням [15]



1 – штуцер для подачі пару для продувки; 2 – відстійник; 3 – насадка з металевих кілець Рашига; 4 – штуцер для введення фенолятів; 5 – штуцер для виводу газів; 6 – штуцер для введення вуглекислого газу; 7, 8 – штуцери для виводу сирих фенолів та розчину соди.

Рис. 2.11 Скрубер для розкладання фенолятів вуглекислим газом

Примітка: Розроблено з використанням [15]

Фенол – сильна отрута. При контакті зі шкірою фенол (карболова кислота) у вигляді водних розчинів високої концентрації спочатку різко зменшує чутливість шкіри, а потім руйнує її. Дія фенолу на організм полягає в руйнуванні еритроцитів. При потраплянні фенолу у шлунок з'являється блювота, пронос, у сечі з'являється гемоглобін. У потерпілого різко падає температура, з'являються судоми, щелепа сильно зжата.

При втиранні препарату в шкіру (це може відбутись, наприклад, при випадковому потраплянні кристалів фенолу у взуття) можливі ураження зі смертельними наслідками.

Робота з фенолом потребує спеціальних запобіжних заходів, виходячи з його характеристики як високо небезпечної речовини.

При виконванні роботи з фенолом співробітник зобов'язаний:

1. Виконувати тільки ту роботу, яка доручена йому керівником;
2. Виконувати правила внутрішнього трудового розпорядку;
3. Правильно застосовувати засоби індивідуального захисту;
4. Дотримуватися: вимоги охорони праці; правила особистої гігієни та епідеміологічні норми; встановлений режим робочого часу і часу для відпочинку.
5. негайно повідомляти свого безпосереднього або вищого керівника про будь-яку відому йому ситуацію, яка погрожує життю або здоров'ю людей, про порушення робітниками та іншими особами, які приймають участь у виробничій діяльності, вимог охорони праці, про кожний відомий нещасний випадок, який відбувся на виробництві або про погіршення стану свого здоров'я в тому числі про прояви ознак професійного захворювання, гострого отруєння.
6. Проходить навчання безпечним методам та прийомам виконання робіт, стажування на робочому місці, навчання по наданню першої медичної допомоги постраждалим на виробництві, інструктаж по охороні праці, перевірку знань вимог охорони праці.
7. Проходить обов'язкові періодичні (протягом трудової діяльності), медичні огляди, а також проходить позачергові медичні огляди по направленню адміністрації у випадках.

До самостійної роботи з фенолом допускаються особи, які досягли 18 років і не мають медичних протипоказань, пройшли вступний інструктаж, первинний інструктаж на робочому місці, інструктаж по пожежній безпеці.

На працівника можуть впливати небезпечні та шкідливі виробничі фактори: підвищена або знижена температура повітря робочої зони; гострі кромки скляної тари та приладів; недостатня освітленість робочого місця; падіння предметів з висоти; пожежовибухонебезпечність; хімічні опіки при потраплянні на шкіру або в очі їдких хімічних речовин при роботі з хімічними реактивами без засобів індивідуального захисту; токсичність фенолу та продуктів його взаємодії з іншими речовинами, що працюють через дихальні шляхи, травну систему, шкіряний покрив, слизові оболонки органів зору та нюху.

В приміщенні, де відбуваються роботи зі шкідливими, токсичними та пожежонебезпечними речовинами, необхідно за 30 хвилин до початку роботи включити вентиляцію і виключити її через 20-30 хвилин після закінчення роботи з ними. Вдіти спеціальний одяг, засоби індивідуального захисту. Не допускається заколювати одяг шпильками, голками, тримати в одязі гострі предмети, що б'ються.

Перед кожним використанням засобів індивідуального захисту перевірити їх справність, відсутність зовнішніх пошкоджень та забруднень. На рукавицях не повинно бути порізів, проколів та інших пошкоджень. Звільнити робоче місце від сторонніх предметів та, після отримання завдання у керівництва, необхідно перевірити засоби пожежогасіння, справність освітлення та вентиляції. Перевірити роботу вентиляції витяжних шаф (стулки шаф повинні бути щільно закриті).

Перед початком роботи з електрообладнанням та електроприладами необхідно перевірити наявність та цілісність заземлення, цілісність кабелів та з'єднуючих проводів. Перед початком роботи зі скляним посудом слід перевірити її цілісність та відсутність тріщин. Перевірити наявність етикеток на місткостях з хімічними речовинами і розчинами.

При виявленні несправного обладнання, приладів, інструментів, засобів індивідуального захисту та інших небезпеках або недоліках на робочому місці негайно повідомити керівництву, приступити до роботи можна лише тоді, коли проблеми будуть усунуті з дозволу керівника.

Всі роботи з фенолами проводять у витяжній шафі при включеній вентиляції в спеціальному одязі і засобах індивідуального захисту, які захищають відкриті ділянки шкіри.

При зважуванні фенолу бути уважним та обережним, не допускати попадання кристалів на шкіру. Як правило, в лабораторних умовах для очистки фенол переганяють. Для цього рекомендується спочатку розплавити фенол, помістивши банку з фенолом у водяну баню, потім розплавлений фенол обережно через воронку переливають в круглодонну термостійку колбу для перегонки. На цьому етапі необхідні наступні міри заходи безпеки:

- банку з розплавленим фенолом неможна ставити на охолоджену поверхню, тому слід ставити на папір, азбестову сітку;

- під рукою повинна бути ганчірка, за допомогою якої необхідно підтримувати нагріту банку;

- посуд, який використовується, повинен бути відповідним чином підготовлений: термостійка круглодонна колба повинна бути закріплена на штативі, воронка, яка вставлена у шийку колби, повинна мати щілину зі стінкою шийки колби, плоскодонна колба-приймач повинна бути з термостійкого скла.

В колбу з розплавленим фенолом кладуть кипілки, вставляють спеціальну насадку з повітряним холодильником. Перегонку проводять на піщаній бані або на бані, яка заповнена сплавом Вуда, який забезпечує нагрівання колби до 200 °С. При перегонці необхідно слідкувати за тим, щоб система для перегонки сполучалася з атмосферою. Необхідно слідкувати, щоб не відбувалося осадження кристалів фенолу в насадці. Після завершення перегонки залишки фенолу в колбі зливають в спеціальну ємність для сливу фенолу і після його накоплення здають на склад.

Посуд із залишками фенолу обмивають 5-10 % розчином лугу під витяжною шафою, там рясно ополіскують водою і тільки після цього об'єднують з іншим брудним посудом. Всі маніпуляції з фенолом необхідно проводити таким чином, щоб уникнути потрапляння фенолу на шкіру, обладнання, столи, підлогу, одяг.

Для нагрівання посудин з фенолом використовують електроплити із закритою спіраллю і піщані бані. Використання відкритого полум'я не допускається.

Всі реактиви в лабораторних кімнатах зберігати в тарі з надписом, який вказує її вміст. Кожна упаковка (тара) повинна мати чіткий надпис: бирку, етикетку або ярлик із зазначенням назви хімічного реактиву, дати випуску, виробника, строку придатності та при необхідності знак небезпеки. Не допускається зберігання хімічних реактивів без надписів та етикеток.

При роботі у вечірній або нічний час, а також під час виконання особливо небезпечний робіт в лабораторії має перебувати не менше двох осіб, при цьому один з них назначається старшим.

Не допускається використання лабораторного посуду для особистого користування.

Не допускається уходити з робочого місця і залишати без нагляду включені нагрівальні прилади та працююче лабораторне обладнання.

При нещасному випадку або аварійній ситуації необхідно довести до відома керівництво. При аварії необхідно знеструмити всі електроприлади, вжити заходів для уникнення розширення ділянки з пролитим фенолом. Пролитий або просипаний фенол слід засипати піском або зібрати ганчіркою. Забруднену поверхню та гумові рукавички обробити 5-10 %-м розчином лугу, потім ретельно промити водою. Всі роботи проводити лише в засобах індивідуального захисту.

Гострі отруєння відбуваються при потраплянні фенолу на шкіру. Тяжкість отруєння залежить від розмірів ураження, концентрації розчину, тривалості дії, швидкості надання першої допомоги. Потраплення на шкіру кристалів менш небезпечно, ніж 70-80 % розчину. При потраплянні на шкіру розплавленого фенолу або гарячого розчину, крім хімічного, буде ще термічний опік. Як при потраплянні на шкіру, так і при вдиханні парів фенолу, спостерігається подразнення дихальних шляхів, розлад травлення, нудота, блювання, загальна та м'язова слабкість, пітливість, слиновиділення, шкіряний свербіж,

роздратованість, безсоння. На місці ураження фенолом відчувається поколювання та оніміння, шкіра становиться білою та зморшкуватою.

При потраплянні фенолу на одяг потрібно негайно змінити одяг. При потраплянні на шкіру необхідно змити фенол великою кількістю води, слабким (2-3 %) розчином соди, потім знову водою, після чого протирати ураженні місця рослинною олією. У випадку подразнення слизових оболонок верхніх дихальних шляхів – лужні інгаляції. При отруєнні через рот рекомендується випити одразу кілька стаканів води або суспензії паленої магнезії у воді (20:200), потім викликати блювання. При необхідності промивання шлунку або теплою водою з активованим вугіллям, або суспензії магнезії, або розчином сірчанокислого натрію до зникнення запаху фенолу. Пізніше касторова олія, яєчний білок.

Обов'язкове довготривале провітрювання приміщення до повного видалення запаху фенолу.

При нещасному випадку необхідно надати допомогу постраждалому, викликати робітників швидкої допомоги і повідомити про те, що трапилось, безпосередньому керівнику. Зберігати до кінця розслідування обстановку на робочому місці та стан обладнання таким, яким вони були на момент пригоди, якщо це не загрожує життю та здоров'ю оточуючих і не веде до катастрофи, аварії або виникненню надзвичайних обставин, а у випадку неможливості її збереження – зафіксувати обстановку, що склалась (скласти схеми, провести інші заходи).

При виникненні пожежі, задимлення:

- негайно припинити роботу, відключити електроенергію;
- негайно повідомити по телефону «101» в пожежну охорону, сповістити працюючих, поставити до відома безпосереднього керівника;
- приступити до гасіння пожежі первинними засобами пожежогасіння, якщо це не пов'язано з ризиками для життя;
- організувати зустріч пожежної команди;
- покинути будівлю і знаходитися в зоні евакуації.

При отриманні травми або опіку негайно припинити всі роботи, сповістити безпосереднього керівника. Постраждалому надати першу допомогу і направити до лікаря, якщо необхідно – викликати швидку допомогу.

Залишки фенолу від перегонки і розчинів, які містять фенол, зливаються у щільно закриту скляну або поліетиленову тару з надписом «Злив фенолу», яку здають на склад.

Зберігати фенол та його розчини слід тільки в товстостінних банках з темного скла або поліетилену, щільно закритих, в холодному та темному місці.

По закінченню робочого дня привести в порядок своє робоче місце, перевірити, щоб всі склянки та посуд з хімічними речовинами були закриті пробками та поставлені на спеціально виділенні місця.

Виключити світло і вентиляцію. Зняти спецодяг, взуття, засоби індивідуального захисту, привести їх в порядок і покласти у виділене для них місце.

Про всі недоліки, які були помічені під час роботи, доповісти безпосередньому керівнику.

Загальна кількість фенольних вод утворюється при конденсації водяних парів, які містяться в коксовому газі (надлишкова надсмольна вода, конденсат з газопроводів), освіження води оборотних циклів газових холодильників безпосередньої дії і конденсації гострої пари, яка використовується в хімічних цехах для дистиляційних процесів (сепараторні води).

Періодичне збільшення скидання фенольних вод відбувається в результаті аварійних переливів зі сховищ а збірників надсмольної води і забруднених вод оборотних циклів, а також через прийом у фенольну каналізацію зливових вод з майданчиків відкритого розташування хімічної апаратури. Кількість вод, що періодично скидаються, складає в середньому 5-10 % від вод, що безперервно утворюються. При розрахунках стічних вод, що періодично скидаються, враховується подвоєнням постійної витрати.

При попередньому знефенолюванні надсмольної води (конденсату первинних холодильників) стічні фенольні води містять 0,2-0,4 г/л фенолів, 0,3-

0,5 г/л аміаку, 0,1 г/л сірковуглецю, до 0,4 г/л роданідів, 0,02-0,004 г/л ціанідів, а також смолу, масло, нафталін, бензол, піридин та інші. Стічні води, що поступають на очисні споруди, як правило, мають нейтральну або слаболужну реакцію (рН = 7-9 і температуру 55-60 °С). Біохімічна необхідність у кисні, яка характеризує забрудненість стічних вод органічними речовинами, знаходиться в межах 1,2-2 г/л.

Стічні фенольна води наносять сильну шкоду природнім водоймам через отруйні дії забруднюючих речовин (фенолу, аміаку, ціанідів, сірковуглецю та ін.) на тваринах та рослинах, а також інтенсивного споживання вільного кисню води, що веде до різкого зниження здібності водойм до самоочищення.

Вода стає непридатною для питного та господарського використання. Наприклад, після дезінфекції води, яка містить 0,001 г/л фенолу, активним хлором остання набуває неприємного запаху.

Для прийому стоків при аваріях або ремонтах апаратури необхідно передбачати обладнання спеціальних місткостей. Загальні вимоги до складу і властивостей вод у водоймах при спусканні в них стічних вод представлені в табл. 2.13.

Незалежно від виду використання водойм (для питних або культурно-побутових цілей) при скиданні в них стічних вод повинні бути дотримані наступні умови:

- не допускається спускати в проточні водойми стічні води зі швидкістю випадіння суспензій 0,4 мм/сек, а в водосховища зі швидкістю більше 0,2 мм/сек;
- на поверхні водойми не повинні виявлятися плавучі плівки, плями мінеральних олив та скупчення інших домішок;

Таблиця 2.13

Загальні вимоги до складу та властивостей вод у водоймах

Показники складу і властивостей водойм	Види водопостачання	
	для господарсько-питного водопостачання і для	для купання, спорту і відпочинку населення, а

	водопостачання харчових підприємств	також водойми на межі населених місць
Зважені речовини	Вміст зважених речовин не повинно збільшуватися більше ніж на	
	0,25 мг/л	0,75 мг/л
Запахи та присмак	Вода не повинна набувати запахів та присмаків інтенсивністю більше двох балів, виявлених	
	безпосередньо або при наступному хлоруванні	безпосередньо
Забарвлення	Не повинна виявлятися в стовпчику висотою	
	20 см	10 см
Мінеральний склад	не повинен перевищувати за щільним залишком 1000 мг/л, в тому числі хлоридів 350 мг/л, сульфатів 500 мг/л	нормується по показнику присмаку
Біохімічна потреба в кисні	Повна потреба в кисні при 20 °С не повинна перевищувати	
	3 мг/л	6 г/л

Примітка: Розроблено з використанням [14]

– літня температура води в результаті спуску стічних вод не повинна перевищувати більше ніж на 3 °С по зрівнянні з максимальною температурою води водойми в літній час;

– величина рН повинна знаходитися в межах 6,5-8,5;

– вода не повинна містити збудників захворювань;

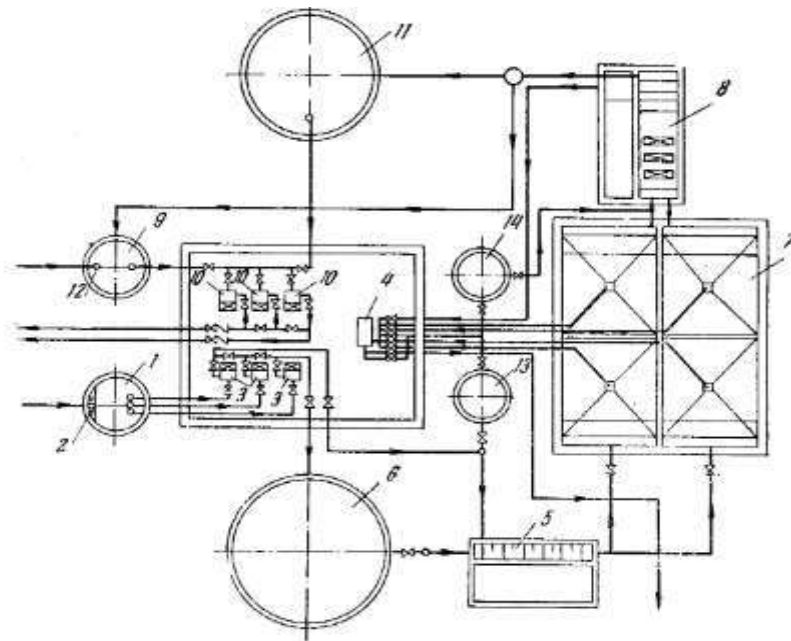
– концентрація отруйних речовин не повинна перевищувати встановлених, щоб запобігти прямим або побічним впливам на організм людини.

Для водойм санітарно-побутового використання правилами встановлені наступні граничні концентрації деяких шкідливих речовин, мг/л:

- ціаніди (прості) – 0,1;
- бензол – 0,5;
- піридин – 0,2;
- сірковуглець – 1,0;
- феноли, які утворюють хлорфенол – 0,001;
- ксилоли – 0,05;
- толуол – 0,5.

При механічній очистці фенольних вод виділяють зважені частки, це обов'язкова початкова стадія очистки, без якої подальше знешкодження фенольних вод неможливе. Крупні плаваючі частки видаляють решітками. Очистка від дрібних зважених часток, смоли, оливо проводиться відстоюванням, фільтрацією і флоатацією стічних вод.

Схема механічної очистки фенольних вод представлена на рис. 2.12.



1 – збірник фенольних вод; 2 – підйомна решітка; 3 – насоси для перекачування фенольних вод; 4 – паровий насос; 5 – пісковловлювач; 6 – зрівняльний резервуар; 7 – відстійник; 8 – оливовідділювач; 9 – збірник освітленої води; 10 – насоси освітленої води; 11 – акумулюючий резервуар; 12 – поплавковий клапан; 13 – збірник смоли; 14 – збірник оливо

Рис. 2.12 Схема механічної очистки фенольних вод

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Фенольні води поступають в збірник, обладнаний підйомною решіткою. Зазвичай фенольні води поступають на очисні споруди самопливом по колекторам, які знаходяться на глибині 4-5 м. Щоб запобігти заглиблення очисних споруд, слід фенольні води подавати до них насосами.

Для підкачування слугують три працюючі під затокою насоса, з них один працюючий, два резервні. При нормальному притоку фенольних вод для подачі їх в піскокловлювачі і далі у відстійник використовується один насос. Якщо внаслідок періодичних або аварійних скидань притока фенольних вод збільшується та рівень води в збірнику починає збільшуватися, то в роботу автоматично підключається один з резервних насосів, який подає надлишкову воду в надземний зрівняльний резервуар. Вода, що накопичується в резервуарі, рівномірно в кількості 5-10 м³/год поступає на очистку. Цим забезпечується постійний режим роботи очисних споруд і покращується ступінь очистки.

Місткість зрівняльного резервуару відповідає трьох годинній витраті фенольних вод. Проходячи послідовно пісковловлювач, відстійник і олівідділювач, фенольні води звільнюються від зважених часток, смоли та олів і поступають у збірник для освітленої води, з якого перекачується у відстійник башти гасіння коксу.

Наступний метод для очищення фенольних стічних вод є паровий. Призначення парициркуляційної знефенолювальної установки – видалення основної частини фенолів зі стічних вод і отримання фенолятів натрію встановленої якості. В табл. 2.14 і 2.15 представлені технічні умови на їдкий натр і феноляти натрію.

Таблиця 2.14

Технічні умови на їдкий натр

Вміст	Сорт В «електролітичний»	Сорт Г «хімічний»
Їдкий натр г/л, не менше	610	610
Вуглекислий натрій, % не більше	2,0	4,0
Хлористий натрій, % не більше	4,0	2,0
Залізо в перерахунку на Fe ₂ O ₃ , % не більше	0,2	0,2

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Таблиця 2.15

Технічні умови на феноляти натрію

Показники	Від знефенолювання стічних вод	Від промивки кам'яновугільних олів
Вміст 100 % фенолів:		
не більше	-	27 % об.
не менше	15 % мас.	21 % об.
Відношення чистих фенолів до сирих безводних, не менше	-	0,75
Склад вільного лугу у вигляді NaOH, не більше	8 % мас.	Не нормується

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Ступінь знефенолювання стічних водна установці повинна бути не менше 85%, остаточно вміст фенолів в обробленій воді не більше 0,2 г/л.

Основним апаратом установки являється знефенолюючий скруббер, в якому протікають два процеси: десорбція фенолів з води струменем водяної пари и абсорбція фенолів з пари лужно-фенолітними розчинами.

На рис. 2.14 зображена схема знефенолювання стічних вод по паровому методу (два ступеня зрошування).

Стічна вода з випарної частини аміачної колони, нагріта до температури кипіння, поступає в збірник, а потім у верхню частину знефенолюючого скруббера. Скруббер розділений на дві частини, які з'єднуються між собою парубком для парів. Верхня частина скруббера заповнена дерев'яною хордовою насадкою, нижня – металевою спіральною насадкою, укладеною в декілька ярусів. Постійна циркуляція насиченого пару забезпечується вентилятором.

При зіткненні стікаючої по дерев'яній хордовій насадці води з циркулюючою водяною парою значна частина фенолятів переходить в пар. Знефенолена вода поступає в аміачну колону. Феноловмістний пар вентилятором подається в нижню поглинальну частину скруббера, верхній ярус який періодично за допомогою насоса і реле часу зрошується 8 – 10%-м гарячим розчином лугу. Знефенолювальний пар знову поступає в верхню частину скруббера.

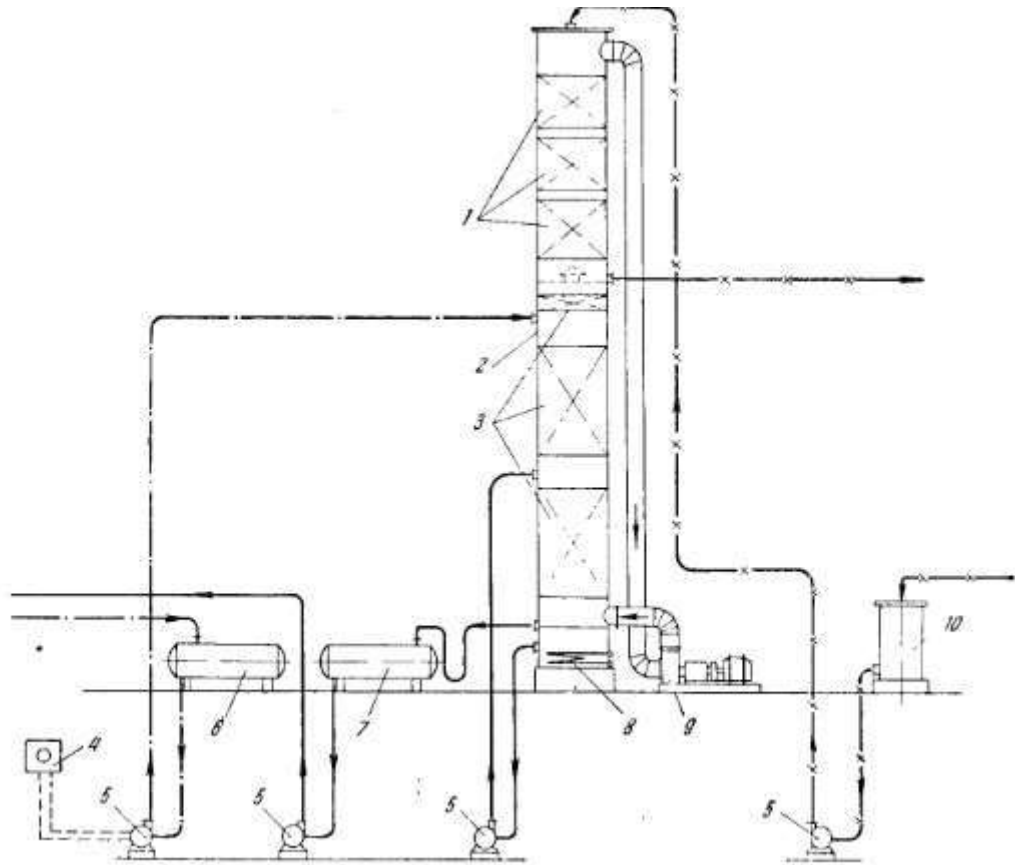


Рис. 2.14 Схема знефенолювання стічних вод по паровому методу

1, 3 – дерев’яна хордова та металева спіральна насадки; 2 – знефенолюючий скруббер; 4 – реле часу; 5 – насоси; 6, 7, 10 – збірники для луґу, фенолятів, стічної води; 8 – підігрівач; 9 – вентилятор.

Примітка: Розроблено з використанням [14]

Для усунення винесення бризок луґу пар проходить через невеликий шар осушувальної насадки з металевих спіралей.

2.4 Висновки до основної частини

У результаті проведеного аналізу було розглянуто промислові методи отримання кам’яновугільних фенолів та технологічні процеси, що з ними пов’язані. Під час вивчення теми стало зрозуміло, що отримання фенолів з кам’яновугільної смоли – це складний багатоступеневий процес, який вимагає точного контролю температурних режимів, тиску та складу сумішей. Особливо

важливим є етап вилучення фенолів із смоли та подальша очистка отриманих продуктів.

Важливу роль у технології відіграє очистка фенолятів – це сполуки, які утворюються при взаємодії фенолів з лугами. Їх необхідно ретельно очищати, оскільки від цього залежить якість кінцевого продукту. У промисловості для цього використовують різні апарати, зокрема установки для термічного розкладу фенолятів, які дозволяють ефективно повернути фенол у вільному стані.

Не менш важливим є процес вилучення фенолів з лужного розчину за допомогою феноловмісного екстрагенту. Цей метод базується на принципі рідинно-рідинної екстракції, коли фенол переходить із водної фази в органічну.

Окрема частина була присвячена знефенолюванню олив, адже у виробничих процесах часто утворюються залишки, які містять фенол. Якщо їх не видалити, це негативно вплине на якість олив і може становити загрозу для здоров'я або екології. Тому застосовують спеціальні методи промивання, у тому числі з використанням розпилювальної колони та шарового змішувача. Розпилювальна колона забезпечую рівномірне змочування олив і видалення фенолів у безперервному режимі, тоді як шаровий змішувач сприяє інтенсивному контакту фаз.

Далі було розглянуто ректифікацію та зневоднення фенолів. Волога і домішки можуть суттєво впливати на властивості кінцевого продукту, тому їх необхідно видаляти шляхом термічного осушування та перегонки. Ректифікація дає змогу розділити фенол на фракції, що є необхідним для подальшого використання їх у виробництві пластмас, фарб, ліків тощо.

Також було розглянуто різні види апаратури, які застосовуються в процесах отримання, очищення і розкладу фенолів. Було виявлено, що кожен апарат виконує свою специфічну функцію, і саме завдяки їх спільній роботі досягається високий рівень очищення та виходу продукту.

У процесі аналізу питань охорони праці та навколишнього середовища при роботі з фенолами було встановлено, що ці речовини належать до групи токсичних сполук, які можуть викликати серйозні ураження шкіри, слизових

оболонки, органів дихання, а також спричинити системні отруєння організму при тривалому впливі. Через це робота з фенолами потребує суворого дотримання санітарно-гігієнічних норм, технічних регламентів безпеки та природоохоронних вимог. Для запобігання професійних захворювань у виробничих приміщеннях, де відбуваються роботи з фенолом, необхідна ефективна вентиляція, засоби індивідуального захисту, такі як респіратор, захисний одяг, рукавиці. А також регулярне проходження працівників інструктажів і медичних оглядів.

З точки зору охорони навколишнього середовища, основним завданням є запобігання потраплянню фенолів у воду, повітря та ґрунт. З цією метою використовуються системні локалізатори та нейтралізації викидів, багатоступеневі фільтраційні установки та впровадження замкнених циклів водопостачання.

ВИСНОВКИ

У процесі виконання кваліфікаційної роботи було проведено комплексне дослідження, яке спрямоване на вивчення фізико-хімічних властивостей кам'яновугільної смоли, особливостей її фракціонування та методів виділення фенольних сполук.

Кам'яновугільна смола є складною багатоконпонентною сумішшю, що утворюється в процесі коксування вугілля. Вона містить значну кількість цінних хімічних сполук, серед яких феноли займають важливе місце, завдяки своїм властивостям та широкому спектру застосування в хімічній промисловості. Фенольна фракція кам'яновугільної смоли містить близько 65 % фенолів і крезолів, що утворюються під час процесу коксування.

Основним методом виділення фенолів із кам'яновугільної смоли є ректифікація, яка дозволяє розділити смолу на окремі фракції за температурою кипіння компонентів. Цей процес включає нагрівання смоли до температури 380-400 °C у трубчастій печі, після чого пари надходять у ректифікаційну колону, де відбувається конденсація та відбір фракцій, зокрема фенольної.

Подальше очищення фенольної фракції здійснюється за допомогою хімічних методів, зокрема лужної екстракції, яка дозволяє виділити феноли у вигляді фенолятів натрію. Цей підхід забезпечує високу частоту кінцевого продукту та дозволяє ефективно відокремити фенольні сполуки від інших компонентів смоли.

На основі проведеного аналізу можна зробити висновок, що технологія екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли є складним багатостадійним процесом, який вимагає ретельного контролю параметрів та оптимізації умов проведення операцій. Подальші дослідження в цьому напрямку можуть бути спрямовані на вдосконалення існуючих методів, зниження енергоспоживання та впровадження більш екологічно чистих технологій.

Отже, результати кваліфікаційної роботи підтверджують важливість та актуальність досліджень у сфері переробки кам'яновугільної смоли та виділення

фенольних сполук, що має значний потенціал для розвитку хімічної промисловості та зменшення негативного впливу на навколишнє середовище.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Pavlovich O. N. Sostav, svoistva i perspektivy pererabotki kamennougol'noi smoly // *Khimicheskii zhurnal*. – 2006. – Т. 52, № 4. – P. 3–6.
2. FGUP VUKhIN. *Sovremennye tekhnologii v oblasti pererabotki khimicheskikh produktov koksovaniia*. – 2010. – 21 с.
3. *Kamennougol'naia smola i faktory vliianiia na ee kharakteristiki* // *Khimiia i khimicheskaia tekhnologiia: dostizheniia i perspektivy* : materialy VI Vserossiiskoi konferentsii. – M., 2022. – P. 1.
4. Agnello L. A. Synthetic Phenol // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1960. – Vol. 54. – P. 54.
5. Kharlampovich Yu. R., Churkin Yu. V. *Fenoly*. – M. : Nauka, 1974. – 380 p.
6. *The Chemistry of Phenols* / ed. by Z. Rappoport. – Chichester : John Wiley & Sons, 2003. – 1667 p.
7. Franck H. G., Stadelhofer J. W. *Industrial Aromatic Chemistry*. – Berlin : Springer-Verlag, 1987. – 498 p.
8. Canfield R. C., Cox R. P., McCarthy D. M. *The New Cumene Process: Efficient and Economical* // *Chemical Engineering Progress*. – 1986. – P. 245.
9. Schmidt R. J. *Industrial catalytic processes—phenol production* // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 280, Iss. 1. – P. 89–103.
10. Zakoshansky V. M., Griaznov A. K., Vasilyeva I. I. US Patent № 6057483, Int. Cl. C07C 37/08. Appl. № 09/148853 ; Filed Sept. 04, 1998. – 2000. – 41 p.
11. Kaeding W. W., Lindblom R. O. *Oxidation of Toluene and Other Alkylated Aromatic Hydrocarbons to Benzoic Acids and Phenols* // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. – 1965. – Vol. 4, № 1. – P. 97–99.
12. Chistiakov A. N. *Khimiia i tekhnologiia pererabotki kamennougol'nykh smol* : uchebnik dlia vuzov. – M. : Metallurgiiia, 1990. – 160 p.

13. Kovalev E. T. Nauchnye osnovy i tekhnologiya pererabotki vysokokipiashchikh fraktsii kamennougol'noi smoly s polucheniem politciklicheskikh ulevodorodov : monografiia. – Kharkov : Kontrast, 2001. – 216 p.
14. Spravochnik kokso-khimika. V 6 t. T. 3: Ulavlivanie i pererabotka khimicheskikh produktov koksovaniia / pod obshch. red. d-ra tekhn. nauk E. T. Kovaleva. – Kharkov : Izdatel'skii dom «INZHEK», 2009. – 216 p.
15. Begov I. F., Girzhev A. L., Girzheva G. D. Uovershenstvovanie tekhnologii polucheniia kamennougol'nykh fenolov // UGIN, Uglekhimicheskii zhurnal. – 2003. – № 3–4. – P. 61.

ДОДАТКИ

Звіт подібності

метадані

Назва організації:
STATE UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY
 Заголовок:
Рева Валерія Сергіївна
 Автор:
 Науковий керівник / Експерт
Рева Валерія Сергіївна Шмельцер К.О.
 Підприємство:
STATE UNIVERSITY OF ECONOMICS AND TECHNOLOGY

Обсяг знайдених подібностей

Коефіцієнт подібності вказує на, який відсоток тексту по відношенню до загального обсягу тексту було знайдено в різних джерелах. Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагиат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



25

Довжина фрази для коефіцієнта подібності: 2



11600

Кількість слів

87288

Кількість символів

Тривога

У цьому розділі ви знайдете інформацію щодо текстових спотворень. Ці спотворення в тексті можуть говорити про МОЖЛИВІ маніпуляції в тексті. Спотворення в тексті можуть мати намісний характер, але частіше характер технічних помилок при конвертації документа та його збереженні, тому ми рекомендуємо вам підходити до аналізу цього модуля відповідально. У разі виникнення запитань, просимо звертатися до нашої служби підтримки.

Заміна букв		23
Інтервали		0
Мікропробіли		0
Білі знаки		0
Парафрази (SmartMarks)		46

Подібності за списком джерел

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Колір тексту означає в якому джерелі він був знайдений. Ці джерела і значення коефіцієнту Подібності не відображають прямого плагиату. Необхідно відкрити кожне джерело і проаналізувати зміст і правильність оформлення джерела.

10 найдовших фраз		Копія тексту
порядковий номер	НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА (або НАЗВА БАЗИ)	кількість знайдених слів (фрагментів)
1	https://docplayer.net/124663459-lmiva-riven-standartu.html	72 0.62 %
2	https://sino.com.ua/work/428515/Skema-rectifikaci-kam-yanovugilnoi	45 0.39 %
3	https://sino.com.ua/work/428515/Skema-rectifikaci-kam-yanovugilnoi	43 0.37 %
4	https://ukrbukva.net/page_11_93101-Tehnika-bezopasnosti-pri-rabote-slesariva-kontrol-no-zmeritel-rykh-priborov-i-avtomatiki.html	25 0.22 %

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ

ДОВІДКА

про підготовку здобувача вищої освіти

Реві Валерії Сергіївни

(прізвище, ім'я та по-батькові)

Кафедра Хімічних технологій та інженерії

Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія

(шифр, назва)

Назва кваліфікаційної роботи Кваліфікаційна бакалаврська робота

Тема кваліфікаційної роботи «Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли»

Керівник кваліфікаційної роботи: к.х.н., доцент Кормер М.В.

(посада, науковий ступінь, прізвище, ініціали)

Оцінки по розділах роботи

№ з/п	Найменування розділу проекту (роботи)	Консультант	Зараховано / не зараховано	Дата	Підпис консультанта	Примітка
1	Аналітична частина	Кормер М.В.	зараховано 92/А	12.05.25	Кормер	
2	Основна частина	Кормер М.В.	зараховано 92/А.	02.06.25	Кормер	
3						
4						

Завідувач кафедри _____

(підпис)

К.О. Шмельцер .

(ініціали, прізвище)

« 16 » 05 20 25 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
 НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
 Кафедра Хімічних технологій та інженерії

**ВІДГУК КЕРІВНИКА НА
 БАКАЛАВРСЬКУ КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ**

Здобувача вищої освіти Реві Валерії Сергіївни
 (прізвище, ім'я та по-батькові)
 групи ХТ-22ск

Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи

Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли

Обсяг пояснювальної записки і графічної частини:

пояснювальна записка	<u>74;</u>
таблиць	<u>15;</u>
схем і рисунків	<u>24;</u>
листів графічної частини(демонстраційного матеріалу)	<u>-.</u>

Якісні відмінності кваліфікаційної бакалаврської роботи

Кваліфікаційна бакалаврська робота присвячена методам виділення фенолів з кам'яновугільної смоли. Показано що Кам'яновугільна смола є одним із основних побічних продуктів коксохімічного виробництва та містить значну кількість органічних речовин, зокрема фенольних сполук, які мають важливе промислове значення. Так як феноли широко використовуються у промисловості органічного синтезу актуальним є завдання ефективного виділення фенолів із смоли з метою їх подальшого використання як цінної сировини. У роботі здійснено аналіз існуючих технологічних рішень щодо екстракції фенольних сполук із кам'яновугільної смоли. Розглянуто фізико-хімічні властивості фенолів, їхній розподіл у фракціях смоли, а також вплив складу смоли на ефективність екстракції. Основну увагу приділено рідинно-рідинній екстракції як одному з найпоширеніших методів виділення фенолів. Проаналізовано різні типи екстрагентів, включаючи аліфатичні та ароматичні розчинники, їхню селективність, ступінь вилучення, регенераційні властивості та екологічну безпеку

Недоліки кваліфікаційної бакалаврської роботи

*Є й деякі несуттєві недоліки у роботі переважно у оформленні роботи
Присутні стилістичні помилки у технічній термінології, оформлення
списку використаних джерел, однак це не впливає на загальне враження від
роботи.*

Характеристика загальної, спеціальної і виробничої підготовки автора кваліфікаційної бакалаврської роботи ступінь самостійності виконання,
Здобувач вищої освіти РЕВА В.С. зробила глибокий аналіз проблеми, правильно сформулювала висновки. Робота виконано самостійно. Здобувач обробила необхідну кількість матеріалу, щоб повністю розкрити тему на достатньому рівні.

Здобувач Рева В.С. продемонструвала хороші аналітичні здібності, вміння аналізувати і систематизувати зібрану інформацію, а також робити самостійні висновки, пропозиції та узагальнення

Графік виконання роботи дотримувався неухильно.

Можливість використання кваліфікаційної бакалаврської роботи

Робота відповідає вимогам, що висуваються до випускних робіт на освітньо-кваліфікаційному рівні бакалавра може бути допущена до захисту на засіданні ЕК.

Оцінка кваліфікаційної бакалаврської роботи

зараховано 92/А

Керівник Кормер Марина Віталіївна

(прізвище, ім'я та по-батькові)

к.х.н., доцент

(посада, науковий ступінь, вчене звання)


(підпис)

« 17 » 06 2025 р.

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЕКОНОМІКИ І ТЕХНОЛОГІЙ
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ІНСТИТУТ
Кафедра Хімічних технологій та інженерії

РЕЦЕНЗІЯ

на кваліфікаційну бакалаврську роботу

Здобувача вищої освіти Рєви Валерії Сергіївни

(прізвище, ім'я та по-батькові)

групи ХТ-22ск
Тема кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли</i>
Тема спеціальної частини кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Аналіз технологій отримання фенолів методом екстракції із кам'яновугільної смоли</i>
Переваги кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Робота виконана у відповідності до завдання, в повному обсязі у встановлений термін. Актуальність теми бакалаврської кваліфікаційної роботи полягає у детальному порівняльному аналізу методів отримання фенолів. Зроблено висновок що кам'яновугільна смола є цінним джерелом як легких так й важких фенолів. Основну увагу приділено рідинно-рідинній екстракції як одному з найпоширеніших методів виділення фенолів. Детально проаналізовано різні типи екстрагентів, включаючи аліфатичні та ароматичні розчинники, їхню селективність ступінь вилучення, регенераційні властивості та екологічну безпеку</i>
Недоліки кваліфікаційної бакалаврської роботи
<i>Суттєвих недоліків у роботі немає., можна відмітити лише деякі стилістичні помилки у технічній термінології</i>
Рекомендації:
<i>Кваліфікаційна робота Рєви В.С. задовольняє вимогам, які пред'являються до кваліфікаційних бакалаврських робіт може бути допущена до захисту на засіданні ЕК та заслуговує оцінку зараховано 92/A</i>
Рецензент <i>Рєва Наталія Анатоліївна</i>
(прізвище, ім'я та по-батькові)

доцент, к.т.н.

(посада, науковий ступінь, вчене звання)

Рєва

(підпис)

Д О В І Д К А
про перевірку тексту роботи програмно-технічними засобами

Текст (вибрати необхідне):

- кваліфікаційної роботи;
 навчальної/наукової праці;
 наукових матеріалів

Аналіз технології екстракції фенолів із кам'яновугільної смоли

(назва)

автором/авторами або виконавцем якої є:

Рева Валерія Сергіївна

(ПІБ)

кафедра Хімічних технологій та інженерії

(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

обсягом 64 сторінки друкованого тексту перевірено програмно-технічним засобом «StrikePlagiarizm_{com}».

Рівень оригінальності становить 5,01 % (КП 1)

При перевірці посилань програмою визначено окремі співпадіння із:

- власними публікаціями;
 термінологією;
 посиланнями на літературу, праці вчених;
 посиланнями на законодавство;
 загальноживаними фразами.

Матеріали було розглянуто та рекомендовано до захисту в ЕК
(подальшого розгляду, друку, опублікування)

на засіданні кафедри Хімічних технологій та інженерії

(структурний підрозділ, кафедра, лабораторія)

Навчально-наукового технологічного інституту Державного університету економіки і технологій від «13»червня 2025 р. протокол № 16.

Керівник підрозділу _____

(підпис)

К. ШМЕЛЬЦЕР

Дата «13»червня 2025р.

ЗГОДА здобувача(чки) освіти Державного університету економіки і технологій
про перевірку кваліфікаційної роботи на прояви академічного плагіату
та розміщення в Репозитарії ДУЕТ

Я, Рева Валерія Сергіївна, підтримую політику Державного університету економіки і технологій з академічної доброчесності і відкритого доступу. Стверджую, що кваліфікаційна магістерська (бакалаврська) робота (назва роботи повністю) виконана самостійно та не містить академічного плагіату. Я не надавав(ла) і не одержував(ла) недозволену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають покликання на відповідне джерело.

Із чинним Положенням про запобігання та виявлення академічного плагіату в роботах здобувачів вищої освіти Державного університету економіки і технологій ознайомлений(а). Чітко усвідомлюю, що в разі виявлення у кваліфікаційній роботі порушення норм академічної доброчесності робота не допускається до захисту або оцінюється незадовільно.

Також я поінформований(на), що відповідно до пункту 5.8 «Положення про Репозитарій (електронну базу даних) Державного університету економіки і технологій» згадана робота буде розміщена в Електронному архіві Університету (Репозитарії ДУЕТ) та ознайомлений(на) з умовами такого розміщення.

17.06.2025 р.


_____ В.РЕВА

Декларація
про дотримання академічної доброчесності
під час написання курсової/кваліфікаційної роботи
здобувачем вищої освіти
Державного університету економіки і технологій

Я, Рева Валерія Сергіївна, здобувач Шск курсу, групи ХТ-22 ск Державного університету економіки і технологій розумію і підтримую політику закладу з академічної доброчесності. Я не надавала і не одержувала заборонену допомогу під час підготовки цієї роботи. Використання ідей, результатів і текст в інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

16.06.2025



В. РЕВА