

Bohdan Karabon

**Woski naturalne, surowy wosk
montanowy i jego przerób**

Oficina Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej
Wrocław 2006

Recenzenci
Jan Bandrowski
Władysław Kamiński

Projekt okładki
Zofia i Dariusz Godlewscy

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2005

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

ISBN

Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 000/2005.

Spis treści

1. Przedmowa.....	5
2. Wstęp.....	7
3. Zastosowanie wosków w przeszłości.....	9
4. Woski naturalne i ich skład chemiczny.....	13
5. Bituminy a surowy wosk montanowy.....	17
6. Prامateria bituminów kopalnych paliw stałych.....	21
6.1. Tłuszcze roślinne.....	23
6.2. Woski roślinne.....	25
6.3. Żywice roślinne.....	30
7. Przemiany tłuszczów, wosków i żywicy w stadiach tworzenia się torfu i węgla brunatnego... ..	37
8. Torf jako surowiec do otrzymywania wosku.....	45
9. Technologie otrzymywania surowego wosku montanowego.....	47
9.1. Periodyczna ekstrakcja węgla brunatnego w ekstraktorach Heimanna.....	49
9.2. Ciągła ekstrakcja węgla brunatnego w ekstraktorach Griesa.....	53
9.3. Połączenie procesu ekstrakcji węgla brunatnych z częściowym odżywiczeniem bituminów.....	55
10. Metody rafinacji surowego wosku montanowego.....	67
10.1. Odżywiczenie surowego wosku montanowego.....	67
10.2. Rafinacja metodą destylacyjną.....	73
10.3. Rafinacja kwasem azotowym i siarkowym.....	76
10.4. Rafinacja kwasem chromowym lub dichromianami.....	77
10.5. Rafinacja kwasem azotowym i dichromianem sodu.....	78
10.6. Inne metody rafinacji wosku montanowego.....	78
11. Półsyntetyczne woski montanowe.....	81
12. Ważniejsze kierunki zastosowania wosków naturalnych, wosku surowego i półsyntetycznych wosków montanowych.....	83
13. Możliwości wykorzystania żywicy montanowej.....	99
14. Metody analizy wosków.....	101
15. Stan woskowy.....	109
Piśmiennictwo cytowane.....	117

1. Przedmowa

Zainteresowanie różnymi produktami, nie tylko chemicznymi, nie jest zazwyczaj stałe i w różnych okresach ulega zmianom. W zależności od zapotrzebowania stają się nieraz konieczne wzmożenie bądź ograniczenie, a w razie możliwości całkowitego zastąpienia danego produktu innym, tańszym – zaniechanie jego wytwarzania. Ciągłość produkcji wosków naturalnych została zachowana od starożytności po dziś, ale występuje np. ograniczanie produkcji niektórych naturalnych wosków roślinnych, jak np. wosku retamo, związane z częściowym zagospodarowywaniem na cele rolnicze terenów stepowych, na których uprzednio rosła roślinność służąca do otrzymywania wosków. Z czasem, gdy ilość naturalnych wosków zwierzęcych i roślinnych nie mogła pokryć zapotrzebowania przemysłu, na początku XX w. przystąpiono do produkcji surowego wosku montanowego, uzyskiwanego w procesie zachowawczej ekstrakcji bitumicznych węgli brunatnych.

Wskutek pojawienia się na rynku syntetycznych wosków polietylenowych i różnych kompozycji woskowych produkcja surowego wosku montanowego została częściowo ograniczona. Obecnie jego światowa produkcja wynosi 25 000 t/rok [1]. Nadal jednak woski montanowe oraz inne woski naturalne są ważnym surowcem wykorzystywanym w wielu gałęziach przemysłu. Od 2001 r. do początku 2006 r. ukazało się zaledwie kilka publikacji na temat wosków naturalnych, natomiast w Urzędzie Patentowym USA (www.uspto.gov) zarejestrowano ponad 1500 patentów dotyczących możliwości zastosowania wosków montanowych w różnych gałęziach przemysłu.

Specyficzne właściwości wosków – naturalnych, zwierzęcych i roślinnych – od dawna wykorzystywano w malarstwie portretów nagrobnych i ikon, do precyzyjnych odlewów z brązu, konserwacji parkietów czy produkcji świec woskowych. Z czasem, gdy woski znalazły powszechne zastosowanie jako środki czyszczące, konserwujące i polerujące oraz jako środki pomocnicze w różnych gałęziach przemysłu (kosmetycznym i farmaceutycznym, tworzyw sztucznych, gumowym, papierniczym, farb i lakierów, materiałów budowlanych i in.), ich niedobory zaczęto uzupełniać surowym woskiem montanowym i uzyskiwanymi z niego półsyntetycznymi woskami montanowymi. Surowy wosk montanowy jest naturalnym, kopalnym woskiem roślinnym, który powstał w procesach tworzenia się wę-

gła brunatnego w wyniku przemian tłuszczów, żywic i wosków zawartych w roślinach. Woski, jako najbardziej odporne, pozostały w węglu w niewiele zmienionej postaci.

W pracy przedstawiono podstawowe właściwości pierwotnych bituminotwórczych składników surowego wosku montanowego oraz ich przemiany w procesach tworzenia się torfu i węgla brunatnego. Omówiono technologie ekstrakcji węgla, metody odżywiania ekstraktów oraz procesy rafinacji i modyfikacji (estryfikacja, częściowe zmydlenie, zastosowanie emulgatorów oraz innych substancji) prowadzące do otrzymania jasnych, półsyntetycznych wosków z surowego wosku montanowego. W zależności od warunków, w jakich przebiegają te procesy, otrzymane woski charakteryzują się różnymi właściwościami i znajdują bardzo różnorodne zastosowanie.

Omówiono właściwości oraz podstawowe możliwości zastosowania surowego wosku montanowego oraz wybranych przedstawicieli poszczególnych grup wosków półsyntetycznych (kwasowych, estrowych, estrowych zawierających emulgatory, estrowych częściowo zmydlonych, a także wosków montanowych miękkich). Dużo uwagi poświęcono zastosowaniu mieszaniny surowego wosku montanowego i parafiny do uszlachetniania materiałów budowlanych. Przedstawiono metody rozdziału wosków na grupy związków oraz stosowane metody ich jakościowej i ilościowej analizy. Scharakteryzowano właściwości fizykochemiczne wosków i podano oparte na nich definicje stanu woskowego. Omówiono także skład chemiczny żywicy montanowej, stanowiącej uboczny produkt przerobu surowego wosku montanowego oraz możliwości jej zastosowania. Szczególną uwagę zwrócono na historyczny rozwój technologii otrzymywania i przerobu surowego wosku montanowego, a także na rozwój metod chemicznych i fizykochemicznych stosowanych w analizie wosków.

Książka jest adresowana do osób zajmujących się woskami naturalnymi, chemią i technologią węgla brunatnego, a zwłaszcza ekstrakcyjnymi metodami otrzymywania surowego wosku montanowego, metodami jego przerobu oraz analizą i zastosowaniem surowego i półsyntetycznych wosków montanowych. Skład chemiczny i zachodzące przemiany roślinnych tłuszczów, wosków i żywic w procesach tworzenia się torfu i węgla brunatnego mogą również zainteresować geochemików.

Tematyka związana z woskami naturalnymi jest na tyle obszerna, że przedstawienie nawet podstawowej wiedzy w jednym opracowaniu staje się niemożliwe. Książka może jedynie przybliżyć czytelnikowi obszerną dziedzinę chemii i technologii przerobu wosków roślinnych, w tym także surowego i półsyntetycznych wosków montanowych.

2. Wstęp

Początkowo pojęciem „wosk” określano jedynie wosk pszczeli, ale z biegiem lat woskami zaczęto nazywać grupę substancji o składzie chemicznym, a ostatnio również o właściwościach fizykochemicznych podobnych do właściwości wosku pszczelego. Ze względu na pochodzenie woski można podzielić na:

- woski naturalne pochodzenia roślinnego, zwierzęcego i woski kopalne (otrzymywane metodami ekstrakcyjnymi z torfu, a w skali przemysłowej z bitumicznego węgla brunatnego jako surowy wosk montanowy);
- woski półsyntetyczne uzyskiwane w procesach rafinacji i dalszej chemicznej modyfikacji wosków naturalnych, przede wszystkim surowego wosku montanowego (różne gatunki półsyntetycznych wosków montanowych);
- woski syntetyczne, do których zalicza się woski polietylenowe.

Woski naturalne występujące w świecie roślinnym i zwierzęcym w przeciwieństwie do tłuszczów gromadzą się na powierzchni ustrojów, w roślinach na liściach, owocach i łodygach, a u zwierząt na powierzchni skóry. Powłoka woskowa roślin zapobiega wyparowaniu wody z komórek oraz chroni liście i owoce przed procesami gnilnymi i atakami owadów. Woski nadają sierści ssaków i piórom ptaków miękkość i chronią je przed zwilżaniem wodą. Surowy wosk montanowy należy do grupy naturalnych wosków roślinnych, gdyż jego pramaterią były znajdujące się w roślinach woski, tłuszcze i żywice. Poddając zachowawczej ekstrakcji wybrane węgle brunatne, charakteryzujące się dużą wydajnością ekstraktu bogatego w składniki woskowe, uzyskuje się surowy wosk montanowy. Stanowi on cenny produkt oraz surowiec do dalszego przerobu na jasne półsyntetyczne woski montanowe o właściwościach dobranych do ich późniejszego zastosowania [2].

Woski naturalne są produktami od dawna wykorzystywanymi w wielu gałęziach przemysłu. Formowalność wosków po podgrzaniu, zdolność do dawania połysku, palność, hydrofobowość, wiązanie barwników oraz odporność na działanie czynników atmosferycznych i mikroorganizmów umożliwiły ich wielostronne zastosowanie zarówno w odległej przeszłości, jak i obecnie. Poza znanym od wieków woskiem pszczelim zainteresowano się najpierw innymi woskami naturalnymi, głównie roślin-

nymi, a w nowszych czasach półsyntetycznymi woskami montanowymi i woskami syntetycznymi.

Dotychczas poznano około 250 naturalnych wosków; 2/3 z nich stanowią woski roślinne, a znaczenie techniczne ma zaledwie 20, z czego tylko małą część otrzymuje się jako produkt uboczny niektórych procesów technologicznych. Z tej licznej grupy wosków naturalnych omówiono zaledwie kilku najbardziej znanych jej przedstawicieli. Główną tematykę stanowi chemia i technologia przerobu surowego wosku montanowego do cennych jasnych półsyntetycznych wosków montanowych. Zwrócono również uwagę na rolę, jaką odegrały woski w dalszej i bliższej przeszłości.

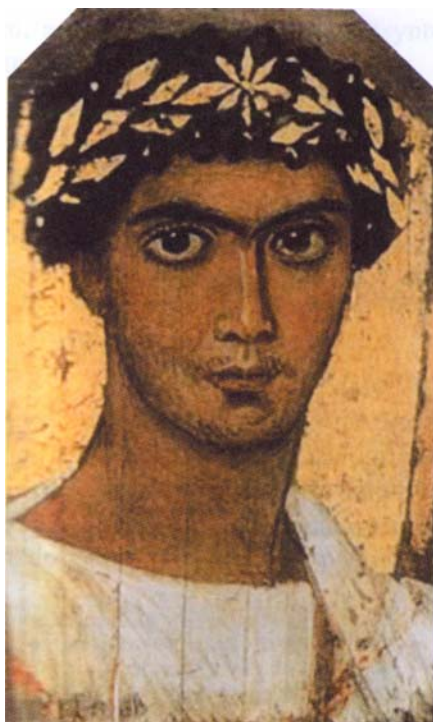
3. Zastosowanie wosków w przeszłości

Wśród wosków naturalnych szczególną pozycję zajmuje воск pszczeli, który znany był już w starożytności. Dzięki zdolności do formowania i wytapiania воск ten był stosowany w Mezopotamii, Egipcie i Grecji do odlewu posągów z brązu. Również w średniowieczu, a także i obecnie metodą „traconego modelu woskowego” wykonuje się takie precyzyjne odlewy. W katedrze w Augsburgu znajduje się płyta nagrobkowa biskupa Wolfharda von Roth, pochodząca z 1302 r., na której umieszczony jest napis o jej wykonawcach. W tłumaczeniu napis ten brzmi „Otto mnie uformował z wosku, a Konrad odlał w brązie” (rys. 1) [3].

Od przeszło dwu i pół tysiąca lat zdolność wiązania barwników i odporność wosków na działania czynników zewnętrznych była wykorzystywana w malarstwie. Technika malarską enkaustyczną (wosk stanowił spoiwo, a farby nakładano na gorąco) lub temperą woskową, malowano w starożytności portrety nagrobne, a w średniowieczu ikony. Egipskie portrety fajumskie z I-IV w. malowane techniką enkaustyczną na deszczułkach lub płótnie do dziś zadziwiają trwałością, dobrze oddając rysy zmarłego. Poszczególne eksponaty tych portretów znajdują się w Luwrze, Muzeum im. Puszkina w Moskwie, zbiorach w Berlinie, a jeden portret fajumski jest w posiadaniu Muzeum Narodowego w Warszawie. Na rysunku 2 pokazano portret chłopca w złotym wianku, malowidło enkaustyczne na drewnie z II w. [4].



Rys. 1. Płyta nagrobkowa
bp. Wolfharda von Roth z 1302 r.



Rys. 2. Portret chłopca namalowany techniką enkaustyczną w II w.



Rys. 3. Popiersie Flory wykonane z wosku w XVI w.

Łatwość przyjmowania pigmentów, formowalność wosku po odpowiednim ich podgrzaniu i jego trwałość już dość dawno wykorzystano do wykonywania figur woskowych. Znanym dziełem sztuki jest woskowe popiersie Flory (rys. 3), wykonane we Florencji w XVI w. Pierwotnie sądzono, że wykonał je sam Leonardo da Vinci, ale według nowszych badań jest ono dziełem jego ucznia i współpracownika G. F. Rusti-cisa [3]. Popiersie Flory znajduje się w muzeum w Berlinie.

Poza gabinetem figur woskowych Madame Tussaud istnieje na świecie kilka podobnych, równie słynnych jak ten w Londynie. W Polsce gabinet figur woskowych powstał niedawno w Międzyzdrojach. Na rysunku 4. pokazano jedną z wielu figur znajdujących się w tym gabinecie.

Już w XVII w. wosk wprasowywano w parkiety w zamkach francuskich w celu ich konserwacji. Aż do XVIII w. był on stosowany do produkcji świec, które w znacznych ilościach zużywano w kościołach i na dworach książęcych. W pospolitym użyciu do oświetlania stosowano łój, palący się kopącym płomieniem. Jako środek oświetleniowy został on wyparty, gdy do produkcji świec zaczęto stosować o wiele tańszą parafinę pochodzącą z przerobu ropy naftowej [5].

Ilość wosku pszczelego łącznie z woskami otrzymywanymi z roślin o stosunkowo dużej ich zawartości (liście palmy Carnauba w Brazylii, pustynne rośliny wilczomleczne w Meksyku i in.), stała się niewystarczająca. Ten niedobór, przy coraz to nowych kierunkach użytkowania wosków, spowodował że pod koniec XIX w. zaczęto interesować się ekstraktami bitumicznego węgla brunatnego jako źródłem substancji woskowych.



Rys. 4. Figura woskowa przedstawiająca Kleopatrę (fot. aut.)

Ze względu na dostępność węgla, w których ekstraktach przeważały składniki woskowe, głównym producentem surowego wosku montanowego i jego przetwórcą stały się Niemcy. W pierwszych dwóch dekadach XX w. w pobliżu złóż bitumicznego węgla brunatnego powstawały małe zakłady ekstrakcji o produkcji 500–2000 ton surowego wosku montanowego na rok. Wielkoprzemysłowy zakład zbudowano w 1922 r. w Amsdorf k. Röblingen. Zakład ten był stopniowo unowocześniany i w latach siedemdziesiątych XX w. produkował 35 000 t surowego wosku montanowego rocznie, co stanowiło ok. 80% produkcji światowej. Około 60% tych produktów poddawano rafinacji i dalszej modyfikacji. W latach 1950–1980 zapotrzebowanie na woski montanowe było największe.

Zmiany w technologii ekstrakcji, wprowadzenie stosunkowo zachowawczych metod rafinacji oraz dalsze modyfikacje rafinatu doprowadziły do wielkoprzemysłowej produkcji jasnych półsyntetycznych wosków montanowych. Woski montanowe w XX w. znalazły zastosowanie w wielu nowych gałęziach przemysłu (elektrotechnicznym, tworzyw sztucznych, gumowym, lakierniczym, tekstylnym, farmaceutycznym, środków czyszczących i konserwujących, kosmetyce i in.) i w pełni pokryły istniejące uprzednio niedobory substancji woskowych.

4. Woski naturalne i ich skład chemiczny

Wosk pszczeli jest wydzielany przez gruczoły odwłokowe pszczół robotnic. Do dzisiaj nie stracił on znaczenia jako jeden z najszlachetniejszych wosków naturalnych o dużym zastosowaniu praktycznym. Do innych najbardziej znanych i masowo produkowanych wosków naturalnych należą: surowy wosk montanowy oraz wosk roślinny karnauba. Otrzymywanie, skład chemiczny i metody przerobu surowego wosku montanowego omówiono w kolejnych rozdziałach książki. Wosk karnauba jest otrzymywany z brazylijskiej palmy *Copernicia cerifera mart.* Z każdego liścia tej palmy można otrzymać do 8 g wosku. Pierwsze wzmianki o tym najcenniejszym wosku roślinnym pochodzą z 1648 r., jednak znaczenie użytkowe uzyskał znacznie później, głównie dzięki swej twardości, zdolności dawania dobrego połysku i jako składnik utwardzający kompozycje woskowe. Do cennych wosków roślinnych, otrzymywanych podobnie jak wosk karnauba w większej skali przemysłowej, należy wosk kandelilla (*candela* hiszp. świeca), otrzymywany z roślin wilczomlecznych zawierających 3–5% wosków, takich jak *Euphorbia cerifera*, *Euphorbia antisiphelítica* czy też *Pedilantus paronis* bądź *Pedilantus aphyllus*, rosnących dziko na terenach pustynnych. Jedynym producentem tego wosku jest Meksyk (północne, gorące i suche półpustynne tereny położone na wysokości 900–1800 m n.p.m.).

Przemysłową produkcję wosku kandelilla rozpoczęto w 1913 r. W 1974 r. wynosiła ona 3000 t, z czego do Stanów Zjednoczonych wyeksportowano 1200 t [6]. Wosk kandelilla, jako substancja nietrująca, znalazł zastosowanie w przemyśle spożywczym i kosmetycznym (guma do żucia, opakowania artykułów spożywczych, pomadki do ust), a także w dużym stopniu był wykorzystywany do produkcji świec i kalki maszynowej.

Znaczenie regionalne ma wosk retamo, otrzymywany w zachodniej części Argentyny z gałęzi dziko rosnących w buszu roślin, a także drzew *Bulnesia retama* z rodziny *Zygophyllaceen*, zawierających 2–3% wosku [7]. W 1977 r. produkcja tego wosku wynosiła 420–480 t, z czego połowa była przeznaczona na rynek argentyński. Stosuje

się go do past do obuwia i podłóg, politory do mebli i samochodów, a także do otrzymywania kalki maszynowej.

Pracochłonny sposób otrzymywania wosków retamo i kandelilla (żniwa na dość rozległych terenach, wygotowywanie roślin z wodą zawierającą małe ilości H_2SO_4 z ewentualnym dodatkiem środków wybielających, np. H_2O_2 bądź dalsza, jak przy wosku kandelilla, jego rafinacja stężonym H_2SO_4) oraz postępujące zagospodarowywanie dziewiczych terenów, na których występuje roślinność bogata w woski są przyczyną zmniejszania produkcji [2, s. 57]. Według Encyklopedii Ullmanna [1, s. 141–158] ich światowa produkcja wynosi:

- surowy wosk montanowy – 25 000 t/rok, (Niemcy – 19 000 t/rok, USA – 2500 t/rok, Ukraina – 1500 t/rok, Chiny – 1000 t/rok);

- wosk karnauba – 15 000 t/rok;

- wosk kandelilla – 3000 t/rok.

Ze względów ekonomicznych rośliny o stosunkowo małej zawartości wosków nie są wykorzystywane do ich wydzielania. Powłoka woskowa znajdująca się na skórce jabłka stanowi 1,0–1,5% jego suchej masy. Z niektórych surowców roślinnych, takich jak trzcina cukrowa, a w naszym klimacie len, konopie oraz kukurydza woski mogą być wydobywane jako uboczne produkty ich przerobu.

Poza woskiem pszczelim do bardziej znanych wosków pochodzenia zwierzęcego zalicza się lanolinę, niesłusznie nazywaną niekiedy tłuszczem z wełny (nie jest ona glicerydem, lecz zawiera typowe estry woskowe), otrzymywaną w procesie oczyszczania surowej wełny owczej. Lanolina znalazła zastosowanie przede wszystkim w kosmetyce, przemyśle farmaceutycznym i przemyśle środków piorących. Do wosków pochodzenia zwierzęcego należy również olbrot, otrzymywany przez chłodzenie oleju wielorybiego oraz wosk chiński, będący wydzieliną mszyc *Coccus cerifesus* żyjących przeważnie na jesionie *Fraxinus chinensis* [2, s. 56]. Woski te są głównie stosowane w przemyśle farmaceutycznym i kosmetycznym.

Początkowo przynależność do grupy wosków wiązano ze składem chemicznym. Wosk pszczeli oraz inne woski naturalne składają się przede wszystkim z estrów wyższych monokarboksylowych kwasów tłuszczowych, zwanych kwasami woskowymi, z wyższymi pierwszorzędowymi alkoholami. Estrowy charakter wosku pszczelego został stwierdzony po raz pierwszy w laboratorium Liebiga w Giessen. Nawiązując do czasów, gdy praktycznie znano jedynie wosk pszczeli, użytkownicy substancji o podobnych możliwościach zastosowania zaczęli je nazywać woskami. Zaletą takiej chemicznej definicji wosków jest jej jednoznaczność. Wadą jest to, że obejmuje ona tylko część substancji o zbliżonych właściwościach fizykochemicznych. Definicję stanu woskowego opartą na mechanicznych i fizycznych cechach substancji omówiono w rozdziale 14.

Kwasy woskowe są głównie kwasami alkanokarboksylowymi o normalnej budowie łańcucha węglowego. Zawierają one parzystą liczbę atomów węgla w cząsteczce – od 20 do 34. Alkohole woskowe to przede wszystkim alkohole szeregu

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ o podobnej długości łańcucha węglowego. Skład chemiczny wosków naturalnych jest skomplikowany. Są one mieszaniną wielu estrów tych alkoholi z kwasami woskowymi, a ponadto zawierają różne ilości wolnych kwasów i wolnych alkoholi oraz wyższe nasycone węglowodory. Węglowodory te charakteryzują się głównie nieparzystą liczbą atomów węgla w cząsteczce – od 21 do 35. Woski naturalne zawierają również małe ilości hydroksykwasów występujących w postaci estrów lub laktonów, a także ketony.

Podstawowe składniki wydzielone z różnych wosków naturalnych (kwasy woskowe, alkohole woskowe i węglowodory) różnią się między sobą rozkładem długości łańcuchów węglowych zawartych w nich związków. W woskach naturalnych także maksimum zawartości danego związku (z wydzielonej grupy związków) może być inne; w wosku karnauba maksymalną zawartość wykazuje np. kwas woskowy C_{24} (23,8%), a w surowym wosku montanowym kwasy $\text{C}_{28}-\text{C}_{30}$ (po około 19,4%) [7]. Analiza części woskowej surowego wosku montanowego z Aleksandryjska (Ukraina) [9, 2, s. 221] wykazała obecność normalnych kwasów od C_{18} do C_{32} z parzystą liczbą atomów węgla, z największym udziałem kwasów C_{24} , C_{26} , C_{28} , C_{30} .

Analiza jakościowa i ilościowa wosków, stanowiących skomplikowaną mieszaninę wysokocząsteczkowych związków, natrafiała na wiele trudności, zwłaszcza gdy dysponowano tylko klasycznymi metodami analizy. Trudność w podaniu właściwego wzoru i składu elementarnego pochodziła stąd, że różnica w wynikach analizy elementarnej i oznaczeniach masy cząsteczkowej, którą mogła spowodować obecność jednej grupy CH_2 w kwasach woskowych, alkoholach woskowych czy też wyższych węglowodorach, leżała wówczas granicach błędu doświadczenia. Dopiero, gdy w drugiej połowie XX w. do badań wosków wprowadzono metody analizy instrumentalnej (głównie chromatografii), nastąpił znaczny postęp w określaniu ich składu jakościowego i ilościowego. Stosowane metody analizy i uzyskane wyniki składu naturalnych i półsyntetycznych wosków montanowych przedstawiono w kolejnych rozdziałach książki.

5. Bituminy a surowy wosk montanowy

Surowy wosk montanowy jest otrzymywany w procesie ekstrakcji bitumicznego węgla brunatnego bogatego w składniki woskowe. Wydajność i skład ekstraktu kopalnych paliw stałych w znacznym stopniu zależą nie tylko od ich stopnia uwęglenia, ale także od zastosowanego rozpuszczalnika i warunków ekstrakcji. Ekstrakcję surowego wosku montanowego prowadzi się pod normalnym ciśnieniem za pomocą niskowrzących, obojętnych rozpuszczalników organicznych. Otrzymywane w ten sposób ekstrakty z węgla brunatnego (również z torfu i węgla kamiennych) w chemii kopalnych paliw stałych nazwano bituminami. Pojęcie bituminów (bitumów, bitumenów) jest bardzo szerokie i trudne do jednoznacznego zdefiniowania. Według genetycznej klasyfikacji kopalin pochodzenia organicznego za bitumy (bituminy) uważa się pewną szczególną grupę produktów naturalnych o różnej konsystencji, powstałą ze szczątków organicznych w wyniku długotrwałych procesów geologicznych [10–12]. Do bituminów naftowych zalicza się gaz ziemny, ropę naftową, ozokeryt, asfalty naturalne, organiczną część łupków bitumicznych, gdyż stanowią one produkty przemian wspólnej substancji macierzystej, powstałej w warunkach długotrwałych procesów geologicznych różniących się temperaturą, ciśnieniem, katalitycznym oddziaływaniem złoża. Charakterystyczną cechą bituminów naftowych jest skład chemiczny, w którym dominują węglowodory, nie ma natomiast ligniny, celulozy i powstałych w wyniku ich przemian takich składników kopalnych paliw stałych, jak kwasy huminowe czy huminy. Z wyjątkiem pirobituminów bituminy naftowe są rozpuszczalne w CS_2 , a stałe bituminy ogrzewane mięknią i topią się bez rozkładu. W technice bituminami nazywa się również produkty o podobnych właściwościach otrzymywane w procesach termicznej przeróbki bituminów naturalnych oraz kopalnych paliw stałych. Dzięki odpowiednim właściwościom plastycznym, wiążącym i dielektrycznym znajdują one powszechne zastosowanie w budownictwie drogowym oraz jako smary, powłoki ochronne i materiały izolacyjne.

Pierwsze monografie o węglach bitumicznych napisał w 1674 r. lekarz z Altenburga, Matthias Zacharias Pillingen. Około 1800 r. w czasopiśmie mineralogicznych wprowadzono dla węgla o bardzo dużej zawartości bituminów ($B^d \sim 70\%$) nazwę piropisyty. Dopiero w połowie XIX w. rozpoczęło się przemysłowe wykorzystywanie węgla bitumicznych, najpierw przez ich wytlewanie, w wyniku którego jako główny

produkt otrzymywano parafinę i oleje mineralne. O tym, że do tego celu nadawały się wyjątkowo bogate w bituminy węgle brunatne z okolic Meissenfels i Zeitz (na południu od Lipska) wspomina w 1880 r. w swej pracy doktorskiej E. Riebeck [13].

Aby ograniczyć rozkład i straty związane z procesem wytłewania, w 1878 r. L. Ramdohr przeprowadził próby bezpośredniego odzysku bituminów z węgla przez ich oddestylowanie z parą wodną. Uzyskano mieszaninę smoły i stałego produktu, który, mimo zewnętrznego podobieństwa, nie był, jak sądzono, poszukiwaną parafiną lecz nową, nieznaną wówczas substancją. W badaniach nad piropisytem E. Riebeck wykazał, że znaczna część tej substancji jest rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych i może być wydzielona jako stały produkt jasnej barwy, o wiele twardszy niż parafina, w skład którego wchodziły stałe kwasy tłuszczowe.

Metodę ekstrakcji węgla brunatnego mieszaniną benzyny i alkoholu opatentował w 1890 r. E. Meyer, lecz dopiero E. v. Boyen w 1897 r., wskazał właściwą drogę do urzeczywistnienia tego procesu w skali przemysłowej i uzyskany produkt nazwał po raz pierwszy woskiem montanowym. W podstawowym dla tej gałęzi przemysłu opracowaniu patentowym opisał również podstawy procesu rafinacji surowego wosku montanowego do jasnych produktów [14].

Zagadnieniom wydajności i składu ekstraktów węglowych otrzymywanych z zastosowaniem różnych rozpuszczalników i ich podziału na grupy poświęcono w chemii węgla wiele prac badawczych. Omówienie ich, wraz z licznie cytowaną literaturą, można znaleźć w wielu artykułach oraz krajowych i zagranicznych opracowaniach zbiorczych [2, 8, 15–18]. W zależności od zdolności rozpuszczania zarówno rozpuszczalniki, jak i rodzaje ekstrakcji węgla były przedmiotem wielu klasyfikacji [2, 17, 19]. Na tej podstawie można dokonać następującego podziału:

- Rozpuszczalniki niespecyficzne, charakteryzujące się niską temperaturą wrzenia oraz małą zdolnością rozpuszczania (np. etanol, aceton, chloroform, benzen, toluen, cykloheksan). Ekstrahują one bituminy, które w postaci prawie niezmienionej przeszły do roztworu. W podziale rodzajów ekstrakcji węgla zastosowanie tych rozpuszczalników nosi nazwę ekstrakcji nietypowej.

- Rozpuszczalniki specyficzne, zwane efektywnymi, o średnich temperaturach wrzenia (pirydyna i jej pochodne, fenole i kwasy organiczne, aminy alifatyczne i cykliczne). Uzyskane ekstrakty mają budowę koloidalną. Stwierdzono, że rozpuszczalniki te oddziałują chemicznie ze składnikami ekstrahowanego węgla. Wydajność ekstraktu jest znacznie większa. Ekstrakcja za pomocą takich rozpuszczalników nazywa się ekstrakcją typową.

- Rozpuszczalniki mocne o wysokiej temperaturze wrzenia (np. antracen, fenantren, destylat pakowy), powodujące peptyzację węgla. Ekstrakcję tymi rozpuszczalnikami określa się nazwą ekstrakcji dezintegracyjnej. Otrzymuje się produkty o właściwościach podobnych do właściwości paku węglowego z bardzo dużą wydajnością.

- Rozpuszczalniki wodorodonorowe o wysokiej temperaturze wrzenia (tetralina, uwodorniony olej antracenowy, oleje z uwodornienia smół i paku węglowego). Stosując

takie rozpuszczalniki w temperaturze bliskiej temperaturze rozkładu węgla, uzyskuje się najwyższy stopień jego konwersji. Ekstrakcja ta nosi nazwę chemicznej ekstrakcji dezintegracyjnej i wiąże się przede wszystkim z różnymi metodami upłynniania węgla.

Ekstrakcja różnymi niskowrzącymi rozpuszczalnikami w warunkach nadkrytycznych, zwana ekstrakcją gazową, umożliwia wydzielenie z węgla (np. toluenem w temperaturze 350–450 °C pod ciśnieniem do 25 MPa) trudno lotnych substancji ciekłych, polimeryzujących w wyższej temperaturze.

Ilość i skład uzyskiwanego ekstraktu zależą również od warunków procesu ekstrakcji (głównie temperatury i ciśnienia), a także sposobu przygotowania węgla. Pod tym względem dokonano podziału analitycznego bituminów z węgla brunatnego na:

- Bituminy A otrzymywane z ekstrakcji węgla pod normalnym ciśnieniem za pomocą niskowrzących i obojętnych dla substancji węglowej rozpuszczalników organicznych (takich jak np. benzen toluen, benzyna, mieszanina benzenu z etanolem i innymi alkoholami).

- Bituminy B stanowiące ekstrakt ciśnieniowy, który dodatkowo można uzyskać za pomocą ekstrakcji w temperaturze 240–260 °C benzenem w obecności wody pod ciśnieniem 5–6 MPa.

- Bituminy C otrzymywane z ekstrakcji po uprzednim działaniu na węgiel brunatny kwasami mineralnymi.

- Pseudobituminy uzyskiwane z ekstrakcji węgla pod ciśnieniem wodoru bądź rozpuszczalnikami wodorodonorowymi.

Pierwotny charakter ekstrahowanych składników jest przede wszystkim zachowany w bituminach A i to pod warunkiem, że w ekstrakcji używa się niskowrzących rozpuszczalników, chemicznie obojętnych wobec ekstrahowanego węgla. Bituminy A bogate w składniki woskowe nazywa się surowym woskiem montanowym, ekstrakty bogate w składniki żywiczne zaś – żywicą ziemną. W ekstrakcyjnym niemieckim węglu brunatnym, zawierającym 12–14% surowego wosku montanowego, zawartość bituminów B (polimerobituminów) stanowi ok. 8%. Tak wyekstrahowany węgiel zawiera jeszcze 2–3% bituminów reszkowych, dostępnych po rozpuszczeniu kwasów huminowych w alkaliach. Pod działaniem kwasu solnego na węgiel brunatny następuje głównie rozkład nierozpuszczalnych w rozpuszczalnikach soli kwasów woskowych i żywicznych do rozpuszczalnych wolnych kwasów, co powoduje zwiększenie wydajności ekstraktu (bituminów C).

Ekstrakcja węgla rozpuszczalnikami wodorodonorowymi bądź wodorem pod ciśnieniem prowadzi do ich depolimeryzacji i wydajność ekstraktu jest bardzo duża. Ekstrakcja tego typu wiąże się głównie z upłynnianiem węgla.

Stałe paliwa humusowe powstały z przemian obumarłych roślin w kolejnych stadiach procesu ich uwęglania. Znaczne różnice w ich budowie i składzie zależą od wyjściowego materiału roślinnego oraz zróżnicowanych warunków ich powstawania. Wyjaśnianiem skomplikowanych zjawisk związanych z genezą i przemianami składników roślinnych, które zachodzą w procesach powstawania paliw stałych, zajmuje

się geologia, petrografia, paleobotanika i geochemia. Tłuszcze, woski i żywice występujące w roślinach w stosunkowo małych ilościach stanowiły pramaterię, z której po procesach przemian utworzyły się bituminy paliw humusowych. Tym zagadnieniom, a zwłaszcza chemii oraz technologiom otrzymywania surowego wosku montanowego i metodom jego przerobu do półsyntetycznych wosków montanowych poświęcono kolejne rozdziały książki.

6. Prامateria bituminów kopalnych paliw stałych

W zależności od warunków rozkładu rośliny lądowe i błotne mogą ulegać następującym procesom: [20, 21]

- próchnieniu; pełny dostęp tlenu, produktem są głównie substancje lotne,
- butwieniu; niepełny dostęp tlenu, produktem jest humus,
- utorfieniu; początkowy dostęp tlenu, a następnie bez dostępu tlenu, produktem końcowym jest torf,
- gniciu; bez dostępu powietrza, środowisko wody bezodpływowej, produktem jest sapropel.

Obumarłe rośliny, gdy nie są pozbawione dostępu powietrza przez warstwę wody lub nagromadzonego osadu, próchnieją pod wpływem grzybów i bakterii. Przekształcają się w substancje, z których powstały, a przede wszystkim w CO₂ i H₂O. Przemiany zachodzące podczas butwienia, a zwłaszcza podczas utorfienia, stanowią początek procesu uwęglania. Proces ten składa się z fazy biochemicznej i geochemicznej. Biochemiczna faza uwęglania obejmuje butwienie, utorfienie, a także saprofikację, czyli tworzenie się szlamów gnilnych w wodach stojących w warunkach całkowitego braku dostępu tlenu. O ile w tworzeniu się humusu substancjami wyjściowymi są głównie węglowodany, o tyle wyjściowymi substancjami sapropelu są przede wszystkim tłuszcze i proteiny. W procesie utorfienia następuje wzbogacenie materiału wyjściowego w pierwiastek C, a podczas saprofikacji powstają związki stałe bogate zarówno w wodór, jak i w tlen [20 s. 473].

Przemiany resztek roślinnych w humusowe paliwa stałe (humolity) dzieli się na następujące po sobie stadia:

- stadium tworzenia się torfu,
- stadium diagenety – przemiany torfu w węgle brunatne miękkie,
- stadium metamorfizmu – przejście węgla brunatnych w węgle kamienne i antracyty (także węgle brunatne twarde).

Substancje roślinne składają się średnio z około 70% celulozy (zawierającej nie więcej niż 45% pierwiastka C), 25% ligniny (zawierającej ponad 60% pierwiastka C)

i 5–10% białka [20, s. 475]. Skład ich ulega wahaniom; stosunek celulozy do ligniny w drzewach iglastych wynosi np. 2:1, a w igłach 1:1,4.

Wszystkie składniki organizmów roślinnych, w tym także występujące w małej i zmiennej ilości żywice, tłuszcze i woski, biorą udział w procesie uwęglania. Azot i siarka obecne w węglach pochodzą przede wszystkim z przemian, jakim uległo białko roślinne. Ze składników lipidowych roślin tworzą się bituminy kopalnych paliw stałych.

Podstawowe składniki roślin od ery paleozoicznej do dzisiaj pozostały takie same i z tego względu pochodzenie roślinności z poszczególnych epok geologicznych ma podrzędne znaczenie w procesie jej uwęglania. Istnieją węgle pochodzące z górnego karbonu oraz z eocenu nie wykazujące większych różnic w składzie chemicznym, mimo że materiałem wyjściowym była roślinność z różnych okresów geologicznych. Na różnice w składzie węgla młodych ma wpływ zróżnicowany przebieg ich rozkładu w stadium utorfienia, w którym np. mogą powstać torfy bogate w żywice lub torfy bogate w elementy drzewne (drewno i korę) [22]. Znaczne różnice między węglem brunatnym, kamiennym i antracytem są spowodowane przebiegiem procesu ich uwęglania. Względna jednorodność składu roślin w poszczególnych okresach geologicznych wpłynęła na to, że w chemicznych i petrograficznych badaniach węgla oraz metodach ich utylizacji stopień uwęglania paliwa odgrywa najważniejszą rolę.

W procesie utorfienia poszczególne składniki drewna różnią się odpornością na procesy ich rozkładu.

Celuloza łatwo ulega rozpadowi zarówno w warunkach anaerobowych, jak i aerobowych. W pierwszym stadium pod wpływem enzymu celulazy przechodzi w celobiozę. Zachowanie się chemicelulozy podczas jej naturalnego rozpadu jest bardzo różne. Takie jej składniki, jak mannoza, pentozany i pektyny łatwo ulegają rozpadowi, natomiast galaktany są bardziej odporne. Lignina charakteryzuje się znacznie większą trwałością niż celuloza i chemiceluloza. Odporność ligniny na rozkład stała się podstawą teorii ligninowego pochodzenia torfu i węgla. Najbardziej odporne są substancje woskowe. W określonych warunkach w pierwszych stadiach uwęglania może to prowadzić do powstawania produktów stałych o zwiększonej zawartości substancji woskowych.

W stadium metamorfizmu składniki bituminotwórcze roślin uległy już tak znacznym przemianom, że twarde węgle brunatne i węgle kamienne nie nadają się do otrzymywania z nich frakcji ekstraktów zawierających nawet najbardziej odporne na rozkład woski. Substancje woskowe można wydzielić z ekstraktów wybranych gatunków torfu (wosk torfowy), a głównie z węgla brunatnych. Wśród kopalnych paliw stałych największą zawartość bituminów wykazują węgle brunatne (piropisyty i węgle brunatne ekstrakcyjne), z których otrzymuje się surowy wosk montanowy na skalę przemysłową.

Naturalne tłuszcze, woski i żywice, stanowiące pramaterię bituminów paliw stałych, są substancjami o złożonym składzie chemicznym. Każdej grupie tych substancji poświęcono oddzielny dział chemii organicznej oraz technologii. Ich omówienie

zostanie ograniczone do potrzebnych danych podstawowych, związanych ze składem i możliwościami przemian chemicznych zależnymi od zaistniałych warunków.

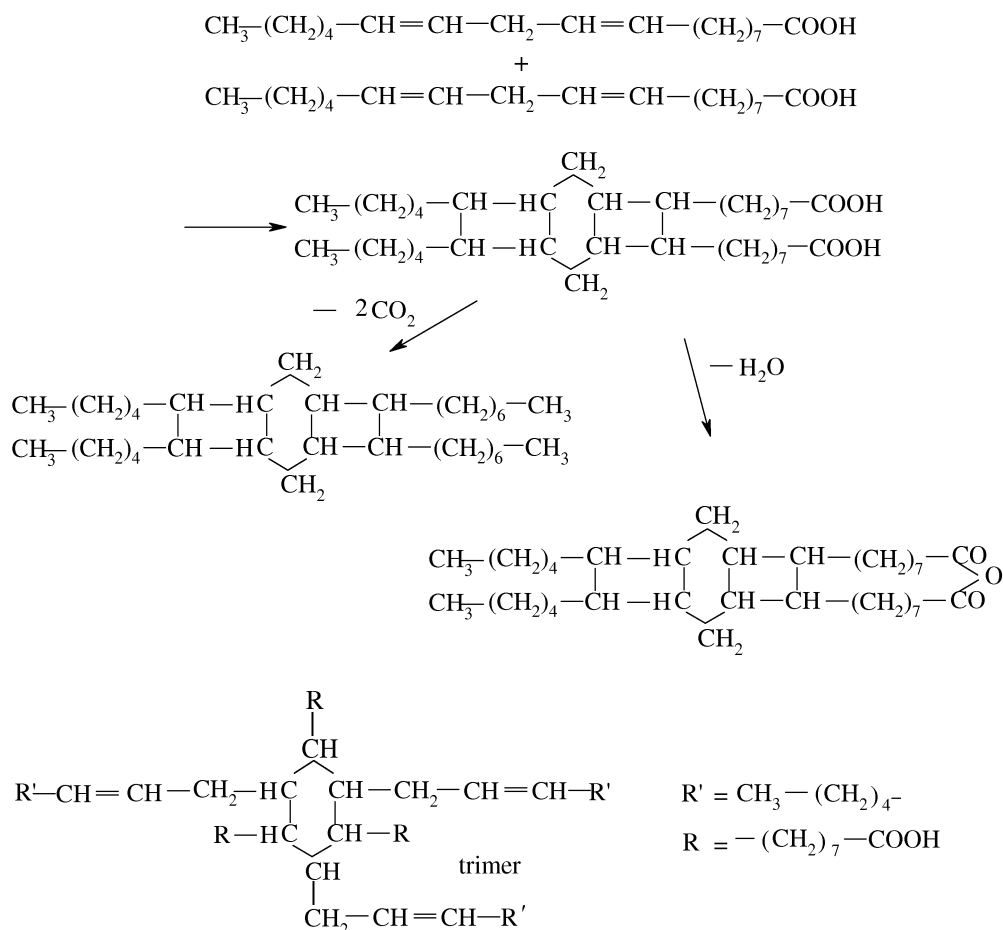
6.1. Tłuszcze roślinne

Tłuszcze roślinne, podobnie jak tłuszcze zwierzęce, są estrami różnych nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych (monokarboksylowych o łańcuchu prostym i z reguły parzystej liczbie atomów w cząsteczce) i gliceryny. Nasycone kwasy tłuszczowe wydzielone z tłuszczów naturalnych zawierają od 4 do 24 atomów węgla w cząsteczce, jednak rzadko są to kwasy zawierające mniej niż 10 i więcej niż 18 atomów węgla w łańcuchu. Trzy grupy hydroksylowe gliceryny mogą być zestryfikowane jednym bądź różnymi kwasami tłuszczowymi. Występujące w tłuszczach kwasy nienasycone zawierają od jednego do sześciu wiązań podwójnych i parzystą, wynoszącą od 12 do 22, liczbę atomów węgla. Obecne są także nienasycone oksy- i keto-kwasy.

Podstawowymi składnikami nasyconych kwasów tłuszczowych pochodzących z tłuszczów roślin lądowych są: kwas palmitynowy (C_{16}) i stearynowy (C_{18}), a z kwasów nienasyconych z jednym podwójnym wiązaniem – oleinowy (C_{18}), palmitoleinowy (C_{16}) i erukowy (C_{22}), z dwoma podwójnymi wiązaniami natomiast – kwas linolowy (C_{18}).

Tłuszcze są substancjami neutralnymi, łatwo hydrolizującymi z wytworzeniem mieszaniny wolnych kwasów tłuszczowych i gliceryny. W warunkach aerobowych tłuszcze, a także wydzielone kwasy tłuszczowe rozkładają się stosunkowo łatwo. W warunkach anaerobowych przemiany te zachodzą w znacznie mniejszym stopniu. Nasycone kwasy tłuszczowe są najbardziej trwałe, ich obecność stwierdzono jeszcze w bituminach węgla brunatnych. Nienasycone kwasy tłuszczowe w procesach polimeryzacji i autooksydacji są zdolne do tworzenia stabilnych produktów wielkocząsteczkowych. W procesie „schnięcia” tworzą wytrzymałe filmy, co jest wykorzystywane w lakiernictwie. Wśród nienasyconych kwasów tłuszczowych najbardziej trwałe są kwasy zawierające jedno wiązanie podwójne, chociaż w procesie tworzenia się węgla większa ich część ulega dekarboksylacji. Ponieważ w tłuszczach naturalnych (także woskach) występują kwasy z parzystą liczbą atomów węgla w cząsteczce, więc utworzone przez dekarboksylację i pozostające w bituminach węglowodory będą zawierały nieparzystą liczbę atomów węgla. Nienasycone kwasy tłuszczowe z większą liczbą wiązań podwójnych w warunkach anaerobowych polimeryzują, tworząc trwałe połączenia, z których część ma już charakter hydroaromatyczny i aromatyczny. Kwas linolowy, zawierający dwa izolowane wiązania podwójne, polimeryzując, tworzy dimer, z którego może się wytworzyć bezwodnik bądź po dekarboksylacji odpowiedni węglowodór hydroaromatyczny [23]. Utworzony trimer natomiast, polimeryzując

z nowymi cząstkami nienasyconego kwasu i wiążąc poprzez bezwodniki kilka nasyconych bądź nienasyconych kwasów, może utworzyć substancje o budowie odpowiadającej huminom [24]. Tworzą się układy pierścieniowe, trudno rozpuszczalne bądź całkowicie nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, a więc nie wchodzące w skład bituminów. Na rysunku 5 podano schemat polimeryzacji kwasu linolowego.



Rys. 5. Schemat polimeryzacji kwasu linolowego

Jeszcze bardziej reaktywne są kwasy tłuszczowe z trzema sprzężonymi wiązaniami podwójnymi (występują w olejach schnących – tungowym, lnianym), które są zdolne samoistnie tworzyć cykliczne dieny, a w reakcji przegrupowania wodoru – aromatyczne i polimetylenowe pierścienie. Zdolność reakcyjna kwasów tłuszczowych się zmniejsza w szeregu: kwasy tłuszczowe nienasycone – kwasy tłuszczowe nasycone o rozgałęzionym łańcuchu węglowym – kwasy tłuszczowe nasycone o łań-

cuchu prostym. Kwasy tłuszczowe zawierające od 14 do 19 atomów w łańcuchu węglowym w procesie diagenety ulegają sześć- do siedmiokrotnie szybszemu rozkładowi niż kwasy długołańcuchowe C₂₀–C₃₄ [25].

6.2. *Woski roślinne*

Podstawowymi składnikami wosków roślinnych (por. rozdz. 3) są przede wszystkim estry kwasów woskowych z wyższymi alkoholami, wolne kwasy woskowe oraz wyższe węglowodory alifatyczne. Poszczególne woski roślinne, podobnie jak zaliczany do nich wosk torfowy i surowy wosk montanowy, różnią się liczbą i rozłożeniem łańcuchów węglowych występujących w nich kwasów, alkoholi i węglowodorów.

Ponieważ w literaturze często podaje się jedynie nazwy zwyczajowe kwasów i alkoholi woskowych, więc wydaje się celowe, aby dla związków występujących w woskach w większej ilości podać zarówno wzory, jak i stosowane nazwy. Do takich związków należą:

- CH₃(CH₂)₁₈COOH – kwas arachidowy, ejkozanowy, nonadekanokarboksylowy-1 (C₂₀),
- CH₃(CH₂)₂₀COOH – kwas behenowy, dokozanowy, henejkozanokarboksylowy-1 (C₂₂),
- CH₃(CH₂)₂₂COOH – kwas lignocerynowy, tetrakozanowy, triakozanokarboksylowy-1 (C₂₄),
- CH₃(CH₂)₂₄COOH – kwas cerotynowy, heksakozanowy, pentakozanokarboksylowy-1 (C₂₆),
- CH₃(CH₂)₂₆COOH – kwas montanowy, oktakozanowy, heptakozanokarboksylowy-1 (C₂₈), (dawniej przypisywano mu wzór C₂₉H₅₈COOH),
- CH₃(CH₂)₂₈COOH – kwas melisowy lub melisynowy, triakontanowy, nonakozanokarboksylowy-1 (C₃₀). Dawniej kwasowi o tej nazwie kwasu przypisywano wzór C₃₀H₆₂COOH, kwas o podanym wzorze nazwano natomiast mirycylowym,
- CH₃(CH₂)₃₀COOH – kwas lakcerowy, dotriakontanowy, hentriakontanokarboksylowy-1 (C₃₂).

Podobna jest nomenklatura alkoholi woskowych:

- CH₃(CH₂)₂₄CH₂OH – alkohol cerylowy, *n*-heksakozylowy, heksakozanol-1,
- CH₃(CH₂)₂₈CH₂OH – alkohol mirycylowy lub melisynowy (alkoholowi o tej nazwie wcześniej przypisywano wzór C₃₁H₆₃OH),
- CH₃(CH₂)₃₀CH₂OH – alkohol lakcerowy, *n*-dotriakontylowy, dotriakontanol-1.

Ze względu na brak jednoznaczności w nazwach zwyczajowych kwasów i alkoholi woskowych są one coraz rzadziej używane w publikowanych pracach badawczych.

Pramateria surowego wosku torfowego, a także montanowego, były woski, tłuszcze i żywice zawarte w roślinach przed procesem ich utorfienia i diagenety. Woski

jako najbardziej odporne zachowały się w torfie i węglu brunatnym, ulegając jedynie nieznacznym przemianom. Węgłe brunatne bitumiczne z dużą zawartością składowych woskowych w ekstrakcie są wykorzystywane w skali przemysłowej do otrzymywania surowego wosku montanowego.

Dla porównania dla kilku najbardziej znanych wosków roślinnych oraz surowego wosku montanowego podano jakościowy i ilościowy skład wydzielonych z nich kwasów woskowych, alkoholi i węglowodorów. W tabeli 1 zestawiono najważniejsze liczby charakterystyczne dla wosku karnauba, kandelilla, retamo oraz surowego wosku montanowego. Wyniki identyfikacji tych najważniejszych grup związków, przeprowadzone metodą chromatografii gazowej, pokazano na rys. 6–8 [6, 7].

Surowy wosk montanowy pod względem wartości liczb charakterystycznych mieści się w grupie wosków roślinnych, a ze względu na wysoką temperaturę krzepnięcia najbardziej upodabnia się do wosku karnauba (tabela 1).

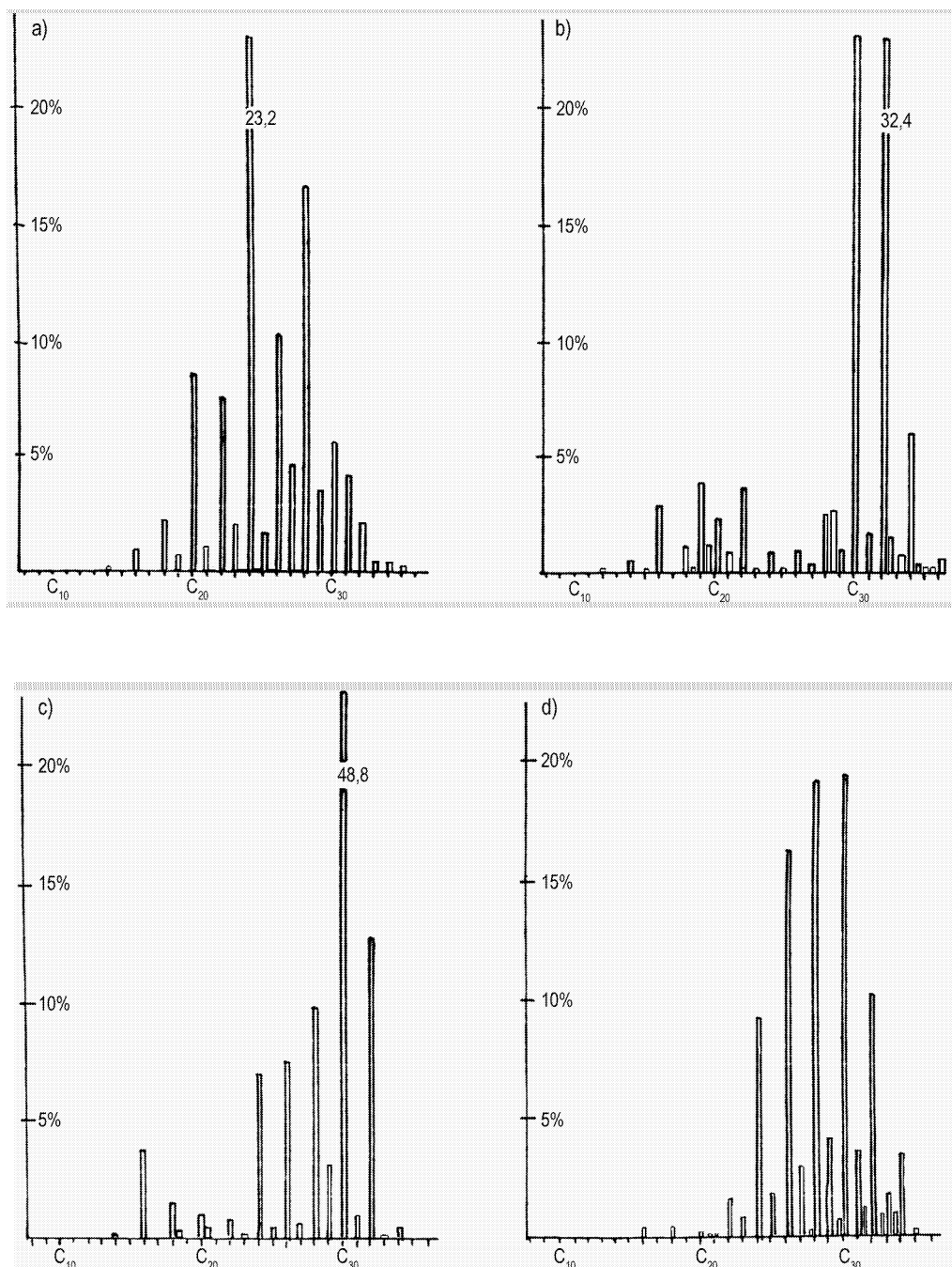
Tabela 1. Liczby charakterystyczne wybranych wosków roślinnych oraz surowego wosku montanowego

Nazwa wosku	Liczba				Temperatura krzepnięcia [°C]
	kwasowa [mg KOH/g]	zmydlenia [mg KOH/g]	hydroksylowa	jodowa [mg J ₂ /g]	
Wosk karnauba	4–10	84–88	43–52	7–15	78–82
Wosk kandelilla (a)	20	58	33	38	65
Wosk kandelilla (b)	12–22	43–65	–	–	68,5–72,5 ¹
Wosk retamo (a)	43–44	81–103	11–22	5–10	69,5–70,2
Wosk Reatmo cera ekstrakta (b) ²	43	81	17	5	69,5
Surowy wosk montanowy	25–35	72–78	30–36	28–36	77–78,5

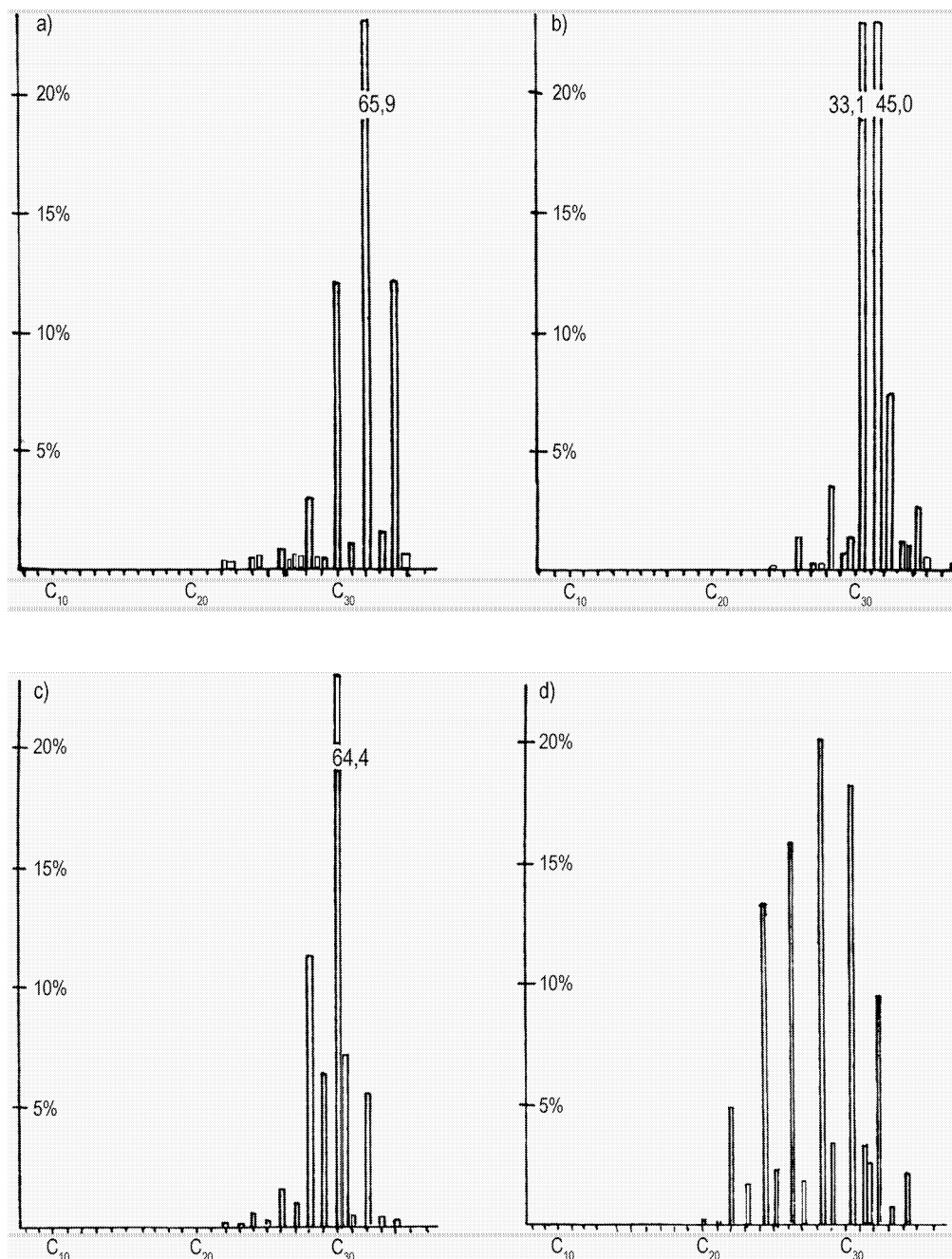
¹ Temperatura topnienia.

² Dane według specyfikacji dostawców meksykańskich.

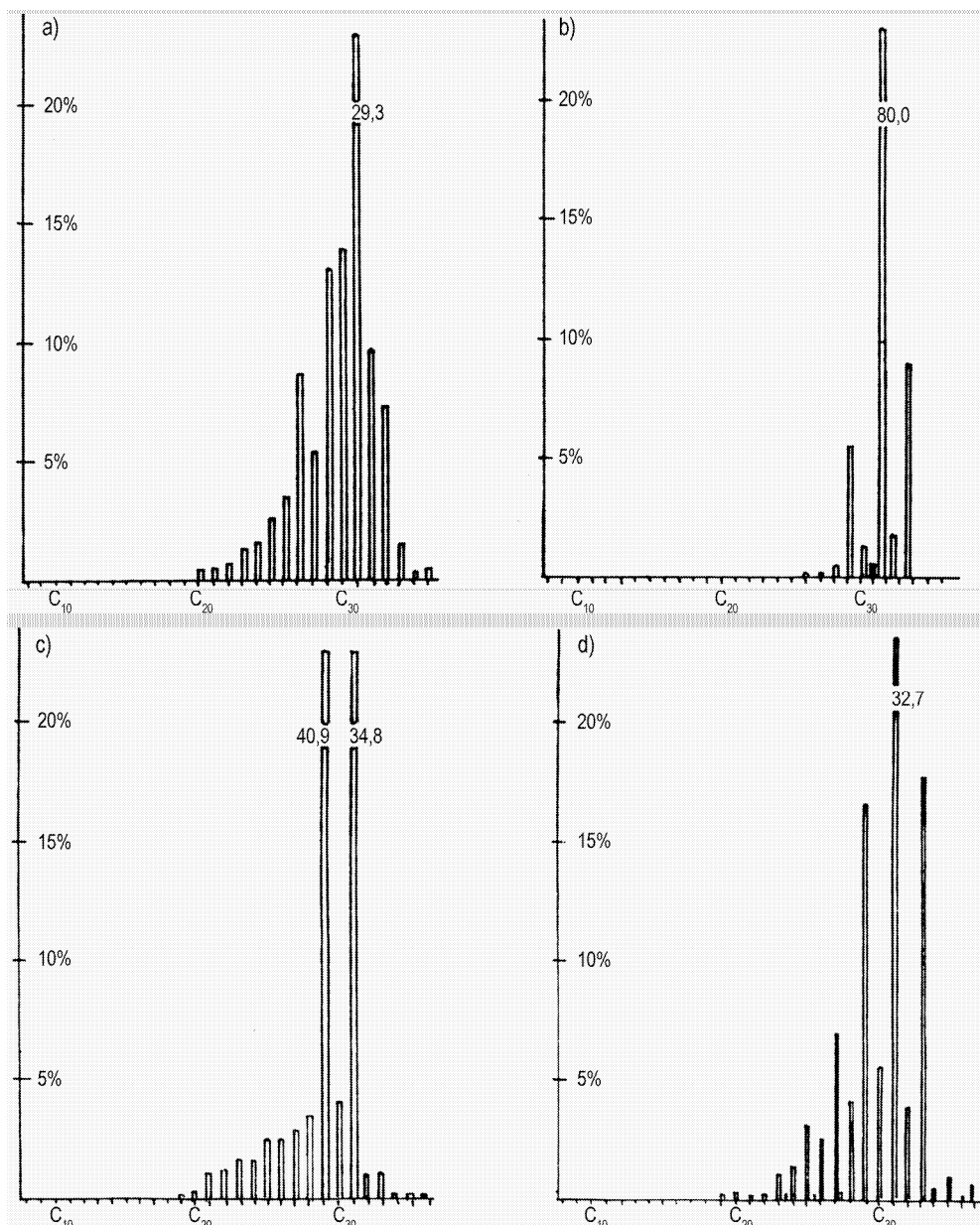
W omawianych woskach naturalnych rozkład długości łańcuchów węglowych kwasów woskowych jest bardzo zróżnicowany. Pewne podobieństwo istnieje między woskami retamo i kandelilla oraz woskiem karnauba i surowym woskiem montanowym. W pierwszym wypadku łańcuchy węglowe mieszczą się w granicach C₁₆–C₃₄, a kwasy C₂₄–C₃₄ stanowią ok. 93%. Maksimum zawartości przypada na kwas C₃₀, który z kolejnym przedstawicielem, C₃₂, stanowią w wosku retamo ok. 65% zawartości, a w wosku kandelilla – ok. 55%. W wosku karnauba i surowym wosku montanowym rozkład długości łańcuchów węglowych kwasów woskowych wykazuje dość znaczne podobieństwo. Podstawowymi składnikami wosku karnauba są kolejne kwasy o parzystej liczbie atomów węgla od C₂₀ do C₃₀, wosku montanowego zaś kwasy od C₂₄ do C₃₂. Kwasy wosku montanowego w porównaniu z woskiem karnauba zawierają dłuższe łańcuchy węglowe i w wosku montanowym praktycznie nie występują kwasy tłuszczowe C₁₆ i C₁₈.



Rys. 6. Zawartość kwasów woskowych (całkowita) w woskach naturalnych: a) wosk karnauba, b) wosk kandelilla, c) wosk retamo cera extra clara, d) surowy wosk montanowy



Rys. 7. Zawartości alkoholi woskowych w woskach naturalnych: a) wosk karnauba, b) wosk kandelilla, c) wosk retamo cera extra clara, d) surowy wosk montanowy



Rys. 8. Zawartość węglowodorów w woskach naturalnych: a) wosk karnauba, b) wosk kandelilla, c) wosk retamo cera extra clara, d) surowy wosk montanowy

Istnieje również podobieństwo w składzie alkoholi wosków retamo i kandelilla. Ich łańcuchy węglowe są zawarte w granicach C₂₄–C₃₄, głównie są to alkohole woskowe C₂₈–C₃₄. Podobnie jak w kwasach przeważa alkohol zawierający 30 atomów

węgla w cząsteczce; stanowi on aż 65% wosku retamo i ok. 60% wosku kandelilla bez uwzględnienia składnika C_{31} pochodzącego ze składowych żywicznych od alkoholu terpenowego [7]. W rozkładzie zawartości alkoholi w woskach karnauba i montanowym różnice są już znaczniejsze. W wosku karnauba w największych ilości występuje alkohol C_{32} (ok. 66%), a razem z C_{30} i C_{34} stanowią one aż 90% wszystkich alkoholi woskowych. Bardziej rozszerzony i spłaszczony jest rozkład alkoholi woskowych w wosku montanowym. Maksimum zawartości przypada na alkohol C_{28} , który wraz z najbliższymi składem alkoholami o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce – C_{26} i C_{30} – stanowi tylko 54%.

Węglowodory wosków naturalnych charakteryzują się nieparzystą liczbą atomów węgla w cząsteczce z maksimum zawartości przypadającym zazwyczaj na $C_{31}H_{64}$. W wosku retamo węglowodór ten stanowi tylko 34,8% zawartych w nim węglowodórów, będąc drugim jego składnikiem pod względem zawartości (po $C_{29}H_{60}$, 40,9%). W wosku kandelilla węglowodór $C_{31}H_{64}$ stanowi aż 80% tej grupy związków, a skład pozostałych mieści się w wąskim przedziale odpowiadającym jego najbliższemu homologom. Grupa węglowodórów z wosku karnauba i surowego wosku montanowego ma bardziej zróżnicowaną długość łańcuchów węglowych, ale przeważa w nich również węglowodór $C_{31}H_{64}$ (29,3% oraz 32,7%).

Właściwości wosków naturalnych zależą nie tylko od zawartości substancji woskowych, żywicznych i asfaltowych, lecz także od rodzaju i ilości innych grup związków, które mogą zawierać. Poszczególne partie każdego wosku mogą się znacznie różnić między sobą. Wprowadzenie nowych sposobów rozdziału wosków naturalnych na składniki grupowe, grupy związków i zastosowanie współczesnych metod analizy instrumentalnej umożliwiło dokładniejsze poznanie ich budowy. Te zagadnienia, ze szczególnym uwzględnieniem surowego wosku montanowego i otrzymanyh z niego półsyntetycznych wosków montanowych, zostaną omówione w kolejnych rozdziałach książki.

6.3. Żywice roślinne

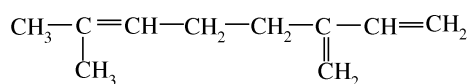
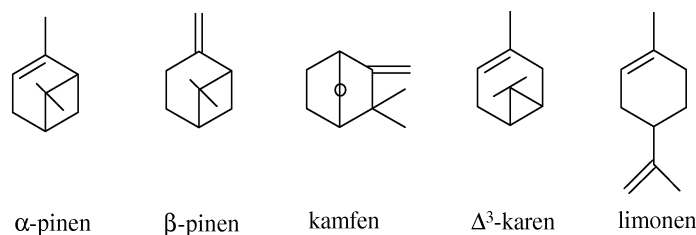
Żywice naturalne są wytwarzane przez tzw. komórki żywicorodne wielu roślin i występują w postaci roztworów w olejkach eterycznych, zwanych balsamami. Balsamy drzew iglastych, nazywane popularnie żywicą, stanowią roztwór składający się z około 70% kalafonii i 30% olejku terpenowego. Żywice w drzewach iglastych są rozmieszczone nierównomiernie – mogą stanowić od 0,8% do 25%. Najwięcej żywic zawierają korzenie i pień drzewa do 2 m nad ziemią, a w obrębie danego gatunku drzewa starsze i rosnące w cieplejszym klimacie. W drzewach liściastych zawartość żywicy z reguły nie przekracza 3% [23].

Rozróżnia się żywice tworzące się w roślinach w wyniku normalnych procesów fizjologicznych oraz żywice patologiczne, czyli wtórne, tworzące się po zranieniu miazgi twórczej drzewa. Ta wtórna płynna wydzielina po zetknięciu z powietrzem twardnieje wskutek odparowania olejków eterycznych i zachodzących reakcji polimeryzacji, kondensacji i częściowego utleniania zawartych w niej związków. Powstaje plaster zalepiający uszkodzoną część drzewa. Takie zagęszczenia stwardniałych żywic powstałych z roślinności dawnych okresów, odporne na działanie bakterii, przetrwały do naszych czasów. Spotyka się je w postaci różnej wielkości konglomeratów w węglach brunatnych jako tzw. retynity. Występują również w uformowanej postaci w skałach osadowych jako kopale lub bursztyn. W starszych geologicznie żywicach dojrzewanie w ciągu setek i tysiący lat spowodowało zmniejszenie rozpuszczalności w rozpuszczalnikach organicznych, wzrost wytrzymałości mechanicznej, twardości i odporności termicznej. Bursztyn pochodzący z oligocenu doznał pod tym względem najgłębszych przeobrażeń. Żywice pochodzenia roślinnego występują również w bituminach paliw stałych. Żywica pochodzenia fizjologicznego, głównie w mieszaninie z substancjami woskowymi, po procesach utorfienia i diagenety pozostaje stosunkowo równomiernie rozmieszczona w torfie czy węglu brunatnym. Z odpowiedniego gatunku węgla brunatnego można wyekstrahować np. żywicę montanową lub surowy wosk montanowy z małą zawartością składowych żywiczych.

Żywice naturalne mają bardziej złożony skład chemiczny niż woski. Wśród wielu grup związków przeważają substancje o szkielecie poliizoprenowym $(C_5H_8)_n$. Izoprenoidy i ich pochodne stanowią grupę związków występujących często w świecie roślinnym. Do nich zalicza się kauczuk, olejki eteryczne i żywice, a także karotenoidy i steroidy [26], których cząsteczki, o szkielecie węglowym hydrowanego cyklopentanofenantrenu, są zaliczane do grupy izoprenoidów ze względu na schemat ich biosyntezy podobny do terpenów. Terpeny, węglowodory o wzorze sumarycznym $C_{10}H_{16}$, występują w żywicach pochodzących z wielu gatunków drzew. W świecie roślinnym terpeny o budowie alifatycznej są spotykane stosunkowo rzadko, w przeciwieństwie do cyklicznych terpenów jedno- i dwupierścieniowych. W olejku terpenowym otrzymanym z żywicy sosny znajduje się 60–70% α -pinenu, 6–8% β -pinenu, 2% kamfenu, 2% mircenu, 10–18% Δ^3 -karenu, 3–4% limonenu i dwupentenu oraz 5–6% pozostałości [24]. Wzory strukturalne monoterpenów występujących najczęściej w żywicach naturalnych pokazano na rys. 9.

Poza monoterpenami występującymi w lżejszych frakcjach żywicy występują w niej również węglowodory o większej masie cząsteczkowej o wzorze sumarycznym $(C_5H_8)_n$. Związki o $n = 3$ noszą one nazwę seskwiterpenów, o $n = 4$ diterpenów, gdy natomiast $n = 6$, mówimy o triterpenach. W żywicach naturalnych są obecne pochodne tlenowe tych węglowodorów (alkohole, ketony, kwasy). Di- i triterpeny, a także ich pochodne tlenowe (terpenoidy) mają temperaturę wrzenia powyżej 300 °C i wchodzą w skład nielotnej części żywic naturalnych (np. kalafonii), która zawiera głównie

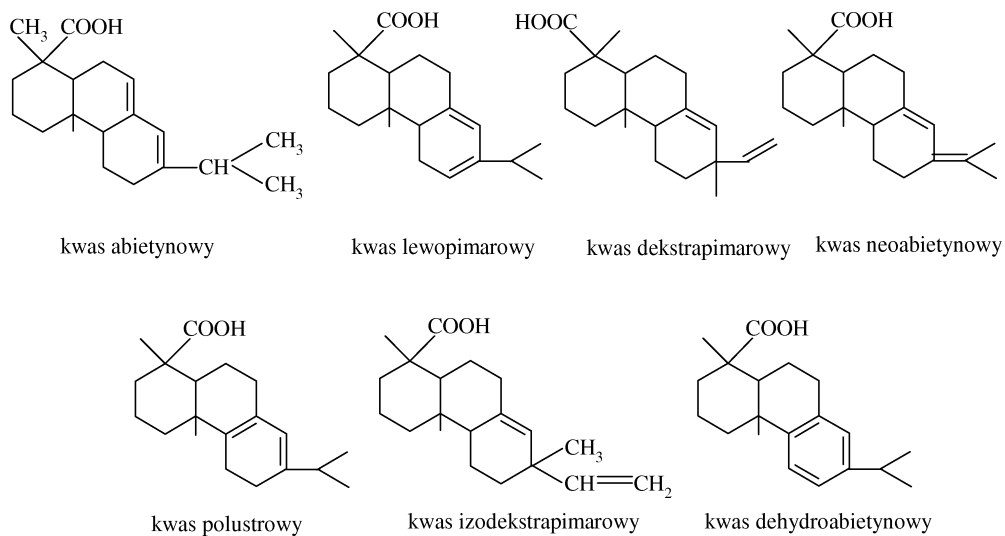
kwasy żywiczne o wzorze sumarycznym $C_{19}H_{29}COOH$ z jedną grupą karboksylową w cząsteczce.



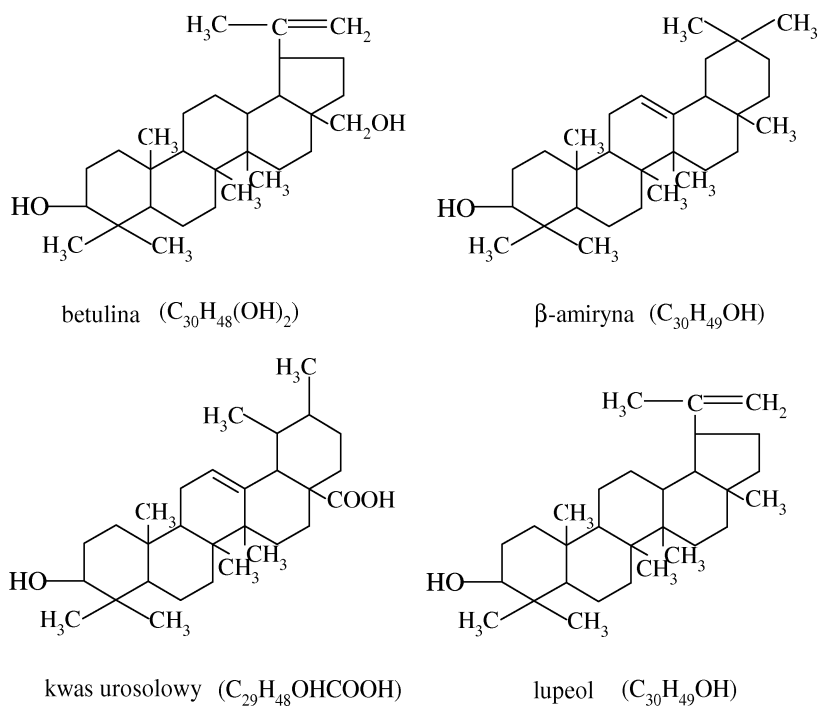
mircen

Rys. 9. Wzory monoterpenów występujących w żywicach naturalnych

Na rysunkach 10 i 11 pokazano wzory strukturalne niektórych diterpenoidów i triterpenoidów występujących w żywicach naturalnych. W geochemii bituminów kausobiolitów przemianom di- i triterpenoidów, a także przemianom steroidów przypisuje się specjalne znaczenie.

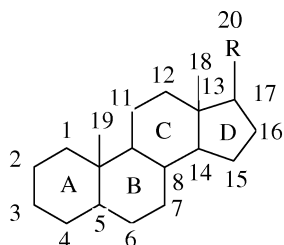


Rys. 10. Wzory niektórych diterpenoidów

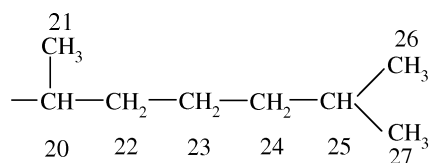


Rys. 11. Wzory niektórych triterpenoidów

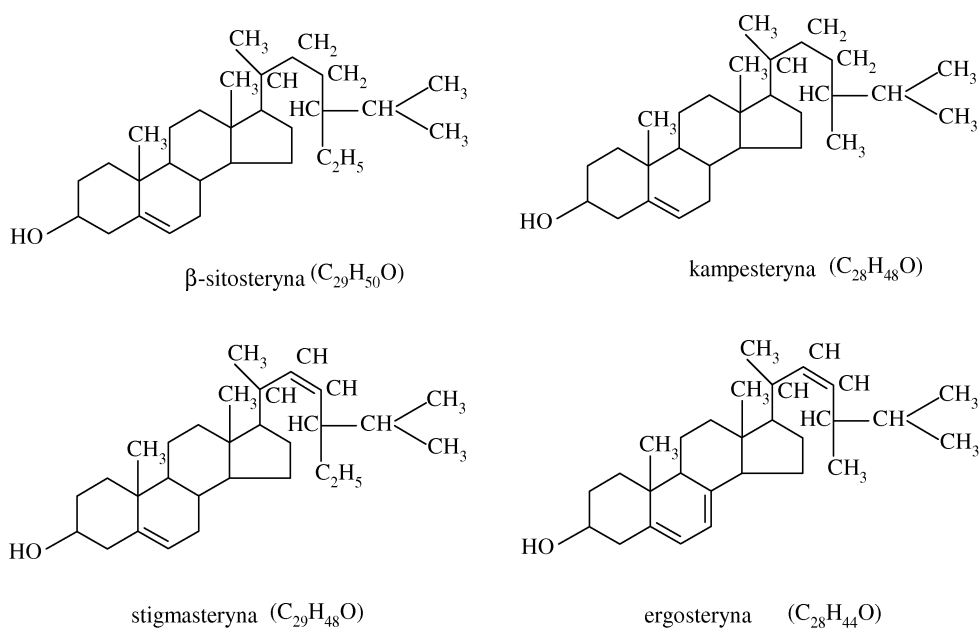
Sterany i ich pochodne należą do klasy związków nazywanych steroidami, o szkieletie węglowym hydrowanego cyklopentanofenantrenu. Na rysunku poniżej podano oznaczenia pierścieni i numerację atomów węgla.



Bardzo często grupa R ma strukturę podobną jak w cholesterolu:



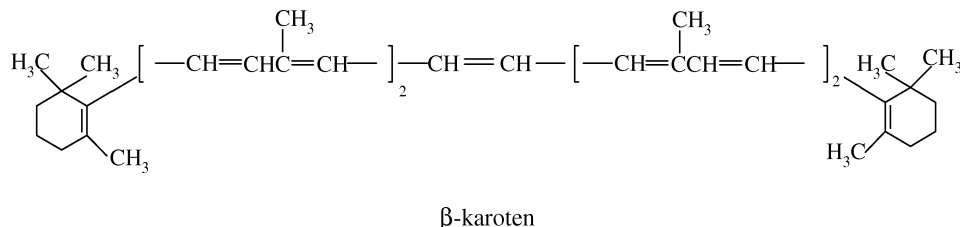
W naturalnych steroidach pierścienie B i C oraz C i D są zawsze połączone w sposób *trans*, jedynie pierścienie A i B mogą wystąpić w układach *cis* lub *trans*. Steroidy pochodzenia roślinnego, tzw. fitosterany, występują często w postaci drugorzędowych nasyconych i nienasyconych alkoholi (zwanymi sterolami), zawierających grupę hydroksylową przy C₃. W przyrodzie występują w postaci wolnych alkoholi lub estrów z wyższymi kwasami tłuszczowymi. Są to substancje krystaliczne, wydzielane z części niezmydlającej się tłuszczów, nierozpuszczalne w wodzie, lecz dobrze rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych i z tego powodu przechodzące do bituminów. Steroidy są zawarte w olejach roślinnych (0,13–0,55%), w drewnie sosny, a także częściach żywicznych bituminów torfowych i bituminów węgla brunatnego. Wosk z kubańskiej trzciny cukrowej zawiera około 2,4% steroidów; składają się one przede wszystkim z β -sitosteryny, stigmasteryny oraz kampesteryny. Ich wzory chemiczne pokazano na rys. 12.



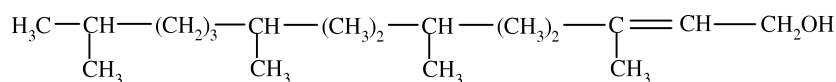
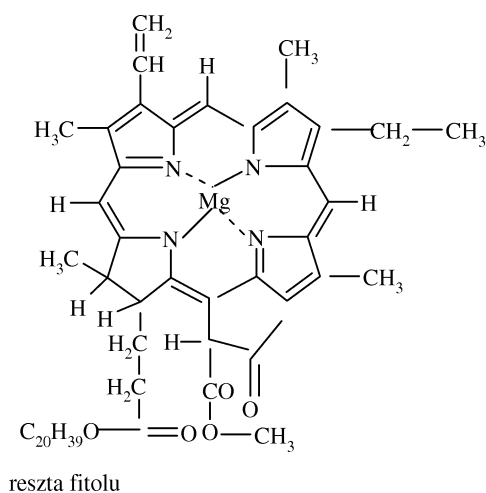
Rys. 12. Wzory niektórych steroidów

Wosk ten może stanowić źródło otrzymywania steroidów [27, 28]. Również w składzie standardowego niemieckiego surowego wosku montanowego, zawierającego 12,4% żywicy, stwierdzono obecność 0,10% optycznie czynnych steroidów. Z bilansu zawartości steroidów w drewnie, torfie i węglu brunatnym wynika ich nietrwałość w miarę zachodzącego procesu uwęglania materiału roślinnego. Zmniejszenie się ilości steroidów może następować kosztem przekształceń w policykliczne skondensowane węglowodory o coraz większym stopniu aromatyzacji.

Wpływ na skład chemiczny bituminów kopalnych paliw stałych mają również inne składniki roślin. Należą do nich karotenoidy, związki o barwie żółtej, które występują jako węglowodory $C_{40}H_{56}$ i ich tlenowe pochodne. Rozpowszechniony w przyrodzie jest β -karoten, stanowiący składnik zielonych części roślin towarzyszący chlorofilowi:



Zielony barwnik roślin – chlorofil – składa się z niebieskozielonego chlorofilu a i żółtozielonego chlorofilu b w stosunku około 1: 3 [24]. Związki te, o skomplikowanej budowie, zawierają magnez i występują jako diestry z metanolem i fitolem. Fitol to nienasycony alkohol alifatyczny z jednym podwójnym wiązaniem o wzorze sumarycznym $C_{20}H_{40}O$. Wzory chlorofilu a oraz fitolu pokazano na rysunku 13.



fitol

Rys. 13. Struktura chlorofilu i wzór fitolu

W geochemii kopalnych paliw stałych ważną rolę odgrywają węglowodory: pristan (2,6,10,14-tetrametylopentadekan, $C_{19}H_{40}$) oraz fitan (2,6,10,14-tetrametyloheksadekan, $C_{20}H_{42}$). Przyjmuje się, że związki te tworzą się z fitolu. Sumaryczna zawartość izoprenoidów, a zwłaszcza fitanu zmniejsza się z wiekiem geologicznym i ze wzrostem stopnia przeobrażenia materiału roślinnego. Dla węgla brunatnych zawartość pristanu i fitanu jest podobna; ich stosunek mieści się przeważnie w granicach od 1,0 do 1,6. W węglach kamiennych zawartość pristanu jest większa niż fitanu i ich stosunek przyjmuje już większe wartości, np. 4,6 dla węgla gazowego [29].

Żywice naturalne zawierają również związki o charakterze fenoli, np. mono- i difenolowe pochodne alifatycznych węglowodorów. W stosunkowo małych ilościach występują glukozydy, estry i aldehydy aromatyczne, enzymy, różne barwniki, ciała gorzkie i białka. Skład chemiczny żywic naturalnych jest bardzo skomplikowany, jednak w tej mieszaninie grup związków charakterystyczne i podstawowe dla żywic są: wolne kwasy żywiczne i aromatyczne, alkohole żywiczne, estry kwasów żywicznych i aromatycznych z alkoholami żywicznymi oraz spolimeryzowane oksyterpeny, stanowiące obojętne i niereaktywne składniki żywic.

Skład żywic naturalnych łatwo ulega zmianom, zarówno pod działaniem tlenu (powietrza), jak i pod wpływem ogrzewania. Zachodzące przemiany powodują powstawanie układów coraz bardziej stabilnych.

7. Przemiany tłuszczów, wosków i żywic w stadiach tworzenia się torfu i węgla brunatnego

W procesie formowania się torfu i węgla brunatnych specjalne znaczenie ma tworzenie się z materiału roślinnego substancji huminowych, a przede wszystkim kwasów huminowych o bardzo złożonej strukturze. Humifikacja organicznych substancji resztek roślinnych może być przedstawiona jako reakcja biokatalityczna destrukcji substancji wyjściowych i wtórnych reakcji syntezy. Wydzielanie gazowych i rozpuszczalnych w wodzie małowczątkowych produktów destrukcji, zawierających głównie tlen i wodór, powoduje wzbogacanie się masy organicznej w pierwiastek C w postaci połączeń aromatycznych (substancji huminowych). Po pokryciu torfu warstwą materiału mineralnego w stadiach tworzenia się węgla brunatnego i dalszych, pod wpływem podwyższonej temperatury i ciśnienia, warunki przemian organicznej masy torfu zmieniają się z chemicznie destrukcyjnych na przeciwne. Teoria powstawania złóż różnych rodzajów torfu i węgla huminowych oraz składu i struktury poszczególnych paliw stałych i ich odmian petrograficznych stanowi obszerną dziedzinę nauki, wykraczającą poza temat tej książki.

Tłuszcze, woski i żywice, zawarte w roślinach w stosunkowo niewielkich ilościach, w procesach tworzenia się torfu i węgla brunatnego ulegają również większym lub mniejszym przemianom. Stanowią one pramaterię bituminów, których jakościowy i ilościowy skład zależy od wyjściowego materiału roślinnego, działania takich czynników, jak środowisko, bakterie, grzyby i czas w stadiach utorfienia i diagenety oraz odporności składników bituminotwórczych. Zarówno geochemicy, jak i chemicy węglowi szukają prawidłowości w przemianach tłuszczów, wosków i żywic oraz poszczególnych ich składników w procesach uwęglenia materiału roślinnego. Dokładniejsze poznanie składu bituminów torfowych i bituminów węgla brunatnego powinno umożliwić określenie kierunku przekształceń, jakim ulegały tłuszcze, woski i żywice w procesie utorfienia i w stadium tworzenia się węgla brunatnego.

Bituminy torfowe, a zwłaszcza surowy wosk torfowy, w przeciwieństwie do bituminów z węgla brunatnego nie są otrzymywane i przerabiane w skali przemysłowej. Ich przydatność do ekstrakcji zależy bowiem od wydajności uzyskiwanych bituminów oraz zawartości cennych składowych woskowych. Znaczenie poznawcze mają badania składu chemicznego bituminów torfowych i ich powiązania z przemianami składników bituminotwórczych w procesie utorfienia roślin.

Przeprowadzono badania modelowe składu niektórych roślin błotnych w procesie ich rozkładu [29]. Rośliny te, umieszczone w torfogennych warstwach w warunkach aerobowych, zostały poddane działaniu mikroorganizmów przez 3,5–21 miesięcy. W czasie rozkładu materiału roślinnego zauważono najpierw regularne zmniejszenie zawartości bituminów (ekstraktu benzenowego). Ekstrakt benzenowy wyjściowych roślin (liści bagniska, paproci, igieł sosny) zawiera bowiem znaczną ilość chlorofilu, który wcześniej niż inne składniki bituminów ulega biochemicznemu rozkładowi. Powoduje to, że ilość uzyskiwanego ekstraktu się zmniejsza. Z postępującym procesem tworzenia się torfu w ekstraktach benzenowych zmniejsza się liczba estrowa i równocześnie wzrasta liczba kwasowa. Świadczy to o zachodzących procesach hydrolitycznego rozszczepienia estrów. Zauważono także znaczny ubytek frakcji olejów i asfaltenów, przechodzących do bituminów. Ubytek ten tłumaczy się zarówno biochemicznym rozkładem, jak i procesami polimeryzacji i kondensacji, na które najmniej odporne są oleje roślinne, najbardziej zaś – stabilne składniki woskowe. O zachodzących procesach polimeryzacyjnych świadczą również liczby jodowe bituminów wyekstrahowanych benzenem malejące z postępującym procesem rozkładu roślin. Do określenia przemian tłuszczów i wosków roślinnych w procesie utorfienia potrzebne jest możliwie dokładne poznanie składu chemicznego wosków występujących w bituminach torfowych.

Do składników woskowych bituminów torfowych należą przede wszystkim wolne kwasy i estry, stanowiące 80,7%. W ich składzie stwierdzono 27,8% nasyconych kwasów tłuszczowych, w tym 24,2% kwasów o prostym łańcuchu węglowym i 3,6% kwasów o łańcuchu rozgałęzionym [30, 31]. Kwasy te charakteryzują się znacznymi różnicami w długości łańcucha węglowego (od C_4 do C_{28}), przy czym głównie są to kwasy zawierające parzystą liczbę atomów węgla w cząsteczce – od C_{16} do C_{24} oraz C_{28} . Nienasycone kwasy tłuszczowe, np. kwas oleinowy, występują w małej ilości.

Alkohole zawarte w wosku torfowym to przede wszystkim alkohole alifatyczne o normalnej budowie łańcucha węglowego i parzystej liczbie atomów węgla od C_{12} do C_{30} . Największą ilość stanowią alkohole od C_{20} do C_{26} .

W składzie chemicznym kwasów i alkoholi zawartych w wosku torfowym i roślinnym wosku karnauba istnieją znaczne podobieństwa, ale również są i różnice. W kwasach woskowych obu wosków w maksymalnej ilości występuje kwas lignocerynowy (C_{24}) oraz w dużej ilości kwasy C_{20} , C_{22} i C_{26} . W wosku torfowym w większej ilości znajdują się niższe kwasy oraz kwasy tłuszczowe z łańcuchem węglowym zawierającym mniej niż 12 atomów węgla. Wosk karnauba zawiera natomiast więcej wyższych kwasów woskowych od C_{28} do C_{34} , kwas montanowy (C_{28}) zaś jest drugim pod względem ilości składnikiem tej grupy związków.

Podobne różnice występują w zawartości alkoholi woskowych. W obu woskach są to alkohole o parzystej liczbie atomów węgla. W wosku torfowym przeważają alkohole o krótszych łańcuchach (C_{22-26}), a w wosku karnauba – alkohole wyższe (C_{30-34}). Szereg homologiczny alkoholi w wosku torfowym rozpoczyna się od C_{12} , w wosku karnauba od C_{20} .

Skład grupowy i chemiczny bituminów z węgla brunatnych bogatych w substancje woskowe wykazuje znaczne podobieństwa do wosków roślinnych. W rozdziale 5.2 podano jakościowy i ilościowy skład chemiczny kilku wosków naturalnych i wosku montanowego. Porównanie składu grupowego surowego wosku Romonta ze składem wosków roślinnych otrzymywanych w Ameryce Południowej z liści palm karnauba czy ouricuri z uwzględnieniem grup związków występujących w ich składowych woskowych podano w tabeli 2 [32].

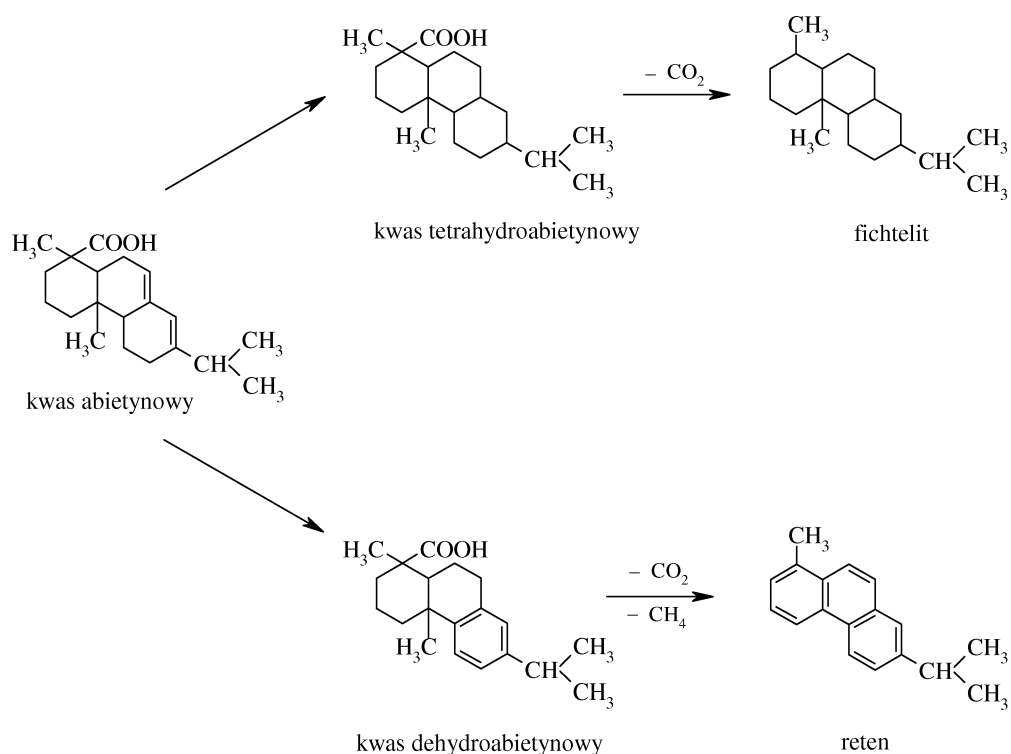
Tabela 2. Skład surowego wosku Romonta oraz wosków karnauba i ouricuri

Skład	Surowy wosk Romonta	Wosk ouricuri	Wosk karnauba
Substancje woskowe, w tym:	83	85	96
estry	57	64	85
kwasy (wolne)	22	14	4
alkohole (wolne), ketony, laktony i węglowodory	4	7	7
Substancje żywiczne	13	15	4
Substancje asfaltowe	4	0	0

Poszczególne woski roślinne i surowy wosk montanowy wykazują różnice w zawartości substancji woskowych, żywicznych i asfaltowych. Ich składniki woskowe charakteryzują się różną ilością podstawowego składnika – estrów, ale także alkoholi i wyższych węglowodorów alifatycznych. Woski naturalne charakteryzują się ponadto odmiennym rozkładem długości łańcuchów węglowych kwasów woskowych, alkoholi i węglowodorów. Przeprowadzone badania potwierdzają dużą odporność znajdujących się w roślinach substancji woskowych na proces utorfienia i diagenety, a różnice w składzie chemicznym mogą być związane z odmiennym materiałem roślinnym i sposobem otrzymywania wosków.

Składniki żywiczne bituminów torfowych i bituminów węgla brunatnego są produktami przemian, jakim uległy żywice roślinne pochodzenia fizjologicznego w procesie utorfienia i diagenety. Ze względu na skomplikowany skład chemiczny żywicy roślinnych i na różnice odporności zawartych w nich związków na działanie czynników biochemicznych i geochemicznych mechanizmy ich transformacji zostały wyjaśnione tylko częściowo. Dane o zachodzących przemianach bardzo wzbogaciły badania ekstraktów z zachowanych pni sosnowych (karpiny) wydobywanych z różnych głębokości złoża torfowego [33, 34]. Pnie takie są spotykane na głębokości do 6–8 m, co przy przyjętym przyroście torfowiska 1 mm/rok wiek ich szacuje się na 6000–8000

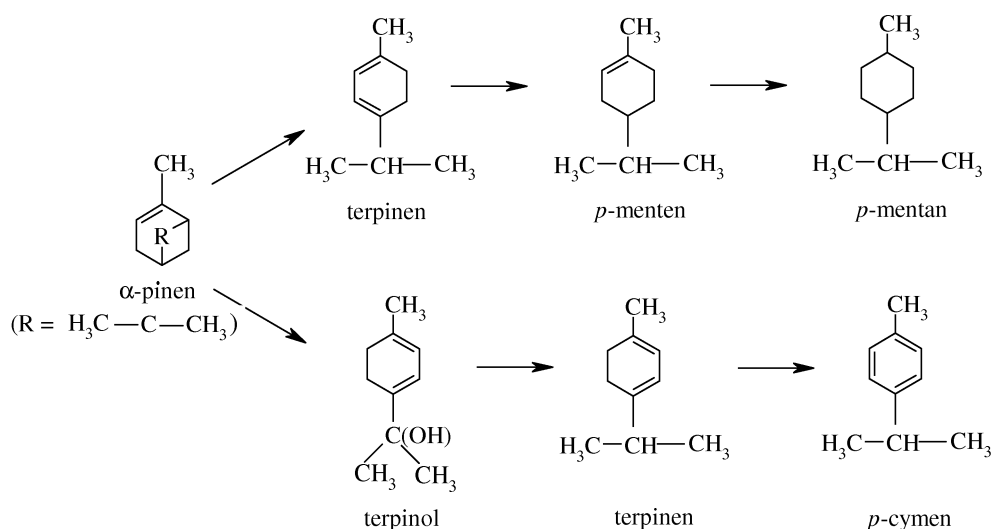
lat. Różnice w składzie wyekstrahowanych żywic pozwoliły określić kolejność zachodzących w nich przemian. Najpierw następuje utrata składników lotnych z utworzeniem twardej pozostałości składającej się w 85–95% z kwasów żywicznych pierwotnych – kwasu neoabietynowego i lewopimarowego. Kwasy te w procesie izomeryzacji ulegają przekształceniu w bardziej trwałe kwas abietynowy. Jego zawartość rośnie, żywica wydzielona z 50-letnich pni sosny wydobytych z torfowiska zawiera już 60% kwasu abietynowego i 35% kwasów żywicznych pierwotnych. Z upływem czasu pierwotne kwasy żywiczne w całości izomeryzują, a z powstającego kwasu abietynowego w procesach odwodornienia, redukcji i dekarboksylacji tworzą się węglowodory będące pochodnymi perhydrofenantrenu i fenantrenu. Żywica z 500-letnich pni zawierała ponad 36% fichtelitu i ponad 17% retenu. Schemat przemiany kwasu abietynowego do węglowodorów pokazano na rysunku 14.



Rys. 14. Schemat przemiany kwasu abietynowego do węglowodorów

Z głębokością zalegania pni w torfowisku, a więc z upływem czasu, w wydzielonej żywicy zwiększa się zawartość fichtelitu i retenu, zmniejsza się zaś kwasów żywicznych. Zawarte w roślinach triterpenoidy w okresie tworzenia się torfu ulegają jedynie nieznacznym przemianom. Obecność *p*-cymenu i *p*-mentanu w pniach star-

szych niż 500 lat sosen przypisuje się procesom dehydrogenizacyjno-hydrogenizacyjnym, jakim mógł ulec α -pinen (rys. 15).

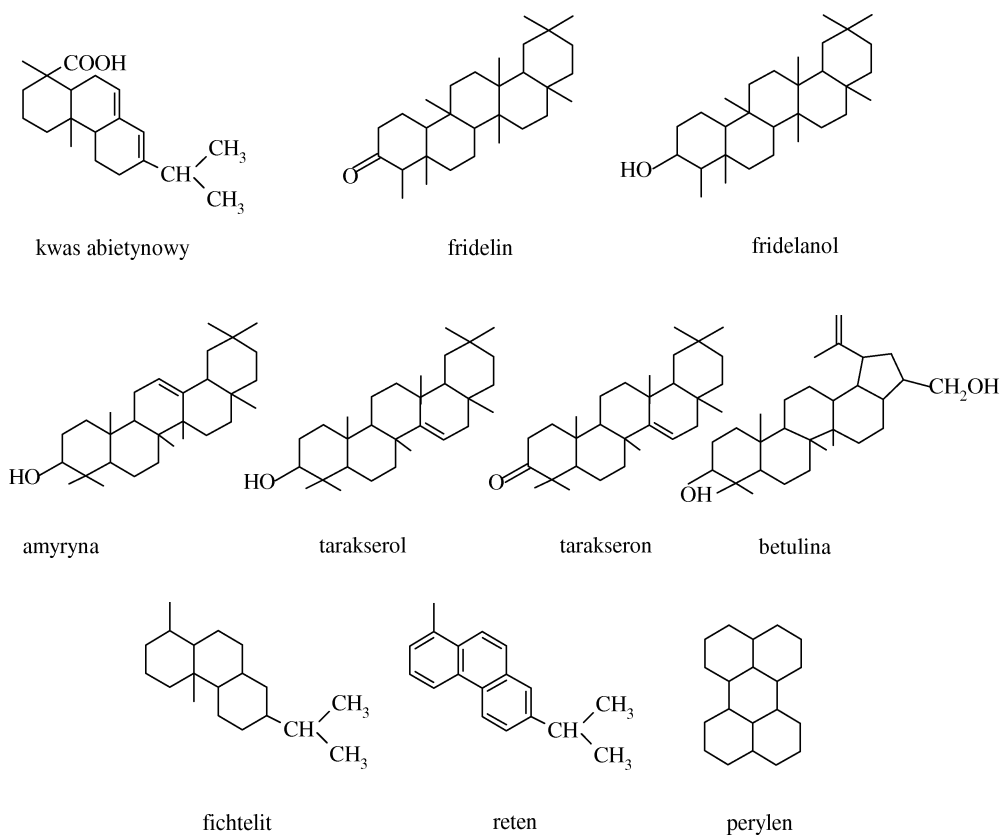


Rys. 15. Przemiany α -pinenu do *p*-mentanu i *p*-cymenu

Poza węglowodorami nasyconymi o normalnym i rozgałęzionym łańcuchu węglowym w części żywicznej ekstraktu torfowego zidentyfikowano 4,4% węglowodórów nienasyconych. Są to przede wszystkim pentacykliczne węglowodory C₃₀H₅₀ o jednym wiązaniu podwójnym w pierścieniu lub w łańcuchu bocznym [33]. Z cyklicznych węglowodórów stwierdzono obecność perylenu i śladowe ilości benzopirenu. W bituminach torfowych i bituminach węgla brunatnego charakterystyczne jest zmniejszenie zawartości steroidów. W procesie tworzenia się torfu ilość steroidów się zmniejsza najpierw powoli, by w okresie tworzenia się węgla brunatnego ulec znacznemu przyspieszeniu. W procesie diagenety następuje intensywne przekształcanie się steroidów w policykliczne skondensowane węglowodory, tak że w ekstraktach węgla kamiennych już nie występują. Niektóre związki zawarte w części żywicznej bituminów torfowych pokazano na rysunku 16.

W stadium tworzenia się węgla brunatnego skład chemiczny żywicy nadal się zmienia. Składniki żywiczne większości bituminów węgla brunatnego noszą nazwę żywicy montanowej. Klasyczne metody rozdziału i analizy składników skomplikowanej mieszaniny, jaką stanowi żywica montanowa, nie zawsze umożliwiały identyfikację zawartych w niej związków. Zadowolano się zazwyczaj sumarycznym wzorem i określeniem właściwości. W latach 1960–1980, gdy do analizy bituminów z węgla brunatnego, w tym także i żywicy montanowej, wprowadzono metody chromatograficzne i spektroskopowe, zidentyfikowano wiele nowych związków. Takie kompleksowe badania wykonano przede wszystkim w byłej Czechosłowacji, NRD i ZSRR.

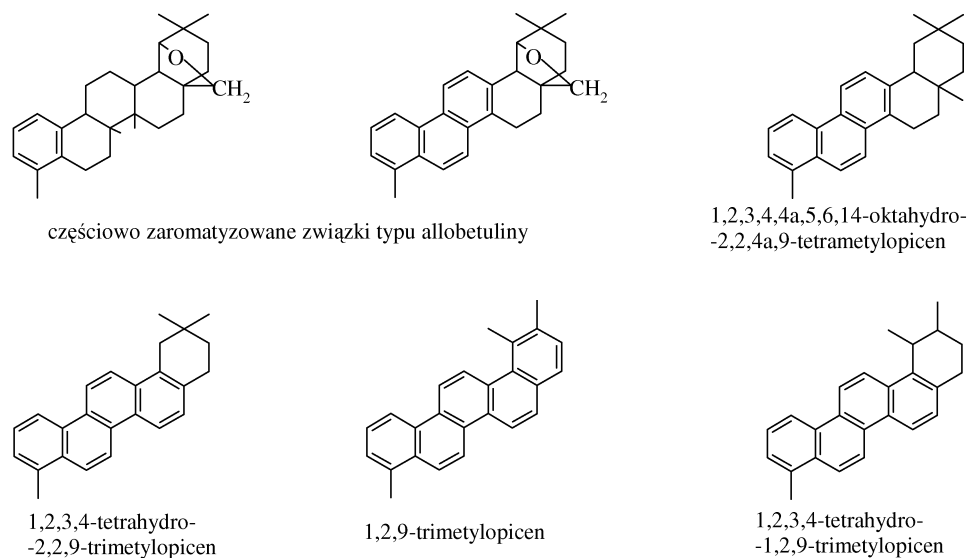
Blizsze dane o zastosowanych metodach i wynikach tych badań były już przedstawiane w opublikowanej w 1988 r. monografii [1].



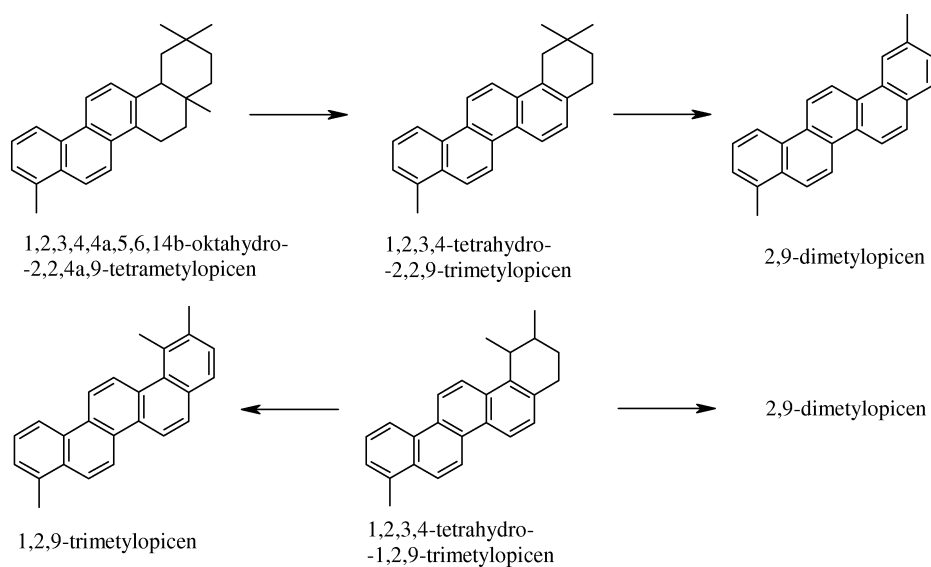
Rys. 16. Związki zawarte w części żywicznej bituminów torfowych

Związki wyizolowane z żywicy montanowej należą do grupy diterpenoidów i triterpenoidów oraz do skondensowanych policyklicznych węglowodorów o większym już stopniu aromatyzacji. Niektóre związki wydzielone z części żywicznej bituminów węgla brunatnego i schemat aromatyzacji węglowodorów policyklicznych przedstawiono na rysunkach 17 i 18 [34].

Możliwość tworzenia się policyklicznych aromatów ze związków zawartych w żywicy montanowej została potwierdzona w badaniach laboratoryjnych. Reakcje te zachodzą w temperaturze około 500 °C. W procesach tworzenia się torfu i węgla brunatnego tak wysoka temperatura nie występuje, na co wskazuje obecność w składzie żywicy montanowej związków labilnych, które w podwyższonej temperaturze łatwo



Rys. 17. Związki zawarte w części żywicznej bituminów węgla brunatnego



Rys. 18. Schemat aromatyzacji skondensowanych węglowodorów policyklicznych

uległyby przemianom. Niewykluczone jest również obniżenie temperatury przeobrażeń składników żywicy w obecności katalizatorów, takie oddziaływanie chlorków niektórych dwu- i trójwartościowych metali stwierdzono bowiem w odniesieniu do steroidów.

8. Torf jako surowiec do otrzymywania wosku

Mimo licznych badań nad doborem odpowiedniego surowca i rozpuszczalnika ekstrakcja torfu w celu uzyskania surowego wosku torfowego nie znalazła zastosowania w skali przemysłowej. W skład bituminów torfowych, także bituminów z węgla brunatnego, wchodzi dwa podstawowe składniki grupowe: substancje woskowe i substancje żywiczne. Ich procentowe udziały mogą być bardzo różne. Wydajność i skład grupowy ekstraktu zależą od pochodzenia torfu, zastosowanego rozpuszczalnika i warunków procesu ekstrakcji. Znaczenie technologiczne mają wyłącznie ekstrakty bogate w składniki woskowe. Bituminy torfowe charakteryzują się stosunkowo dużą zawartością żywic (do 75%) i uzyskanie z nich frakcji woskowej nadającej się do dalszej przeróbki do półsyntetycznych wosków torfowych jest trudne. Najbardziej przydatne do tego celu okazały się torfy wysokie, w których zawartość bituminów jest znacznie większa niż w torfach niskich. Torf nadający się do ekstrakcji składników woskowych powinien charakteryzować się stopniem rozkładu większym niż 35%, zawartością popiołu nie przekraczającą 8% i mniejszą niż 50% zawartością wody. W technologii ekstrakcji takiego surowca użyto benzyny jako rozpuszczalnika i założono wydajność ekstraktu przekraczającą 5% w przeliczeniu na suchy torf [24]. Benzyna jako rozpuszczalnik alifatyczny, mimo mniejszej wydajności ekstraktu niż w przypadku zastosowania benzenu lub toluenu, daje produkt bogatszy w składniki woskowe. W tabeli 3 podano dla przykładu wydajność i charakterystykę surowego wosku torfowego wyekstrahowanego benzyną BR-2 z torfu wysokiego o stopniu rozkładu 45%.

Właściwości i skład ekstraktu zależą również od warunków wstępnej obróbki torfu [35–37]. Wydajność ekstraktów nawet z wybranych torfów jest z reguły mniejsza niż z ekstrakcyjnego węgla brunatnego, a zawartość w nich żywic – większa. Z surowego wosku torfowego, podobnie jak z surowego wosku montanowego, po procesach odżywiania, rafinacji i dalszych chemicznych modyfikacji można uzyskać. Ekstrakcja torfu w celu otrzymywania wosków w skali przemysłowej nie jest stosowana,

w przeciwieństwie do ekonomicznie bardziej uzasadnionej ekstrakcji bitumicznych węgli brunatnych.

Tabela 3. Charakterystyka surowego wosku torfowego (ekstrakt benzynowy)

Oznaczenie	Wynik
Wydajność ekstraktu (% suchego torfu)	6,41%
Skład grupowy	
woski (część nierozpuszczalna w benzynie w temperaturze 0–5 °C)	61,4%
żywice (część rozpuszczalna w benzynie w temperaturze 0–5 °C)	38,6%
Temperatura kroplenia (metoda Ubbelohda)	71–73 °C
Liczby charakterystyczne	
liczba kwasowa	44 mg KOH/g
liczba zmydlania	128 mg KOH/g
liczba estrowa (różnica l. zmydlania i l. kwasowej)	84 mg KOH/g
liczba jodowa	22 g J ₂ /100 g
Analiza elementarna	
zawartość pierwiastka C	80,5%
zawartość pierwiastka H	12,7%
zawartość pierwiastka O	5,9%
zawartość pierwiastka N	0,9%

9. Technologie otrzymywania surowego wosku montanowego

Składnikami grupowymi bituminów węgla brunatnego są: woski, żywice i asfalt montanowy, nazywany dawniej substancją ciemno zabarwioną. Oznaczenie składu grupowego bituminów opiera się na umownych metodach ekstrakcyjnych. Przyjmuje się, że zawartości żywic odpowiada część bituminów rozpuszczalna w 20 °C w acetonie, zawartości asfaltu montanowego zaś – część nierozpuszczalna we wrzącym izopropanolu [39]. Podstawowymi składnikami bituminów węgla brunatnego są substancje woskowe i żywiczne. Zawartość składników asfaltowych jest z reguły niewielka i zależy od rozpuszczalnika zastosowanego do ekstrakcji węgla. Udziały procentowe składników grupowych mogą być bardzo różne. Wartość technologiczną mają tylko ekstrakty bogate w substancje woskowe, zwane surowym woskiem montanowym. Składniki woskowe, żywiczne i substancje ciemno zabarwione, zarówno w stałym, jak i stopionym surowym wosku montanowym są rozłożone równomiernie i stanowią mieszaninę homogeniczną. Części nierozpuszczalne we wrzącym izopropanolu, uważane za miarę zawartości asfaltu montanowego, stanowią produkt wzbogacony w składniki o intensywnym ciemnym zabarwieniu. Zawierają one również niewielką ilość wosków i żywic. Część ciemno zabarwionych związków przechodzi również do roztworu izopropanolu. Dlatego w oznaczeniach składu grupowego surowego wosku montanowego coraz częściej zamiast zawartości asfaltów oraz substancji ciemno zabarwionych podaje się procentową zawartość części nierozpuszczalnych we wrzącym izopropanolu. Powinna być ona jak najmniejsza, gdyż obecność tych substancji w znacznym stopniu utrudnia proces rafinacji wosku ze względu na zwiększone zużycie odczynników rafinacyjnych i dużą lepkość wosku. W tabeli 4 podano lepkość surowego wosku montanowego Romonta, wosku odżywiczonego oraz wosku po wydzieleniu substancji asfaltowych [39].

Rozdział części nierozpuszczalnych we wrzącym izopropanolu na grupy związków i dalsza ich analiza sprawia trudności ze względu na zwiększoną w nich obecność połączeń dwufunkcyjnych (oksykwasów tłuszczowych, oksykwasów żywicznych, kwasów dwukarboksylowych i in.). W trakcie oznaczeń z tych niestabilnych zwią-

ków tworzą się produkty o dużej masie cząsteczkowej, trudno rozpuszczalne i charakteryzujące się wysoką temperaturą topnienia. Substancje asfaltowe stanowią grupę składników surowego wosku montanowego, której skład chemiczny jest najmniej poznany. Zawierają one największą ilość siarki (do 4%) i popiołu (ok. 3%). Zawartość siarki oraz mydeł żelazowych oksy- i polioksykwasów woskowych i żywicznych powoduje czarną barwę asfaltu montanowego. Z reakcji modelowych wiadomo, że prawie biały techniczny kwas montanowy zawierający nawet znikomy procent siarki ogrzewany w powietrzu w 110 °C w obecności śladów żelaza przekształca się w czarny produkt. Dokładniejsze omówienie warunków tworzenia się i analizy składników asfaltowych zawarty w ekstraktach węgla brunatnych wykracza poza ramy tej książki.

Tabela 4. Lepkość surowego wosku montanowego przed wydzieleniem żywicy i substancji ciemno zabarwionych oraz po usunięciu tych składników

Rodzaj wosku	Lepkość ($\times 10^{-6}$) [m^2/s], 105 °C
Surowy wosk montanowy	65
Surowy wosk montanowy odżywiczony	52
Surowy wosk montanowy odżywiczony po wydzieleniu substancji ciemno zabarwionych	30

Surowy wosk montanowy jest głównie produkowany w Niemczech przez firmę WIBRAG Romonta, Montanwerk Röblingen. W byłej NRD zakład ten nosił nazwę Braunkohlenkombinat „Gustav Sobottka” – Werk Amsdorf i produkował około 35 000 Mg surowego wosku montanowego rocznie, co stanowiło ok. 80% produkcji światowej. Produkt ten znany był na świecie jako wosk marki Riebeck, potem jako wosk Romonta. Surowy wosk Romonta, uważany za produkt standardowy, zawierał 11–15% żywicy i 3–5% asfaltów.

Ze względu na ciemnobrązową barwę wosk Romonta nie zawsze w nadaje się do bezpośredniego zastosowania. Około 60% tego wosku przerabia się różnymi metodami rafinacji i dalszych modyfikacji (estryfikacja glikolami, dodatek emulgatorów, wapniowanie i in.). Otrzymuje się wiele gatunków jasnych, półsyntetycznych wosków montanowych o różnych właściwościach fizycznych i chemicznych, odpowiednich od ich przyszłego zastosowania. Metody rafinacji surowego wosku montanowego i modyfikacji uzyskanych rafinatów przedstawiono w kolejnych rozdziałach książki. Otrzymywanie w skali przemysłowej surowego wosku montanowego jest związane przede wszystkim z dostępnością węgla brunatnego odpowiedniej jakości.

Przemysłowe metody ekstrakcji węgla brunatnego i dalszego przerobu surowego wosku montanowego mają już długą historię. Pierwszy mały zakład został uruchomiony w 1900 r. przez firmę Schliemann u. Co. w Völpke. W latach 1905–1916 powstało w Niemczech 8 kolejnych małych zakładów ekstrakcji o produkcji od 500 do 2000 t/rok [41]. Pierwszy wielkoprzemysłowy zakład zbudowano w 1922 r. w Ams-

dorf koło Röblingen. Z powodu trudności gospodarczych lat dwudziestych, awarii bądź wyeksploatowania złoża węgla ekstrakcyjnego większość małych zakładów została zamknięta. Pozostały jedynie fabryki w Wansleben k. Röblingen (zamknięta w 1960 r.), w Völpke (zajmująca się jedynie przerobem surowego wosku montanowego) oraz wielkoprzemysłowy zakład w Amsdorf. Zapotrzebowanie na surowy wosk montanowy wzrosło, gdy od 1927 r. do jego przerobu zamiast metody destylacyjnej, zastosowano bardziej zachowawczą rafinację kwasem chromowym i dalszą modyfikację rafinatów. Otrzymywano w ten sposób wiele gatunków cennych, jasnych i twardych półsyntetycznych wosków estrowych [42]. Poza Niemcami stosunkowo małe zakłady ekstrakcji węgla brunatnego otwarto w USA, na Ukrainie i w Czechach. W latach 1950–1958 w Polsce istniał prowizoryczny Doświadczalny Zakład Ekstrakcji Węgla Brunatnego w Sieniawie Lubuskiej (produkcja 16 t/rok), który został zamknięty ze względów ekonomicznych [1].

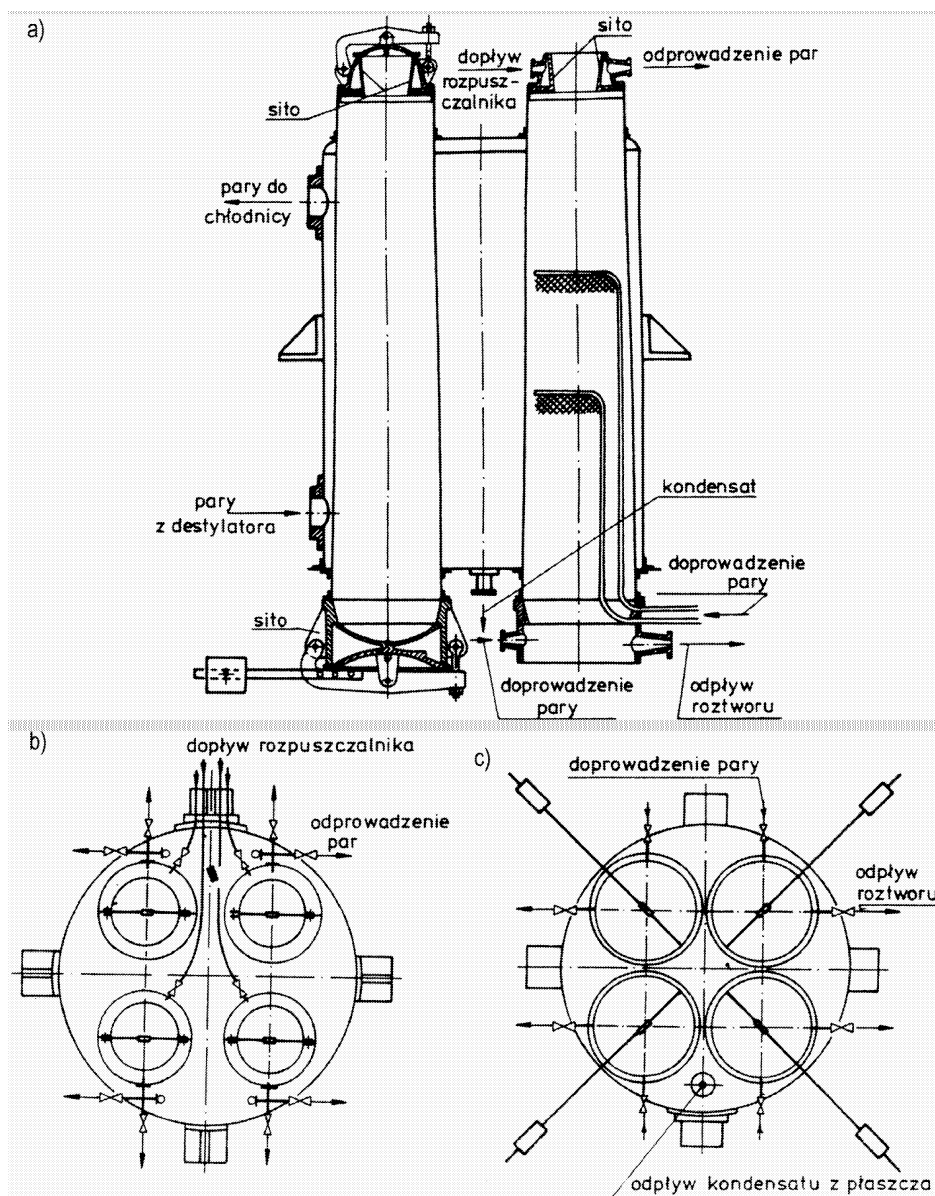
Ekstrakcyjne węgle brunatne występują dość rzadko. Dysponują nimi Niemcy we wschodniej części przedgórza Harcu, na zachód od Łaby. W pokładzie węgla brunatnego węgle ekstrakcyjne i węgle ubogie w bituminy występują w postaci warstw jednej nad drugą lub położonych obok siebie. Pasma węgla ekstrakcyjnego bogatego w substancje woskowe mają jaśniejszą barwę. Wykonuje się ich analizę i oznacza miejsca występowania. Koparka wybiera taki węgiel oddzielnie i jest on kierowany do zakładu ekstrakcji. Dobry węgiel ekstrakcyjny powinien charakteryzować się przekraczającą 8% zawartością bituminów, w których 75–80% stanowią składniki woskowe.

Dokładne dane o stosowanych technologiach procesu ekstrakcji węgla brunatnego były przedmiotem wielu publikacji [2, 18, 43]. Są to zarówno periodyczne, jak i ciągłe metody otrzymywania surowego wosku montanowego. Kolejne fazy procesu ekstrakcji w obu metodach są podobne. Składają się one z przygotowania węgla o założonym uziarnieniu i wilgotności, właściwego procesu ekstrakcji, oddestylowania rozpuszczalnika z roztworu bituminów, formowania gotowego produktu oraz usunięcia rozpuszczalnika z węgla poekstrakcyjnego. Do metod najczęściej stosowanych w przemyśle technologii ekstrakcji węgla brunatnego należy metoda periodyczna, w której używa się czterokomorowych ekstraktorów Heimanna oraz metoda ciągła systemu Griesa, w której ekstrakcji poddaje się węgiel załadowywany na tacki umocowane na poruszającej się taśmie.

9.1. Periodyczna ekstrakcja węgla brunatnego w ekstraktorach Heimanna

Periodyczną ekstrakcję węgla brunatnego w ekstraktorach Heimanna stosowano przez wiele lat po II wojnie światowej w Amsdorf, największym na świecie zakładzie produkującym standardowy surowy wosk montanowy Romonta.

Mechaniczna przeróbka węgla brunatnego przed procesem ekstrakcji, niezależnie od zastosowanej metody, jest w zasadzie taka sama. Dostarczony do zakładu ekstrakcji bitumiczny węgiel brunatny zawiera ok. 50% wody i stanowi mieszaninę ziaren różnej wielkości. Przygotowanie do procesu ekstrakcji obejmuje jego rozdrobnienie, suszenie i odsianie pyłu. Na przebieg procesu ekstrakcji ma bowiem wpływ zarówno



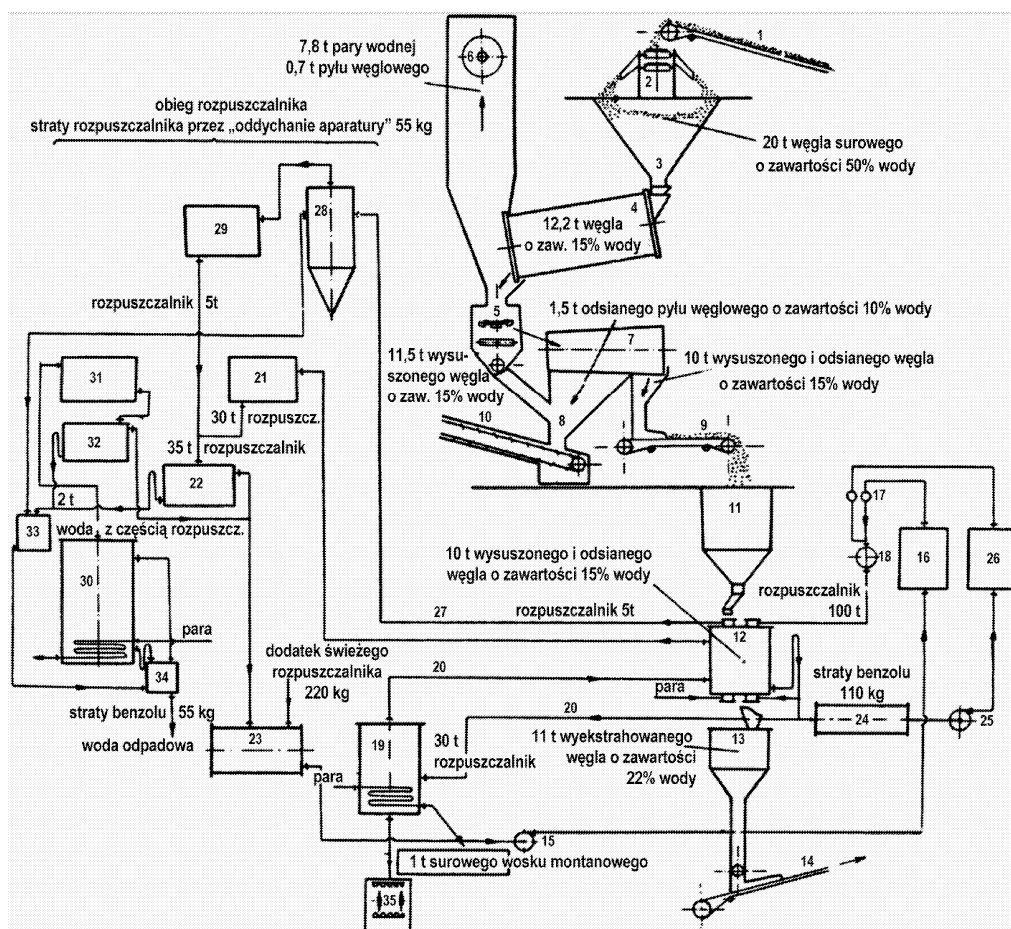
Rys. 19. Ekstraktor Heimanna: a) przekrój podłużny, b) widok z góry, c) widok z dołu

zawartość wilgoci w węglu, jak i jego uziarnienie. Węgiel jest podsuszany do zawartości wilgoci około 15%, uważanej za optymalną. Pożądany jest możliwie mały rozrzut wielkości ziaren, ponieważ czas ekstrakcji ziaren dużych i małych jest różny. W dużych ekstraktorach o działaniu periodycznym, do których należą ekstraktory Heimanna, ziarna nie przekraczające rozmiarami 0,5–1 mm utrudniają przepływ rozpuszczalnika i dlatego muszą być oddzielone. Za górną granicę wielkości ziarna przyjmuje się 8–10 mm. Jeżeli zakład nie ma dodatkowej aparatury do ekstrakcji wydzielonego podziarna (np. ekstraktorów Griesa), to ta część węgla, jako surowiec do otrzymywania surowego wosku montanowego zostaje stracona. Schemat baterii ekstraktorów Heimanna pokazano na rysunku 19.

Bateria ekstraktorów składa się z czterech jednakowych komór ekstrakcyjnych w kształcie ściętego stożka, umieszczonych we wspólnej, cylindrycznej obudowie. Dolna podstawa komory jest większa, co ułatwia wyładowanie węgla poekstrakcyjnego. Każda z komór ekstrakcyjnych jest zamykana szczelnymi pokrywami od góry i od dołu. W górnej i dolnej części komór znajdują się sita zapobiegające porywaniu pyłu węglowego podczas ekstrakcji i przeparywania węgla. Baterię ekstraktorów ogrzewa się pośrednio, wprowadzając do jej obudowy pary rozpuszczalnika pochodzące z procesu oddestylowania i przeparywania bituminów. Poprawia to gospodarkę ciepłą zakładu, a także zwiększa szybkość ekstrakcji dzięki wstępnemu podgrzaniu węgla. Obieg rozpuszczalnika przez ekstraktor Heimanna polegał dawniej na lewarowaniu roztworu, podobnie jak w laboratoryjnym aparacie Soxhleta. W nowszych aparatach zastosowano przetłaczanie rozpuszczalnika od dołu komory ekstrakcyjnej pod maksymalnym ciśnieniem na wlocie 0,2 MPa. Zwiększyło to rozpuszczalność bituminów ze stosunkowo nieznacznym pogorszeniem ich jakości, spowodowanym współekstrahowaniem substancji niewoskowych. Po drugiej wojnie światowej jako rozpuszczalnik stosowano najpierw mieszaninę benzenu z alkoholami alifatycznymi, zapewniającą wprawdzie stosunkowo dużą wydajność ekstraktu, lecz o gorszym składzie grupowym. Konieczność stosowania dodatkowych urządzeń rektyfikacyjnych i zapotrzebowanie na ekstrakt o większej zawartości składników woskowych spowodowały, że do ekstrakcji zaczęto stosować sam benzol, a ostatnio – toluen. Świeży węgiel jest najpierw ekstrahowany rozpuszczalnikiem zawierającym bituminy (rozpuszczalnik ciemny), po czym dalsze ekstrahowanie prowadzi się rozpuszczalnikiem jasnym (regenerowany, uzupełniony świeżym). Ekstrakcji nie prowadzi się w sposób wyczerpujący, gdyż wymagałoby to znacznego przedłużenia jej czasu, a tym samym zmniejszałoby przepustowość ekstraktorów. W węglu poekstrakcyjnym pozostaje około 2–3% bituminów resztkowych.

W książce pominięto szczegóły procesu ekstrakcji węgla brunatnego prowadzonego w ekstraktorach Heimanna, nie omówiono także operacji związanych z destylacyjnym odzyskiem rozpuszczalnika zawracanego do obiegu, przeparyowaniem ekstraktu i węgla poekstrakcyjnego, absorpcji i odzysku rozpuszczalnika z oddzielonych warstw wodnych i przewodów wentylacyjnych rozpuszczalnika i in. Można je znaleźć w kilku opracowaniach zbiorczych [2, 16, 18, 43]. Kolejność operacji i zużycie su-

rowców do otrzymania 1 tony surowego wosku montanowego podczas ekstrakcji węgla brunatnego benzolem w ekstraktorach Heimanna pokazano na rysunku 20.



Rys. 20. Proces ekstrakcji w ekstraktorach Heimanna i zużycie surowca do otrzymania 1 tony surowego wosku montanowego: 1 – węgiel rozdrobniony (po mokrym przygotowaniu), 2 – transporter, 3 – zbiornik, 4 – suszarka rurowa, 5 – transporter węgla wysuszonego, 6 – wentylator odpylający, 7 – sito bębnowe, 8 – zsuwnia, 9 – transporter węgla przygotowanego do ekstrakcji, 10 – transporter odsianego pyłu, 11 – zbiornik węgla przygotowanego do ekstrakcji, 12 – ekstraktory Heimanna, 13 – zbiornik węgla wyekstrahowanego, 14 – transporter węgla wyekstrahowanego do kotłowni, 15 – pompa, 16 – podgrzewacz rozpuszczalnika jasnego, 17 – rozdzielacz rozpuszczalnika, 18 – wziernik (latarnia), 19 – destylator, 20 – pary rozpuszczalnika (ogrzewanie ekstraktorów), 21 – chłodnice, 22 – rozdzielacz, 23 – zbiornik rozpuszczalnika regenerowanego (jasnego), 24 – zbiornik rozpuszczalnika ciemnego (do ponownego obiegu lub destylacji), 25 – pompa, 26 – podgrzewacz rozpuszczalnika ciemnego, 27 – rurociąg odprowadzający produkty preparowania węgla wyekstrahowanego, 28 – oddzielacz pyłu, 29 – chłodnica, 30 – kolumna destylacyjna, 31 – chłodnica, 32 – rozdzielacz, 33 – zbiornik roztworu wodnego części rozpuszczalnika, 34 – wymiennik ciepła, 35 – urządzenie do formowania surowego wosku montanowego

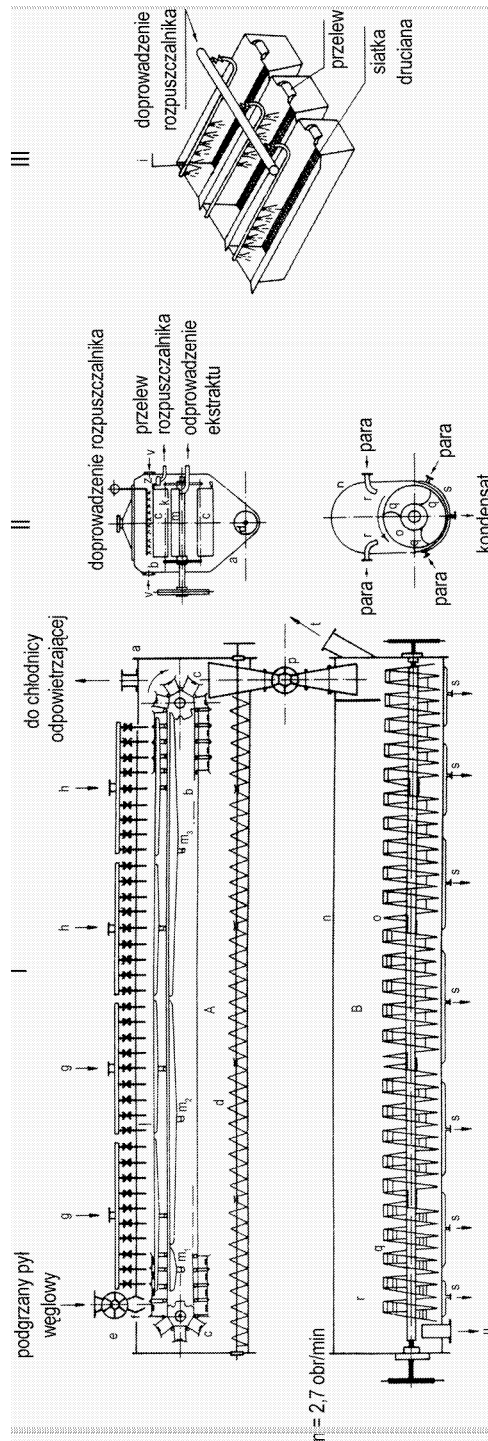
Stosowane w przemyśle ekstrakcje periodyczne zarówno w ekstraktorach Heimanna, jak i ekstraktorach obrotowych Volkmar-Höniga (zakład w Pile koło Karlowych Warów) nie są już eksploatowane. W Zakładach w Amsdorf periodyczną metodę ekstrakcji węgla brunatnego zastąpiono bardziej ekonomiczną i bezpieczniejszą metodą ciągłą z użyciem ekstraktorów konstrukcji Griesa.

9.2. Ciągła ekstrakcja węgla brunatnego w ekstraktorach Griesa

Po przygotowaniu węgla brunatnego do periodycznej ekstrakcji pozostaje niewykorzystane podziarno (ziarno poniżej 0,5 mm), stanowiące od 13 do 30% tego węgla. Spalanie podziarna było marnotrawstwem tego surowca, bogatego w bituminy. Spośród zaprojektowanych aparatów do ekstrakcji pyłów do produkcji surowego wosku montanowego najlepszy okazał się ekstraktor konstrukcji Griesa. Ekstrakcji poddaje się w nim węgiel brunatny o uziarnieniu 0,09–1 mm. Metodę tę w literaturze nieścisłe nazywa się ekstrakcją pyłów, podczas gdy w brykietowniach węgla brunatnego za pył uważa się ziarno o wymiarach od 0 do 0,2 mm. Metodę ciągłą ekstrakcji węgla brunatnego z zastosowaniem ekstraktorów Griesa poza zakładem w Amsdorf wprowadzono w Aleksandrii na Ukrainie (Semenovskii Zavod Gornogo Voska).

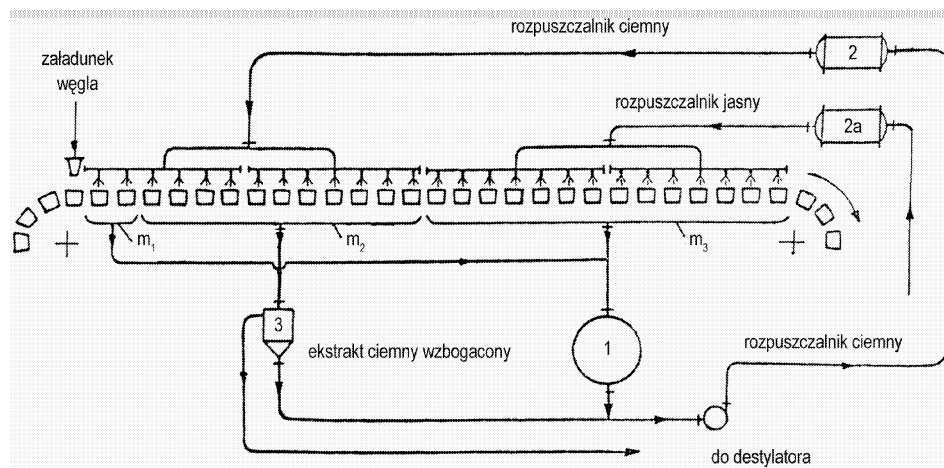
Schemat aparatu ekstrakcyjnego systemu Griesa pokazano na rysunku 21. Składa się on z właściwej komory ekstrakcyjnej i położonej niżej komory preparowania wyekstrahowanego węgla. W komorze ekstrakcyjnej znajduje się w ciągłym ruchu taśma z tacami, na które jest załadowywany węgiel. Tace te, o wymiarach $1 \times 0,25 \times 0,20$ m, mają dna wykonane z dziurkowanej blachy, na których są umieszczone druciane sita o średnicy oczek 0,3 mm. Ekstrakcji poddaje się ziarno o średnicy do 1 mm, zawierające ok. 75% frakcji o średnicy nie przekraczającej 0,5 mm. Zawartość ziaren poniżej 0,088 mm nie może przekraczać 7–8%, gdyż utrudniają one przepływ rozpuszczalnika przez warstwę węgla znajdującą się na tacach (20 cm). Węgiel przed załadowaniem do tac zostaje wstępnie podgrzany do 70 °C. Polepsza to jego zwilżalność i przepuszczalność rozpuszczalnika. Na rysunku 22 pokazano obieg rozpuszczalnika w ekstraktorze Griesa.

Obieg rozpuszczalnika w ekstraktorze Griesa odbywa się w przeciwnym kierunku. Zarówno rozpuszczalnik ciemny (pochodzący z końcowego etapu ekstrakcji węgla), jak i rozpuszczalnik jasny (regenerowany z uzupełnieniem świeżego) przed wprowadzeniem do ekstraktora są podgrzewane do 70 °C. Do zbiornika ekstraktu ciemnego dołącza się ekstrakt z pierwszego zalania węgla rozpuszczalnikiem ciemnym, ponieważ zawiera on część najdrobniejszych ziaren pyłu węglowego, które przeszły przez znajdującą się na dnie tacy sito 0,3 mm. Przez ponowne zawrócenie do obiegu pył ten zostaje odfiltrowany na ekstrahowanej warstwie węgla. Po przejściu przez oddzielacz pyłu ekstrakt ciemny z dalszych tac jest kierowany do destylatora. Oddestylowany



Rys. 21. Schemat aparatu ekstrakcyjnego systemu Griesa: I – przekrój podłużny, II – przekrój poprzeczny, III – taca ekstrakcyjna.

A. Komora ekstrakcyjna: a) obudowa ekstraktora, b) ruchoma taśma, c) tace ekstrakcyjne, d) podnośnik ślimakowy, e) śluza załadownicza, f) tuleja załadownicza (ogrzewana), g) doprowadzenie rozpuszczalnika ciemnego, h) doprowadzenie rozpuszczalnika jasnego, i) dysze zraszające, k) sito, l) rynna przelewowa dla rozpuszczalnika, m₁-m₃ – wanny zbiorcze ekstraktu, v – szkło wziernie. B. Komora do przetwarzania węgla: n – obudowa, o – transporter ślimakowy, p – śluza węgla wyekstrahowanego, g) łopatki, r) doprowadzenie pary bezpośredniej, s) płaszcz grzewczy, t) odprowadzenie par, u) wylot węgla poekstrakcyjnego, przetwarzanego



Rys. 22. Obieg rozpuszczalnika w ekstraktorze Griesa: 1 – zbiornik ekstraktu ciemnego, 2, 2a – podgrzewacze, 3 – oddzielnik pyłu, m₁–m₃ – wanny ekstraktu

rozpuszczalnik wraca do obiegu, a płynny surowy wosk montanowy poddaje się formowaniu. Cztery ostatnie tace przed zwrotem taśmy nie są już zraszane rozpuszczalnikiem, następuje w nich proces ociekania. W momencie zwrotnego ruchu taśmy wyekstrahowany węgiel wypada i przechodzi do komory przeaparowania, w której następuje odpędzenie rozpuszczalnika z węgla poekstrakcyjnego przez ogrzewanie dolnej części komory parą pośrednią, a także przez doprowadzenie pary bezpośredniej. Węgiel przesuwany się za pomocą ślimaka specjalnej konstrukcji jest jednocześnie podrzucany łopatkami, co ułatwia jego przeaparowania. Pozbawiony rozpuszczalnika węgiel poekstrakcyjny jest przesyłany do kotłowni. Pary rozpuszczalnika i pary wodnej przez oddzielnik pyłu są odprowadzane do chłodnicy w celu odzysku rozpuszczalnika, który wraz z rozpuszczalnikiem oddestylowanym z roztworu bituminów i po uzupełnieniu strat świeżym rozpuszczalnikiem wraca do obiegu jako rozpuszczalnik jasny. Surowy wosk montanowy był produkowany w postaci kostek w kształcie ściętych ostrosłupów, a także płatków i drobnego granulatu. Dokładniejsze dane dotyczące otrzymywania surowego wosku montanowego z zastosowaniem ekstraktorów Griesa opublikowano w [1].

9.3. Połączenie procesu ekstrakcji węgli brunatnych z częściowym odżywiczeniem bituminów

O opłacalnej produkcji surowego wosku montanowego decydują przede wszystkim zasoby odpowiedniego węgla brunatnego. Poza ilością uzyskiwanego ekstraktu

podstawowymi kryteriami oceny przydatności węgla brunatnego do procesu rafinacji i zastosowania w innych gałęziach przemysłu są właściwości fizykochemiczne surowego wosku montanowego i jego skład grupowy. Warunki te spełnia tylko niewiele węgli brunatnych, w tym także bogatych w bituminy. Skład otrzymywanego ekstraktu zależy bowiem od rodzaju roślin okresu trzeciorzędowego, z których utworzył się dany węgiel. Tylko wówczas, gdy w jego tworzeniu się stosunkowo znaczny udział miały rośliny zawierające substancje woskowe, a w wyniku procesu uwęglania nastąpiło jeszcze dodatkowe ich wzbogacenie, powstaje węgiel ekstrakcyjny odpowiedni do produkcji surowego wosku montanowego.

Typowe węgle brunatne ekstrakcyjne znajdują się w Niemczech, na zachód od Łaby, na południowo-wschodnim i północno-wschodnim podgórzu Harzu. Do procesu ekstrakcji wykorzystuje się trzeciorzędowy węgiel brunatny pochodzenia autochtonicznego z Oberröblingen, w pokładach którego już dość dawno znaleziono pasma węgla bitumicznych bogatych w substancje woskowe. W zakładach w Amsdorf ok. 90% węgla poddawanych ekstrakcji stanowiły węgle z kopalni Röblingen, a 10% – z kopalni Nachterstedt. Przeciętna zawartość bituminów i ich skład grupowy podano w tabeli 5.

Tabela 5. Wydajność i skład grupowy bituminów węgla brunatnych poddawanych w Niemczech procesowi ekstrakcji

Nazwa oznaczenia	Węgiel z Röblingen	Węgiel z Nachterstedt
Wydajność bituminów B^d , % (ekstraktu benzenowego w aparacie Graefego)	11–13	13–15
Skład grupowy bituminów		
żywice (części rozpuszczalne w acetonie)	12–15	11–13
asfalty (części nierozpuszczalne we wrzącym izopropanolu)	2–4	2–4
woski	81–86	83–87

Ważniejsze grupy związków w wosku Romonta są następujące:

- 20% składników kwaśnych:
 - 12% kwasy monokarbonowe,
 - 6,5% acylowane hydroksykwasy z kwasami woskowymi,
 - 1,5% półestry z kwasami dikarbonowymi,
- 66% składników neutralnych:
 - 35% estry kwasów monokarbonowych,
 - 18% estry alkoholi woskowych z hydroksykwasami,
 - 11% estry dioli z kwasami dikarbonowymi,
 - 2% węglowodory.

Liczba kwasowa wosku Romonta wynosi 29 ± 5 mg KOH/g, liczba zmydlania 98 ± 8 mg KOH/g, a punkt kroplenia według Ubbelohde od 80 do 84 °C [44].

Ekstrakty z większości czeskich, amerykańskich, rosyjskich i innych zagranicznych bitumicznych węgli brunatnych zawierają z reguły o wiele więcej substancji żywicznych, a czasami i asfaltowych. Ogranicza to możliwość ich praktycznego wykorzystania. Zbyt mała zawartość składników woskowych dyskwalifikuje je jako surowiec do otrzymywania np. jasnych półsyntetycznych wosków montanowych.

W zależności od pochodzenia bituminy z polskich węgli brunatnych zawierają 21–70% żywic i 0,3–16% asfaltów. Są więc znacznie uboższe w substancje woskowe niż surowy wosk montanowy otrzymywany w Niemczech. Aby otrzymać z nich produkt podobny do standardowego normalnego surowego wosku montanowego Romonta, konieczne są dodatkowe procesy prowadzące do zmiany składu grupowego ekstraktów, głównie ich odżywiczenie. Z dotychczas poznanych krajowych węgli brunatnych węgiel z nieistniejącej już kopalni „Kaławsk” (pole południe II) stanowił stosunkowo najbardziej odpowiedni surowiec do otrzymywania surowego wosku montanowego. Średnia wydajność wyekstrahowanych benzenem bituminów wynosiła 16,7% (liczonych na suchy węgiel), zawartość żywic od 21,5 do 25,8% (oznaczonych metodą acetonową). W tabeli 6 podano wydajność i skład grupowy bituminów otrzymanych z wybranych prób krajowych węgli brunatnych [45, 46].

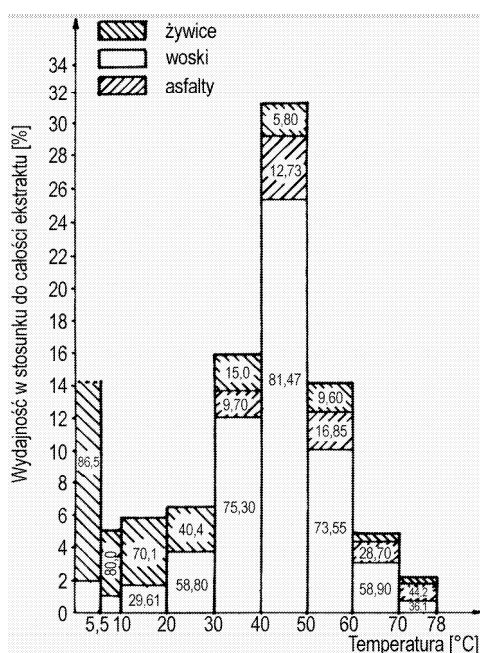
Tabela 6. Wydajność i skład grupowy bituminów z krajowych węgli brunatnych

Nazwa oznaczenia	Węgle brunatne*			
	1	2	3	4
Wydajność bituminów B^d , % (ekstraktu benzenowego w aparacie Graefego)	22,9	7,3	12,8	20,2
Skład grupowy bituminów				
żywice (części rozpuszczalne w acetonie)	24,8	37,6	40,7	69,5
asfalty (części nierozpuszczalne we wrzącym izopropanolu)	13,1	6,3	3,7	0,3
woski	62,1	56,1	55,6	30,2

*1 – węgiel z kopalni „Kaławsk”, Pole Południe II, 2 – węgiel z kopalni Konin, 3 – węgiel z odwiertu złoża Legnica, wybrana próba, bogata w bituminy, 4 – węgiel z kopalni Turów, nietypowa próba o dużej zawartości bituminów.

Po prostej ekstrakcji benzenem polskich węgli brunatnych wydajność żywic w uzyskanych bituminach jest bardzo duża. Aby z węgli tych otrzymać surowy wosk montanowy z zawartością żywic nie przekraczającą 15% (odpowiednik wosku Romonta), potrzebne jest opracowanie prostej metody ich odżywiczenia. Okazało się, że możliwe jest połączenie procesu ekstrakcji węgla i odżywiczenia w jeden ciąg technologiczny. Przez dłuższy czas do przemysłowej ekstrakcji węgla brunatnego stosowano benzen. Ilość i skład grupowy frakcji benzenowych w znacznym stopniu zależą od temperatury ekstrakcji i zmieniają się w miarę postępującego procesu. W niższej temperaturze wydajność uzyskiwanych bituminów jest mniejsza, lecz selektywność procesu ekstrakcji na tyle duża, że w temperaturze pokojowej przechodzą do roztworu

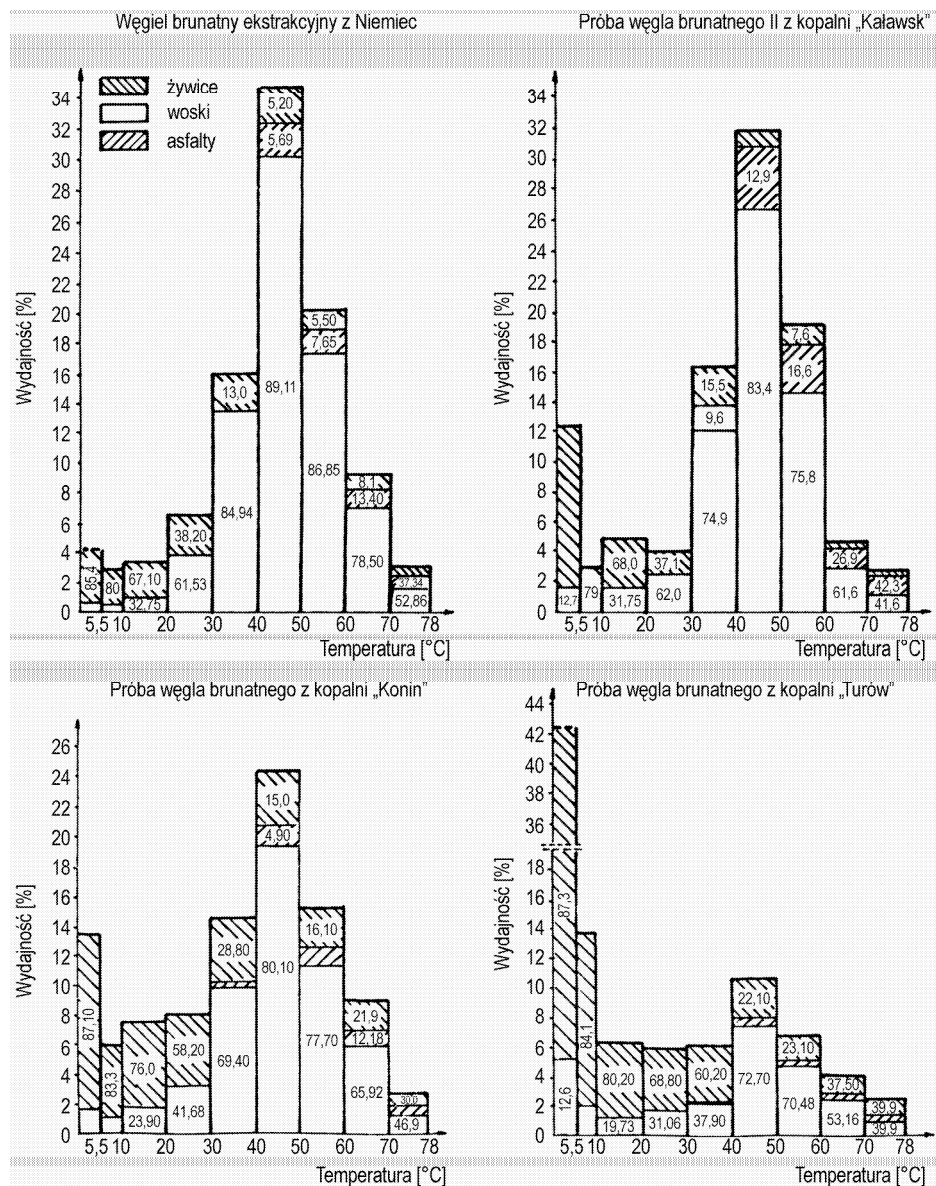
głównie substancje żywiczne. Badania procesu selektywnej ekstrakcji węgla brunatnych benzenem prowadzono na Politechnice Wrocławskiej [2, 45, 47]. Miały one na celu opracowanie stosunkowo prostej metody poprawy jakości ekstraktów benzenowych otrzymywanych z węgla brunatnych o dużej zawartości żywic, a także i asfaltów w bituminach. Określano wydajność, zawartość żywic i asfaltów w kolejno uzyskiwanych frakcjach benzenowych, począwszy od temperatury krzepnięcia benzenu do temperatury nieco niższej od jego temperatury wrzenia. W warunkach takiej selektywnej ekstrakcji temperaturowej węgla wydzielano następujące po sobie frakcje w temperaturze 5,5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 i 78 °C. Wydajność poszczególnych frakcji oraz zawartość w nich żywic i asfaltów dla węgla brunatnego z kopalni Kaławska pokazano na rys. 23.



Rys. 23. Wydajność i skład grupowy poszczególnych frakcji ekstraktów benzenowych węgla z kopalni Kaławska w warunkach wzrastającej temperatury ekstrakcji

Procentowy udział żywic jest największy w pierwszej frakcji (ekstrakt w 5,5 °C), po czym zmniejsza się i osiąga minimum w temperaturze 50 °C. We frakcjach otrzymanych w temperaturze do 20 °C zawartość żywic jest bardzo duża. Frakcje otrzymane w temperaturze do 30 °C praktycznie nie zawierają natomiast asfaltów, których nagromadzenie występuje głównie we frakcjach wydzielonych w temperaturze 70 i 78 °C. Prawidłowości te potwierdziły badania na węglach brunatnych o większej zawartości żywic. Wydajność ekstraktu benzenowego w 5,5 °C w stosunku do wydajności ekstraktu sumarycznego (odpowiadającego zawartości bituminów) znacznie się zwiększa w węglach

brunatnych wraz ze zwiększającą się zawartością żywic w ich bituminach. Na rysunku 24 pokazano wydajność i skład grupowy frakcji ekstraktów benzenowych uzyskanych w warunkach wzrastającej temperatury ekstrakcji dla prób węgla znacznie różniących się zawartością żywic.



Rys. 24. Wydajność i składy grupowy frakcji ekstraktów benzenowych węgla brunatnych w warunkach wzrastającej temperatury ekstrakcji

Skład grupowy poszczególnych frakcji bituminów w znacznym stopniu zależy od węgla poddanego ekstrakcji.

Na podstawie wyników tych badań określono warunki selektywnej ekstrakcji poszczególnych węgli brunatnych umożliwiające zmiany składu grupowego bituminów przez częściowe usunięcie składników niewoskowych.

- Z węgli brunatnych, z których podczas prostej ekstrakcji benzenem otrzymuje się bituminy o dużej zawartości żywic, znaczną ich część można usunąć przez przeprowadzenie najpierw ekstrakcji odżywczej w temperaturze np. 20 °C.

- Aby zmniejszyć zawartość substancji asfaltowych, ekstrakcję węgla benzenem należy prowadzić w temperaturze niższej niż stosowana, np. 70 lub 65 °C.

- Aby otrzymać wosk montanowy o zmniejszonej zawartości żywic i asfaltów, należy poddać węgiel najpierw ekstrakcji odżywczej benzenem w temp. 20 °C, a następnie temperaturę ekstrakcji zwiększyć do 60–70 °C i wyekstrahować pożądaną frakcję woskową.

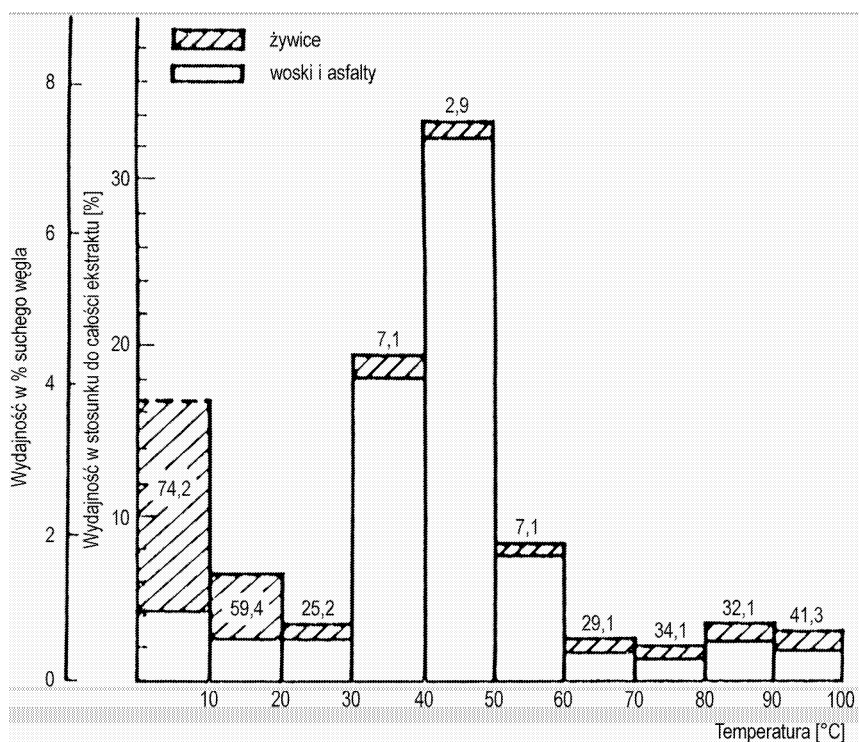
Ponieważ w warunkach przemysłowych w procesie otrzymywania surowego wosku montanowego toksyczny i łatwopalny benzen zastąpiono toluenem, więc wykonano również badania przydatności toluenu do procesu selektywnej ekstrakcji węgli brunatnych [46]. Wybrano 3 próby polskich węgli brunatnych znacznie różniących się zawartością żywic w bituminach (od 25 do 70%). Charakterystykę tych węgli podano w tabeli 7.

Tabela 7. Charakterystyka badanych węgli

Właściwości	Próba węgla brunatnego *		
	1	2	3
Wilgoć W^a , %	7,3	15,1	12,1
Popiół A^a , %	20,9	8,0	13,0
Części lotne, V^{daf} , %	70	68,5	69,2
Wydajność ekstraktu wyznaczona w aparacie Graefego			
benzenem B^a , %	22,9	20,2	12,8
toluenem, %	22,7	21,8	–
Zawartość żywic w bituminach (części rozpuszczalne w acetonie, 20 °C)			
w ekstrakcie benzenowym, %	24,8	69,5	40,7
w ekstrakcie toluenowym, %	24,8	70,4	–
Zawartość asfaltów w bituminach (część nierozpuszczalna w izopropanolu)			
w ekstrakcie benzenowym, %	13,1	0,3	3,7
w ekstrakcie toluenowym, %	13,2	0,4	3,7
Temperatura mięknięcia bituminów, °C	81,5	76,5	78,0

*1 – węgiel z kopalni „Kaławk”, Pole Południe II – jak dotychczas najlepszy polski węgiel ekstrakcyjny, 2 – nietypowa próba węgla z kopalni Turów z dużą zawartością bituminów, 3 – wybrana, bogata w bituminy, próba węgla brunatnego z odwiertu złoza Legnica.

Wykonano selektywną ekstrakcję tych węgli toluenem w termostатовanej kolumnie w warunkach takich samych jak podczas ekstrakcji benzenem. 200 g węgla o uziarnieniu 1–10 mm ekstrahowano w określonej temperaturze z szybkością 4 cm³ ekstraktu na minutę. Węgiel z kopalni „Kaławsk” poddano najpierw wyczerpującej ekstrakcji kolejno w temperaturze 10, 20, 30, ..., 100 °C, a w otrzymanych frakcjach oznaczono zawartość żywic. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 25.



Rys. 25. Wydajność i zawartość żywic w kolejnych frakcjach ekstraktów toluenowych z węgla brunatnego „Kaławsk” ze wzrostem temperatury ekstrakcji

Ekstrakty uzyskane w temperaturze do 20 °C są frakcjami bogatymi w żywice, kolejna frakcja (30 °C) ma skład podobny jak w bituminach, natomiast następne ekstrakty (do 60 °C) są frakcjami bardzo bogatymi w składniki woskowe. Frakcje otrzymane w wyższej temperaturze znów charakteryzują się zwiększoną zawartością żywic. Największą wydajność wosku wykazują frakcje otrzymane w temperaturze 40 i 50 °C, (łącznie 53% ekstraktu sumarycznego). W temperaturze przekraczającej 60 °C otrzymuje się stosunkowo mało ekstraktu. Przebieg ekstrakcji toluenem niewiele się zatem różni od ekstrakcji benzenem. Aby zatem otrzymać z węgla kaławskiego odżywczy surowy воск montanowy o standardzie wosku Romonta, należy węgiel poddać ekstrakcji odżywczej w temperaturze 20 lub 30 °C, a następnie po zwiększeniu tem-

peratury do 60 lub 70 °C (o 30–40 °C niższej od temperatury wrzenia toluenu) wydzielić pożądaną frakcję woskową. W węglu poekstrakcyjnym pozostaną wówczas mało wartościowe frakcje wzbogacone w składniki niewoskowe (żywice i asfalty z niewielką ilością składników woskowych). Wyniki takich 3-stopniowych wyczerpujących ekstrakcji węgla z kopalni Kaławsk w temperaturze 20–70–100 °C i 30–60–100 °C za pomocą toluenu podano w tabeli 8.

Tabela 8. Wydajność i charakterystyka frakcji z 3-stopniowych wyczerpujących ekstrakcji węgla Kaławsk toluenem

Oznaczenie	Ekstrakcja*					
	I			II		
	Temperatura, °C					
	20	70	100	30	60	100
Wydajność ekstraktu						
% suchego węgla	5,2	16,4	1,5	6,1	15,0	2,1
% całości ekstraktu	22,5	71,0	6,5	26,3	64,6	9,1
Zawartość żywic (części rozpuszczalne w acetonie), %	69,2	5,9	39,1	64,3	4,9	40,2
Zawartość asfaltu (części nierozpuszczalne w izopropanolu)%	0,1	7,0	18,6	0,1	6,0	18,2
Liczba kwasowa mg KOH/g	36,2	43,5	–	38,0	41,1	–
Liczba zmydlenia mg KOH/g	95,1	103	–	97,1	102	–
Liczba estrowa mg KOH/g	59,0	59,5	–	59,1	60,9	–

*I – kolejne ekstrakcje toluenem w 20, 70, 100 °C, II – kolejne ekstrakcje toluenem w 30, 60, 100 °C.

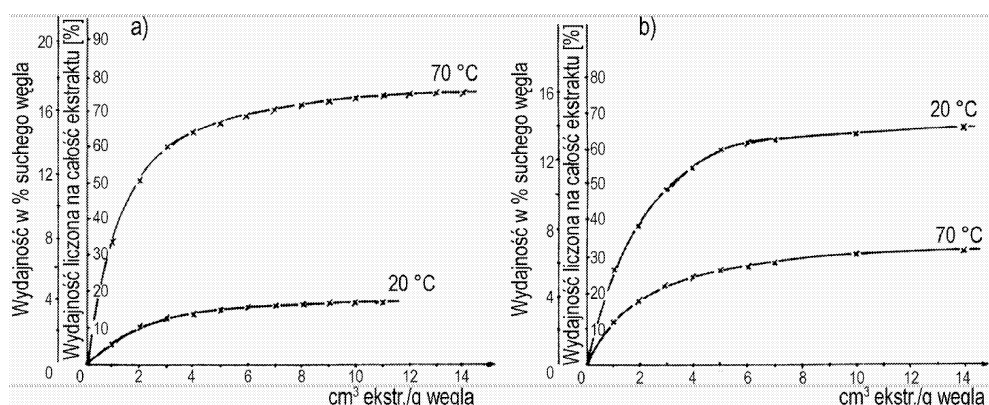
Frakcje żywiczne ekstraktów zawierają od 64 do 69% żywic. Frakcje woskowe, które stanowią od 64 do 71% ekstraktu sumarycznego, zawierają 5–6% żywic, mniej niż standardowy wosk Romonta. Kolejne frakcje uzyskane w 100 °C charakteryzują się zwiększoną zawartością żywic (ok. 40%) i dużym udziałem asfaltów (ok. 18%).

W próbach węgla z kopalni Legnica i Turów, charakteryzujących znacznie większą zawartością żywic w bituminach, udziały frakcji uzyskanych w 20 °C (32 i 66%) oraz zawartość w nich żywic (74 i 95%) jest bardzo duża. Wydajność wyekstrahowanych frakcji woskowych w 70 °C jest mniejsza (57 i 32%), a zawartość żywic – większa (18 i 94%). Z węgla Legnica jest więc możliwe otrzymywanie surowego wosku montanowego zawierającego nieco więcej żywic niż standardowy wosk Romonta.

Ze względów ekonomicznych w praktyce przemysłowej procesu ekstrakcji nie prowadzi się wyczerpująco. Aby określić optymalną ilość rozpuszczalnika albo czas selektywnej ekstrakcji toluenem, badano kinetykę ekstrakcji węgla z Kaławska i Turowa w 20 oraz w 70 °C. Wyniki tych badań pokazano na rys. 26.

Dla węgla kaławskiego w odebranych 3 cm³ ekstraktu/g węgla w 20 °C wyekstrahowano 60–70% całej zawartości żywic. W odebranych 5–6 cm³ ekstraktu/g węgla w 70 °C

znajduje się ok. 90% frakcji woskowej. W dalszej ekstrakcji zarówno w 20 °C, jak i 70 °C następuje nieznaczny wzrost wydajności tych frakcji.



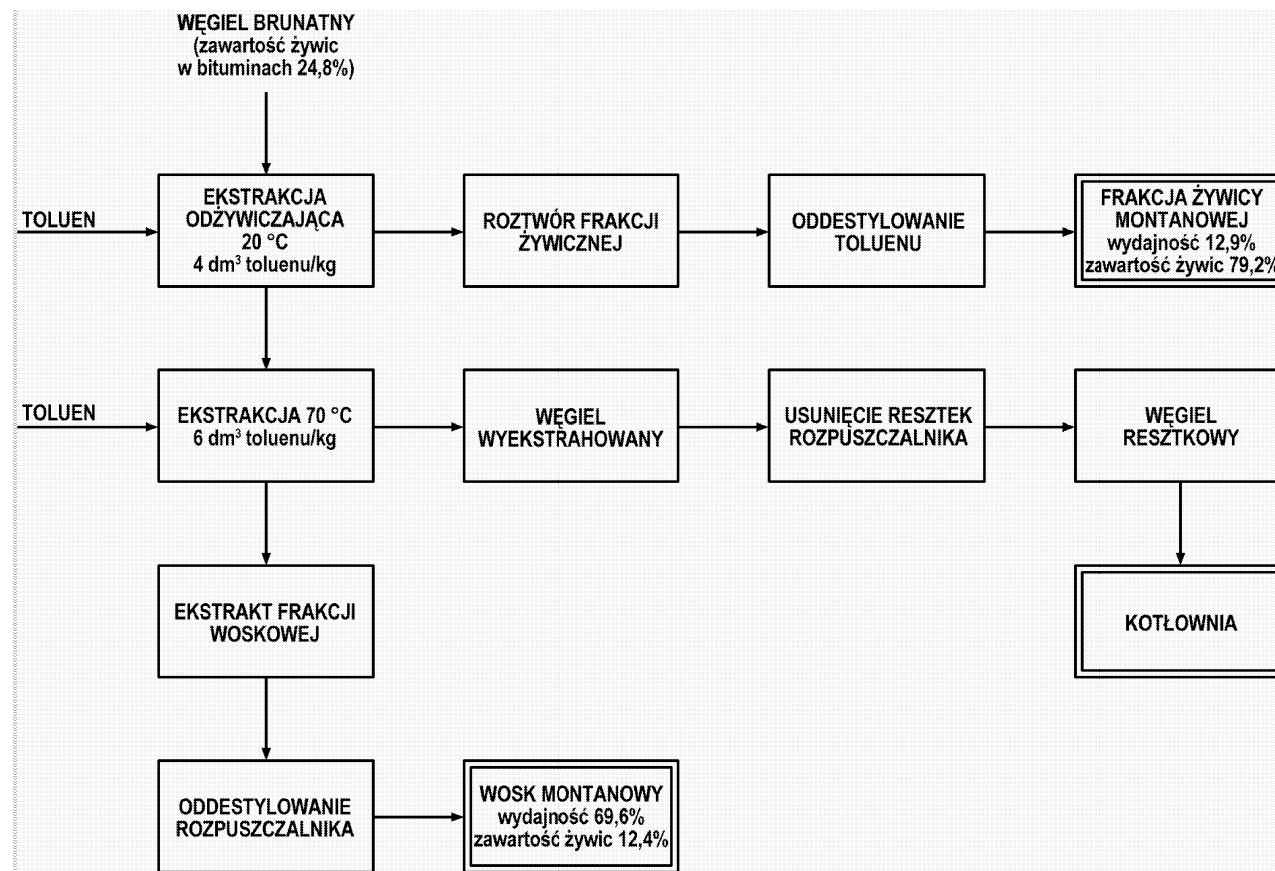
Rys. 26. Zmiany wydajności ekstraktu toluenowego z postępującym procesem ekstrakcji węgla brunatnych w 20 oraz 70 °C: a) węgiel z kopalni „Kaławska”, b) węgiel z kopalni „Turów”

Z powodu bardzo dużej zawartości żywic w bituminach węgla brunatnego z Turowa w pierwszych pięciu frakcjach wydajność ekstraktu toluenowego w 20 °C jest bardzo duża. W odebranych 5 cm³ ekstraktu/g węgla zostaje wyekstrahowane 90% frakcji żywicznej, co stanowi 60% bituminów.

Na podstawie tych wyników wykonano selektywną ekstrakcję toluenem obu węgli w 20 i 70 °C, odbierając określoną ilość ekstraktu. Warunki procesu ekstrakcji i uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 9.

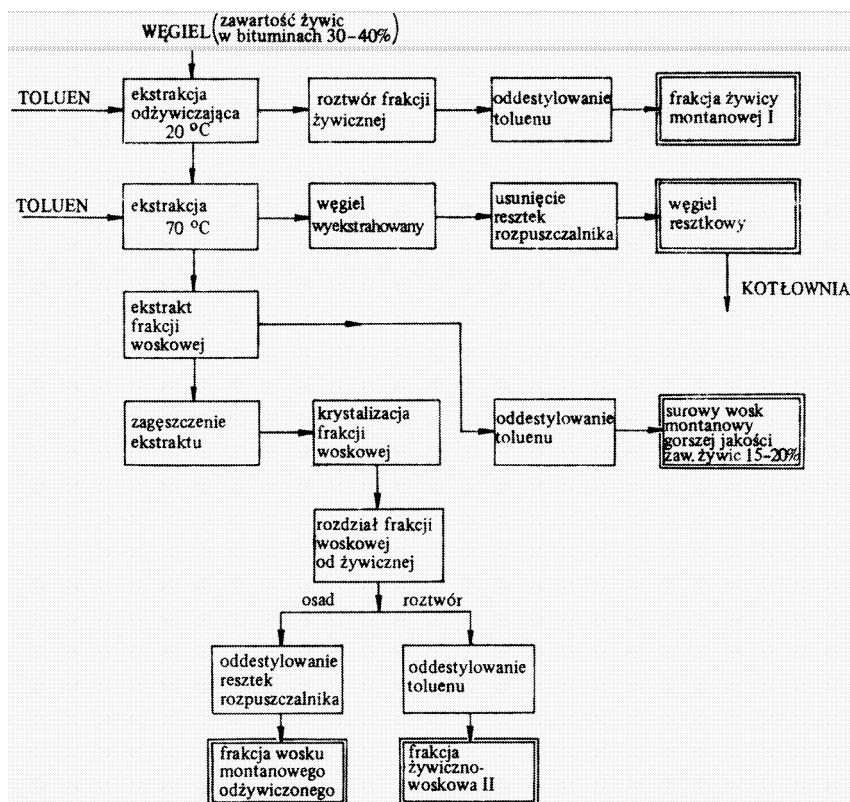
Tabela 9. Wyniki 3-stopniowej ekstrakcji węgla brunatnych z Kaławska i Turowa w 20 i 70 °C

Temperatura kolejnych ekstrakcji, °C	Ilość odebranego ekstraktu, cm ³ /g węgla	Wydajność ekstraktu		Zawartość żywic, %	Rozdział żywic w ekstraktach, %	Zawartość asfaltów%
		% suchego węgla	% całości ekstraktu			
Węgiel z Kaławska						
20	4	3,02	12,97	79,20	43,72	–
70	6	16,21	69,60	12,40	36,74	7,8
100	ekstrakcja wyczerpująca	4,06	17,43	26,63	19,54	20,2
Węgiel z Turowa						
20	6	12,57	59,21	95,83	76,41	–
70	5	6,54	30,81	40,01	16,61	1,0
100	ekstrakcja wyczerpująca	2,12	9,98	52,10	6,98	1,2



Rys. 27. Schemat blokowy dwustopniowej selektywnej ekstrakcji węgla brunatnego z kopalni „Kaławsk” za pomocą toluenu

W tak przeprowadzonej ekstrakcji węgla z Kaławska można wydzielić frakcję woskową o zawartości żywic 12–13%, podobnej jak w surowym wosku montanowym Romonta. Schemat technologii selektywnej ekstrakcji toluenem pokazano na rysunku 27. Jeśli ekstrakcji podda się węgiel o większej zawartości żywic w bituminach (30–40%), to metodą selektywnej ekstrakcji toluenem otrzymuje się surowy wosk montanowy gorszej jakości (15–20% żywic). Przez dołączenie dodatkowego węgla krystalizacji można otrzymać produkt o dużym stopniu odżywiczenia (rys. 28).



Rys. 28. Proponowany schemat blokowy ekstrakcji węgla brunatnych o zawartości żywic w bituminach 30–40%

Selektywna ekstrakcja węgla brunatnych bardzo bogatych w żywice może służyć do ich otrzymania w możliwie czystej postaci. Wykazano, że z węgla brunatnego z kopalni Turów można uzyskać żywicę montanową o zawartości ok. 96% żywic z 60% wydajnością zawartych w nich bituminów. Bogate w żywice bituminy węgla południowouralskich okręgu Tjułganskiego (średnio 40–60%) rozdzielano podobną metodą na frakcje woskowe i żywiczne w celu znalezienia dla nich odpowiedniego zastosowania [48]. Metodą selektywnej ekstrakcji, najpierw w skali laboratoryjnej,

a potem w instalacji pilotowej, rozdzielono bituminy na 3 frakcje. W temperaturze pokojowej wydzielono żywice (I frakcja), a z ekstraktu na gorąco po jego ochłodzeniu wydzielono frakcją woskową (II frakcja). Po oddestylowaniu rozpuszczalnika z filtratu uzyskano III frakcję – zbliżoną składem do bituminów zawartych pierwotnie w węglu. W I frakcji znajdowały się głównie żywice (97–100%), co stanowiło 75% żywic zawartych w bituminach. II frakcja zawierała 95–100% wosków (84–90% wosków zawartych w bituminach).

Ekstrakcja węgla brunatnych o dużej zawartości żywic w bituminach stwarza dodatkowy problem odpowiedniego zagospodarowania wydzielonych z nich frakcji żywicznych.

10. Metody rafinacji surowego wosku montanowego

Ciemna barwa surowego wosku montanowego i obecność w nim substancji niewoskowych w znacznym stopniu ogranicza jego zastosowanie. Dlatego około 60% produkcji tego wosku poddaje się procesom rafinacji i dalszego przerobu do jasnych półsyntetycznych wosków montanowych. Różne możliwości zastosowań wosków montanowych w przemyśle stwarzają zarówno ich właściwości konserwujące (odporność na starzenie, względna odporność chemiczna, właściwości hydrofobowe, nieprzepuszczalność gazów, właściwości ochronne przed działaniem światła), jak i niektóre właściwości fizyczne i chemiczne (twardość, zdolność do polerowania, smarowania, topliwość, właściwości elektroizolacyjne, rozpuszczalność na gorąco w rozpuszczalnikach organicznych, zdolność do emulgowania, zmydlenia, łączenia się z barwnikami). Przez odpowiedni dobór metody i warunków rafinacji, dalszych przemian chemicznych rafinatu i dodatków środków uszlachetniających otrzymuje się różne gatunki wosków montanowych o właściwościach dostosowanych do wymagań odbiorców.

Surowy wosk montanowy poddawany procesowi rafinacji powinien charakteryzować się małą zawartością żywic. Ich obecność zmniejsza bowiem wydajność rafinatu i powoduje niepotrzebne zużycie znacznej ilości czynników rafinujących. Konieczne jest więc usuwanie żywic przed właściwym procesem rafinacji ekstraktów z węgla brunatnego, jeżeli ich zawartość przekracza 15%. Podobnie w większości stosowanych technologii rafinacji standardowego surowego wosku montanowego wstępnym procesem jest dodatkowe odżywczenie.

10.1. Odżywczenie surowego wosku montanowego

Duża zawartość żywic w surowym wosku montanowym ogranicza jego zastosowanie. Żywice są trudno rozpuszczalne w parafinie i po schłodzeniu takiej mieszaniny

powstaje grysikowata masa. Zawartość żywic w surowym wosku montanowym poddawany rafinacji zarówno metodą próżniowej destylacji z parą wodną, jak i rafinacji kwasem azotowym, kwasem chromowym bądź chromianami również powinna być mała. Podczas destylacji substancje żywiczne rozkładają się, dając mało wartościowe produkty oleiste. W procesie rafinacji kwasem azotowym i kwasem chromowym żywica zostaje całkowicie zniszczona, a znaczne ilości czynników rafinujących są niepotrzebnie zużywane. Usuwanie żywicy z surowego wosku montanowego przed właściwym procesem rafinacji powoduje zmniejszenie strat substancji i chemikaliów. Ułatwiona zostaje rafinacja, ponieważ substancje żywiczne wstrzymują proces wybielania wosku.

Prawie wszystkie sposoby odżywiania surowego wosku montanowego polegają na rozłożeniu go na część bogatszą i uboższą w żywice (wosk odżywiony). Zazwyczaj stosuje się selektywnie działające rozpuszczalniki bądź ich mieszaniny, ale także inne odczynniki chemiczne.

Jedną ze starszych metod odżywiania surowego wosku montanowego polega na łatwiejszej nitracji żywic niż składników woskowych. Nitrację (jednoczesne bielenie wosku) przeprowadza się kwasem azotowym, mieszaniną nitrującą albo gazami nitrującymi. Nitrowane żywice oddziela się od wosku za pomocą parafiny lub w wyniku ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi, takimi jak eter, aceton, eter naftowy, alkohol lub mieszaninami rozpuszczalników. Odżywianie surowego wosku montanowego można również przeprowadzić za pomocą kwasu siarkowego i substancji odbarwiających, przeważnie w obecności parafiny. Możliwy jest rozdział surowego wosku montanowego na woski i żywice przez przeciwprądowe wylugowanie żywic płynnym SO_2 . Rozdział ten jest bardzo selektywny, jednak oddzielona żywica ulega pewnym zmianom chemicznym (zwiększona zawartość siarki).

Najczęściej stosowaną i najprostszą metodą odżywiania surowego wosku montanowego jest metoda wykorzystująca łatwiejszą rozpuszczalność żywic w wielu rozpuszczalnikach organicznych lub w ich mieszaninach. Jej zaletą jest możliwość odbioru zarówno wosku odżywionego, jak i żywicy w postaci, w jakiej znajdowały się w bituminach. Otrzymuje się wówczas frakcję bogatą w żywicę i wosk odżywiony, ale ich skład grupowy zależy nie tylko od rozpuszczalnika, lecz także od warunków ekstrakcji, a przede wszystkim od stosunku surowego wosku montanowego do rozpuszczalnika i temperatury. Odżywianie za pomocą selektywnych rozpuszczalników można przeprowadzić przez wyekstrahowanie części żywic z uprzednio otrzymanego surowego wosku montanowego bądź po rozpuszczeniu go na gorąco i ochłodzeniu roztworu oddzielić frakcję woskową od żywicy pozostającej w roztworze. Sposób ten jest stosowany niemal we wszystkich zakładach rafinacji i dalszego przerobu wosku montanowego. W zależności od rodzaju i ilości rozpuszczalnika oraz warunków procesu można z surowego wosku montanowego otrzymać produkt o dowolnej zawartości żywic. W niektórych procesach otrzymywania wosków półsyntetycznych pozostawienie przed rafinacją pewnej ilości żywic korzystnie wpływa na właściwości produktów, m.in. na drobnoziarnistość emulsji wodnych. W tym wypadku zazwyczaj

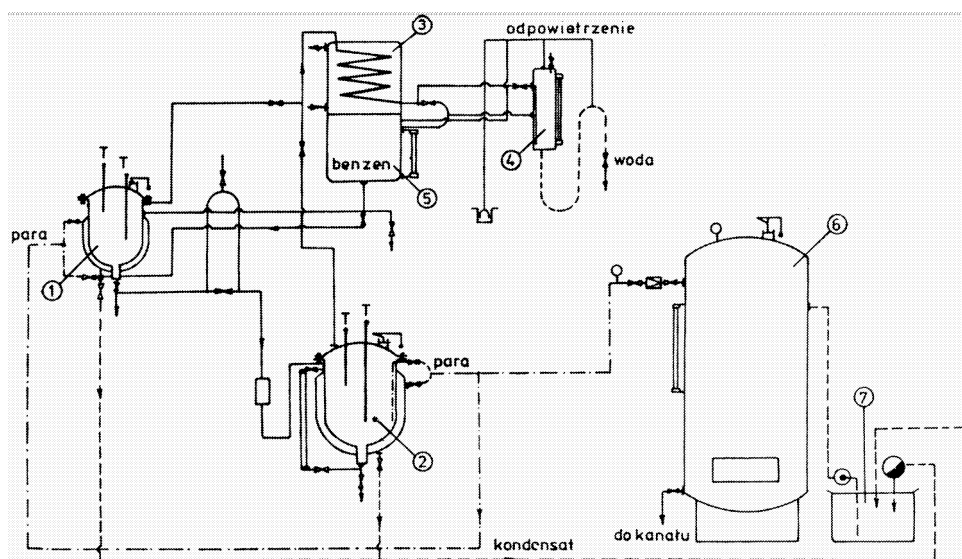
nie zmienia się warunków odżywiania, lecz do odżywionego wosku montanowego dodaje się odpowiednią ilość wosku surowego. Najczęściej stosowano mieszaniny benzenu z niższymi alkoholami alifatycznymi.

Przemysłowe odżywianie surowego wosku montanowego w Niemczech prowadzono na zimno za pomocą mieszaniny ekstrakcyjnej składającej się z 80% benzenu i 20% etanolu [49]. Otrzymany w postaci płatków bądź wstępnie rozdrobniony wosk był mielony z dodatkiem części stosowanego do odżywiania rozpuszczalnika. Zwilżony proszek wosku przechodził z młynów do mieszalnika, do którego dodawano resztę rozpuszczalnika. Po 15 minutach mieszania i około 2,5 godzinach odstawiania roztwór żywicy przepompowywano do destylatora. Pozostający w mieszalniku wosk ponownie odżywiano, a po odpędzeniu z niego rozpuszczalnika przekazywano do rafinacji. W zależności od założonego stopnia odżywiania całkowita ilość dodawanego rozpuszczalnika była 3- lub 4,5-krotnie większa od ilości surowego wosku montanowego. Temperatura procesu mogła być regulowana, nie powinna ona jednak przekraczać 20 °C. Gdy ilość żywicy zmniejszono o połowę (z 16 do 8% oznaczonych metodą Graefego), wydajność odżywiania produktu wynosiła 70%. W wydzielonej frakcji żywicznej żywice stanowiły 60%. Badania nad odżywianiem surowego wosku montanowego benzenem i jego mieszaninami z metanolem prowadzono również w Polsce [50].

Ze względu na dużą zawartość żywicy w bituminach węgla czeskich zaproponowano odżywianie surowego wosku montanowego już w zakładzie ekstrakcji. Gdy do procesu ekstrakcji i odżywiania zastosuje się ten sam rozpuszczalnik (np. benzen), możliwe jest połączenie obu procesów w jeden ciąg technologiczny. Jako produkt końcowy otrzymuje się wosk odżywiony. Kolejne operacje jednostkowe to: ekstrakcja węgla rozpuszczalnikiem w temperaturze zbliżonej do temperatury jego wrzenia, kontrolowane podgęszczenie roztworu bituminów, wykrystalizowanie frakcji woskowej i oddzielenie jej od roztworu żywicy. Do otrzymania wosku montanowego o zawartości 18% żywicy niezbędne jest zagęszczenie jego ekstraktu benzenowego do 100 kg surowego wosku w około 60–70 dm³ roztworu, ochłodzenie roztworu do 20 °C i odwirowanie. Zamiast 100 kg surowego wosku o zawartości 35,6% żywicy oznaczonych metodą Graefego otrzymuje się 72 kg wosku montanowego o zawartości 18,0% żywicy i 28 kg frakcji żywicznej o zawartości 81,0% żywicy. Jeśli stosuje się mniejsze zagęszczenie roztworu bituminów, można otrzymać wosk o znacznie mniejszej zawartości żywicy. Oddzielony od niego roztwór można ponownie zagęścić, wydzielając kolejną frakcję woskową o założonej wcześniej zawartości żywicy.

Podobne badania nad połączeniem procesu ekstrakcji benzenem z odżywieniem uzyskanego produktu drogą jego krystalizacji z zgęszczonego roztworu bituminów wykonano również w Polsce. Badaniom poddana została dostępna wówczas próba węgla brunatnego z kopalni Kaławsk, o zawartości 35% żywicy w bituminach, oznaczonych metodą Graefego, i 17,2% części nierozpuszczalnych w izopropanolu [50]. Założeniem tych badań było otrzymanie wosku odżywionego o zawartości ok. 20% żywicy. Badania te przeprowadzone zostały w większej laboratoryjnej aparaturze do

ekstrakcji węgla o wsadzie 1500 g [47]. Schemat stosowanej aparatury przedstawiono na rysunku 29.



Rys. 29. Aparatura do ekstrakcji węgla: 1 – ekstraktor, 2 – destylator, 3 – chłodnica, 4 – flaszka rozdzielcza, 5 – zbiornik rozpuszczalnika, 6 – kocioł parowy, 7 – zbiornik wody.

W końcowym stadium ekstrakcji węgla roztwór benzenowy bituminów zagęszczano, ochładzano do temperatury pokojowej, by wydzielić frakcję woskową, którą po 48 godzinach oddzielano w termostatowej nuczyci ciśnieniowej w 20 °C. Stosowano przy tym dodatkowe przemywanie frakcji woskowej 1/5 ilości benzenu użytego do odżywienia. Wyniki tych badań przedstawiono w tabeli 10. Niekorzystnym skutkiem tak przeprowadzonego procesu odżywiania jest zwiększenie zawartości substancji asfaltowych w produkcie.

W skali technicznej odżywianie surowego wosku montanowego w zakładach niemieckich odbywało się także za pomocą samego etanolu [51]. Sproszkowany surowiec ogrzewano do 40–45 °C, dodając podczas ciągłego mieszania alkohol etylowy. Roztwór zawierający głównie żywice przepływał do drugiego kotła, wosk natomiast zbierał się na dnie. Po ochłodzeniu roztworu wytrącała się część rozpuszczonego wosku, łączono ją z wcześniej otrzymanym i ogrzewano najpierw pośrednio, a następnie bezpośrednio parą wodną, aby usunąć resztki rozpuszczalnika. Odżywiczony wosk montanowy zawierał tylko ok. 5% żywic.

Do procesu odżywiania surowego wosku montanowego Romonta w zakładach Farbwerke Hoechst Werk Gersthofen jako rozpuszczalnika używano octanu metylu, a w zakładach rafinacji wosku montanowego w Völpke – octanu etylu. Ostatnio do usuwania żywic stosuje się chlorek metylowy [1, s. 141–158].

Tabela 10. Wyniki badań nad połączonymi procesami ekstrakcji i odżywiania węgla z kopalni „Kałowski”

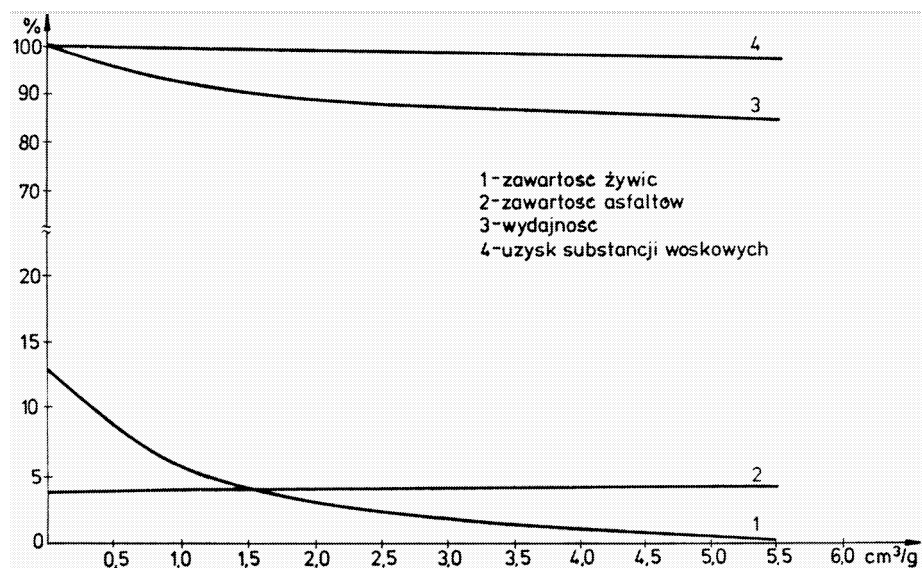
Zawartość wilgoci w węglu [%]	Warunki odżywiania			Część żywiczna			
	Stosunek bituminów do benzenu	Czas krystalizacji [h]	Temperatura rozdziału [°C]	Wydajność		Zawartość żywic [%]	Zawartość asfaltów [%]
				Ekstraktu żywicznego [%]	Względem całego ekstraktu [%]		
14,0	1:2	48	20	3,1	16,2	85,6	0,17
14,0	1:3	48	20	4,1	20,9	84,2	0,24
14,0	1:4,5	48	20	5,0	25,0	83,8	0,26

Część woskowa					Zawartość bituminów resztkowych [%]
Wydajność		Zawartość części nierozp. w benzenie [%]	Zawartość żywic [%]	Zawartość asfaltów [%]	
Ekstraktu woskowego [%]	Względem całego ekstraktu [%]				
16,0	83,8	1,30	23,0	18,87	0,80
15,5	79,1	1,80	20,3	19,26	1,01
15,0	75,0	2,18	18,4	22,46	0,84

Ponieważ w Zakładach Azotowych w Kędzierzynie do przerobu nieodżywionego wosku Romonta zużywano znaczne ilości kosztownego $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jako czynnika rafinującego, zbadano możliwość ekstrakcyjnego odżywiania wosku za pomocą octanów, w tym dostępnego w zakładzie octanu butylowego [2]. Do badań użyto kolumny ekstrakcyjnej z płaszczem wodnym i z termostatem umożliwiającym regulację temperatury w kolumnie. Ekstrakcji każdorazowo poddawano 200 g próbę wosku montanowego o uziarnieniu 0,1–1 mm, w temperaturze 10, 20 i 30 °C. W procesie ekstrakcji odbierano wiele frakcji i na podstawie ilości ekstraktu i zawartości żywic w każdej z nich sporządzano bilanse. Obliczano wydajność, procent wydobywania substancji woskowych oraz zawartość żywic i asfaltów w pozostałości poekstrakcyjnej (wosku odżywionym). W obliczeniach założono, że części nierozpuszczalne w izopropanolu nie ekstrahują się i pozostają w wosku odżywionym. Stwierdzono, że zastosowane octany odznaczają się dużą selektywnością. Za optymalną temperaturę procesu odżywiania przyjęto 20 °C. Wyniki badań dla octanu etylu w temperaturze 20 °C pokazano na rysunku 30.

Na podstawie tego wykresu można określić, jakich ilości rozpuszczalnika należy użyć do ekstrakcji, aby uzyskać założoną zawartość żywic w wosku odżywionym. Można też odczytać zawartość w nim asfaltów, wydajność procesu oraz procent uzysku składników woskowych. W sprawdzających ekstrakcjach odżywiających octanem etylowym w 20 °C z surowego wosku Romonta, zawierającego ok. 13% żywic

oznaczonych metodą acetonową z odebranego 0,6 i 2,1 cm³ ekstraktu na gram wosku, uzyskano produkt o zawartości żywic 6,9 i 3,9%, dobrze przygotowanego właściwego procesu jego rafinacji.



Rys. 30. Wydajność, skład grupowy i uzysk substancji woskowych w pozostałości ekstrakcyjnej po ekstrakcji odżywczej octanem etylu w 20 °C

W badaniach nad odżywianiem surowego wosku montanowego użyto również innych alkoholi, eterów, estrów, ketonów, węglowodorów aromatycznych, a także ich mieszanin. Niezależnie od rozpuszczalnika i zastosowanej techniki odżywiania (bezpośrednia ekstrakcja surowego wosku lub jego krystalizacja po uprzednim rozpuszczeniu) otrzymuje się frakcje bogate w żywice i wosk odżywczy. Ich skład zależy nie tylko od rozpuszczalnika, lecz także od stosunku surowego wosku montanowego do rozpuszczalnika i temperatury procesu.

Zbadano również możliwości wykorzystania metody ekstrakcji cieczowej bituminów w podwyższonej temperaturze i pod normalnym ciśnieniem z użyciem dwóch niemieszających się rozpuszczalników – etanolu i benzyny. Metoda ekstrakcji w systemie ciecz–ciecz wydaje się odpowiednia dla bituminów charakteryzujących się zwiększoną zawartością żywicy, np. ekstraktów węgla uralskich [2, 52–54]. Do odżywiania surowego wosku montanowego z ukraińskiego węgla brunatnego z Aleksandryjska o zawartości 13% żywicy stosowano metodę ekstrakcyjnego topienia strefowego [55]. Badano żele o stosunku rozpuszczalnika (1,4-dioksanu) do surowego wosku od 0,5:1 do 6:1, stałe w temperaturze pokojowej. Zwiększenie ilości rozpuszczalnika ułatwiało rozdział przez zmniejszenie lepkości układu i zwiększenie dyfuzji cząstek żywicy do roztworu w warstwie na granicy ciecz–ciało stałe. Dla stosunku 5:1, szyb-

kości ruchu strefy 28 mm/h i jej długości 30 mm po 250 przejściach strefy topiącej otrzymano frakcję woskową zawierającą 2,2% żywic. Wprowadzając metodą tą można otrzymać stosunkowo czystą frakcję woskową i żywiczną, ale ma ona jedynie znaczenie teoretyczne.

Omówienie piśmiennictwa na temat odżywiania surowego wosku montanowego za pomocą różnych rozpuszczalników organicznych, a także innych metod odżywiania wykracza poza zakres tej książki. Należy jednak wspomnieć o metodzie odżywiania opartej na selektywnej ekstrakcji temperaturowej węgla brunatnych o zwiększonej zawartości żywic w bituminach. Wykorzystuje się w niej wzrastającą różnicę w rozpuszczalności żywic i wosków w temperaturze pokojowej. W wyniku ekstrakcji węgla toluenem w 20 °C do roztworu przechodzą przede wszystkim żywice. Po zwiększeniu temperatury ekstrakcji do ok. 70 °C uzyskuje się frakcję wosku odżywionego. Prawie czarna barwa zarówno surowego, jak i odżywionego wosku montanowego ogranicza możliwość ich bezpośredniego zastosowania. Do otrzymania produktów jasnych konieczna jest ich rafinacja.

Odżywiony wosk montanowy ma barwę ciemnobrązową. W celu wybielenia jest on poddawany procesowi właściwej rafinacji. Z wielu opracowanych metod rafinacji wosku montanowego w skali technicznej znalazły zastosowanie:

- metoda destylacyjna z adsorpcyjnym bieleniem destylatów,
- rafinacja kwasem azotowym i kwasem siarkowym w obecności parafiny, rafinacja kwasem chromowym i dichromianami w roztworze kwasu siarkowego,
- rafinacja kwasem azotowym, a następnie dichromianem sodu w roztworze kwasu siarkowego.

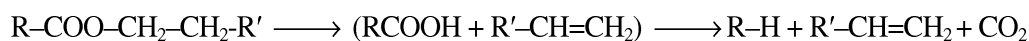
10.2. Rafinacja metodą destylacyjną

Metoda destylacyjna rafinacji surowego wosku montanowego została wprowadzona w Niemczech w 1902 r. w zakładach w Völpke koło Magdeburga i po wielu ulepszeniach była stosowana do lat osiemdziesiątych. Jest to metoda mało zachowawcza, powodująca znaczny rozkład substancji woskowych. Podczas destylacji następuje najpierw rozkład mniej odpornych termicznie żywic, a następnie estrów woskowych oraz wolnych i wydzielonych z rozkładu estrów kwasów i alkoholi woskowych. Prowadzi to przede wszystkim do powstawania parafiny i produktów olejowych o charakterze węglowodorowym. W normalnych warunkach destylacji nierozłożone kwasy woskowe oddestylowują jedynie w nieznacznym stopniu. Gdy szybkość ogrzewania surowego wosku montanowego zwiększy się lub destylację prowadzi w sposób możliwie zachowawczy, w destylacie uzyskuje się więcej kwasów woskowych, które stanowią produkt wyjściowy do otrzymywania jasnych półsyntetycznych wosków montanowych. Dlatego ostatnio destylację surowego wosku montanowego na skalę

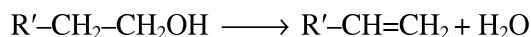
przemysłową prowadzono pod próżnią w obecności pary wodnej. W zakładach w Völpke surowy wosk montanowy był poddawany destylacji periodycznej w żeliwnych retortach o pojemności 1,8 m³. Po osiągnięciu temperatury 200 °C wdmuchiowano przegrzaną parę wodną o temperaturze 270–300 °C, utrzymując jednocześnie w retorcie próżnię 68,7–78,5 kPa [2, 43, 56]. Końcowa temperatura destylacji wynosiła 420 °C, a nawet 450 °C. Na przebieg procesu destylacji surowego wosku montanowego wpływ ma katalityczne oddziaływanie żelaza i jego tlenków, a więc także żeliwne ściany retorty. Zostaje obniżona temperatura ketonizacji kwasów woskowych tak, że powyżej 250 °C ketony stanowią podstawowy produkt ich przemiany:



Estry woskowe również w obecności żelaza stanowią grupę związków najbardziej odpornych termicznie; ich przemiany zachodzą dopiero w końcowych etapach destylacji (375–400 °C). W wyniku rozkładu estrów woskowych powstają ketony, olefiny, parafina, CO₂ i H₂O:

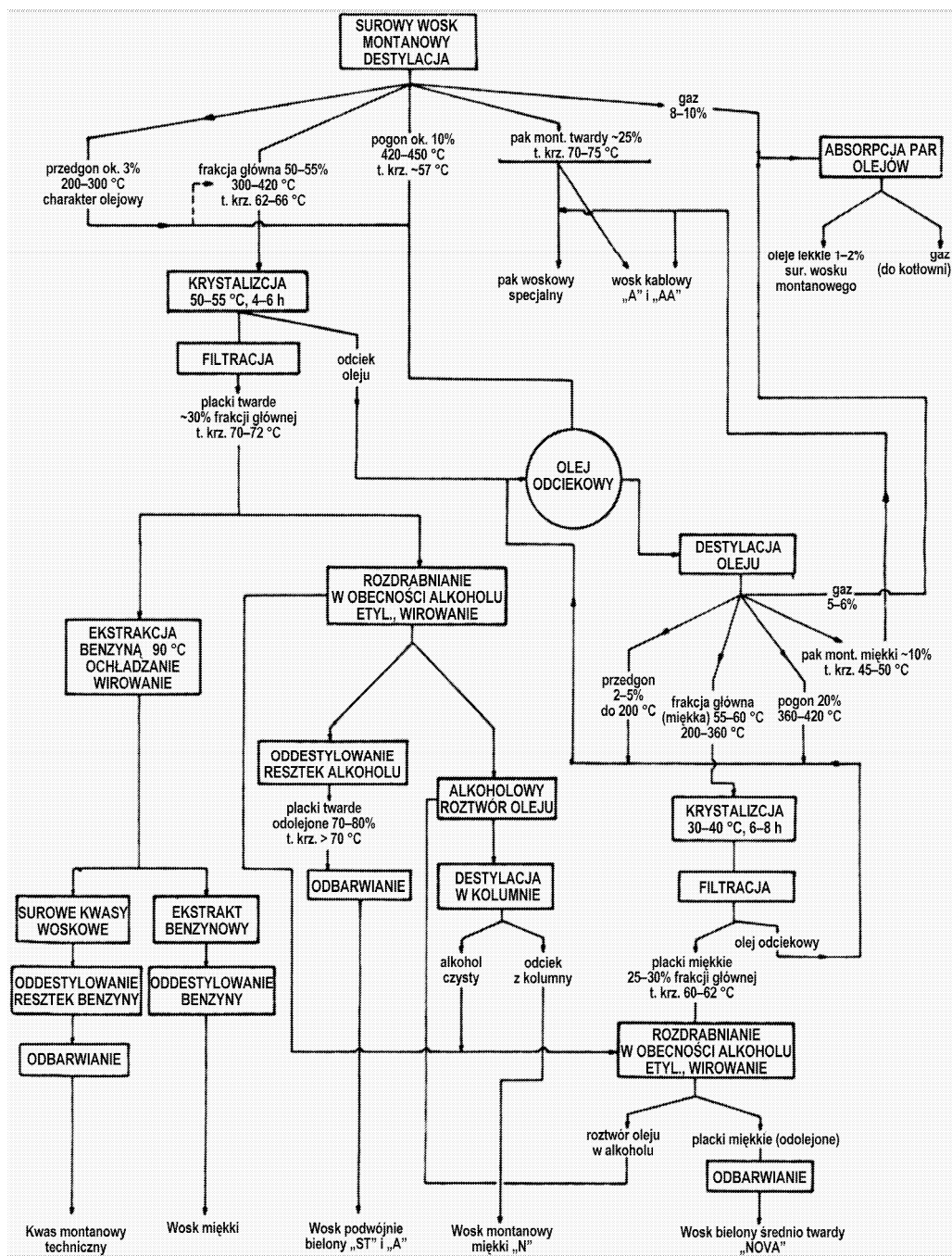


W przybliżeniu reakcje te biegną w stosunku 1:1. Wprowadzona para wodna w stosunkowo małym stopniu powoduje hydrolizę estrów woskowych. Powstałe kwasy woskowe w warunkach przemysłowej destylacji mogą częściowo przejść do destylatu bądź ulec ketonizacji. Alkohole woskowe ulegają przede wszystkim rozpadowi na olefiny i wodę:



Destylaty surowego wosku montanowego mają charakter ciekłych olejów bądź półstałych mas, których temperatura krzepnięcia zwiększa się aż do ok. 70 °C, po czym ponownie się obniża. Odbiera się zazwyczaj 3 frakcje i pozostałość destylacyjną. Schemat jednego z wariantów przeróbki surowego wosku montanowego metodą destylacji próżniowej z parą wodną wraz z charakterystyką odbieranych frakcji i otrzymywanych z nich produktów końcowych pokazano na rysunku 31.

Najcenniejszym rafinatem jest podwójnie bielony, twardy wosk „ST” i otrzymany przez częściowe jego zmydlenie węglanami alkaliów wosk „A” oraz techniczny kwas montanowy. W ramach tej pracy pominięte zostały poszczególne etapy otrzymywania i zastosowań produktów końcowych uzyskiwanych przy destylacyjnym przerobie surowego wosku montanowego. Metoda destylacyjna powoduje rozkład substancji woskowych, w wyniku czego uzyskuje się małą (ok. 27%) wydajność wosków jasnych o znacznej zawartości mało cennych parafin i olefin. Dlatego też destylacyjna metoda rafinacji surowego wosku montanowego została zastąpiona innymi, bardziej zachowawczymi, metodami jego przerobu.



Rys. 31. Schemat przeróbki surowego wosku montanowego metodą destylacji próżniowej z parą wodną

10.3. Rafinacja kwasem azotowym i siarkowym

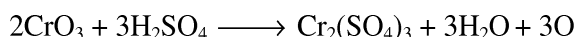
Rafinacja surowego wosku montanowego kwasem azotowym i kwasem siarkowym może stanowić dwa oddzielne i niezależne od siebie procesy otrzymywania produktów uszlachetnionych. Działanie kwasu azotowego na surowy wosk montanowy prowadzi przede wszystkim do nitracji żywic w nim zawartych. Nitrożywice, trudno rozpuszczalne w wosku, wytrącają się i mogą być oddzielone mechanicznie. Zazwyczaj stosuje się jednak dodatek parafiny (po rafinacji kwasem azotowym bądź do surowego wosku montanowego), która ułatwia wytrącenie nitrożywic i zapobiega nadmiernemu gęstnieniu stopionego wosku podczas kolejnego procesu jego rafinacji kwasem siarkowym. Kwas azotowy w małym stopniu reaguje również ze składowymi woskowymi, powodując zabarwienie produktu od barwy żółtej po brązowożółtą, co bardzo ogranicza ich zastosowanie.

Rafinacja surowego wosku montanowego kwasem azotowym stanowi z reguły pierwszy etap jego uszlachetniania, po którym następuje drugi stopień rafinacji z zastosowaniem stężonego kwasu siarkowego bądź dichromianów w roztworze kwasu siarkowego. W podwyższonej temperaturze stężony kwas siarkowy utlenia substancje ciemno zabarwione, które ulegają w ten sposób skoksowaniu. Aby ograniczyć działanie niszczące na zemulgowane w nim składniki woskowe, przed procesem rafinacji dodaje się parafinę, stanowiącą środek ochronny. W przemyśle znalazła zastosowanie technologia rafinacji mieszaniny składającej się z 60% surowego wosku montanowego i 40% parafiny 50/52°, najpierw za pomocą 40% kwasu azotowego, a następnie 96% kwasu siarkowego. Uzyskany rafinat odbarwiano się za pomocą ziemi bielących i węgla aktywnego. Wydajność produktu końcowego rafinacji była stosunkowo niewielka (ok. 55% w odniesieniu do wsadu surowego wosku montanowego i parafiny), zawartość węglowodorów parafinowych wynosiła w nim natomiast aż 50–55%. Jakość wosku poprawiano przez wyekstrahowanie benzyną części węglowodorów parafinowych. Wyekstrahowana parafina mogła być ponownie stosowana jako dodatek do kolejnej szarży surowego wosku poddawanego rafinacji. Taki obieg parafiny komplikował proces rafinacji. Po zmianach w sposobie prowadzenia procesu rafinacji oraz przez zastosowanie odpowiedniego reaktora stało się możliwe zrezygnowanie z dodatku parafiny. W stadium rafinacji kwasem azotowym zintensyfikowano kwaśne zmydlanie estrów woskowych i zdołano przeprowadzić utlenienie wydzielonych alkoholi woskowych do kwasów woskowych. Dzięki temu drugi stopień rafinacji kwasem siarkowym przebiegał bez zakłóceń. Z wydzielonego i rozdrobnionego rafinatu wosk twardy oddziela się od koks benzyną metodą ekstrakcji na gorąco. Otrzymuje się typowy twardy wosk kwasowy o dużej zawartości kwasów woskowych z dodatkiem węglowodorów parafinowych (3–5%). Ogólna wydajność procesu jest również większa – wynosi ponad 55%. Z wosku kwasowego wskutek dalszych przemian chemicznych można było otrzymywać różne półsyntetyczne woski montanowe.

10.4. Rafinacja kwasem chromowym lub dichromianami

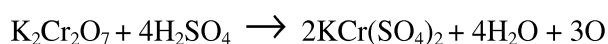
Ze względu na jakość i wydajność rafinatu rafinacja wosku montanowego kwasem chromowym bądź dichromianem potasowym w roztworze kwasu siarkowego jest obecnie najbardziej rozpowszechniona. Stosują ją największe na świecie zakłady przerobu wosku montanowego Farbwerke Hoechst, Werk Gersthofen oraz BASF w Ludwigshafen, Oppau.

W zakładach Hoechsta do rafinacji stosuje się kwas chromowy w roztworze około 60% kwasu siarkowego. Zachodzi wówczas jego redukcja do siarczanu chromu:



Używa się nadmiaru kwasu siarkowego znacznie przekraczającego ilości wynikające ze stechiometrycznego przebiegu reakcji.

W BASF do rafinacji stosuje się dichromian potasu z niewielkim nadmiarem (5%) kwasu siarkowego:



Barwne składniki surowego wosku montanowego (substancje żywiczne i asfaltowe) zostają zniszczone bądź utlenione do jasnych produktów. Estry woskowe w obecności kwasu siarkowego częściowo hydrolizują, a wydzielone alkohole woskowe zostają utlenione do kwasów woskowych. W Niemczech rafinacji poddaje się surowy wosk Romonta po uprzednim ekstrakcyjnym odżywianiu octanem bądź chlorkiem metylowym, przez co zużycie czynników rafinujących znacznie się zmniejsza. W zależności od ilości użytego środka utleniającego i stopnia odżywienia uzyskuje się woski kwasowe różniące się głównie barwą, wartością liczby kwasowej i liczby zmydlenia, twardością i zawartością pierwotnych, nierozłożonych w procesie rafinacji estrów woskowych. Produkowanych jest kilka gatunków kwasowych wosków montanowych, oznaczanych jako woski S, G, L lub LP. Najbardziej znanym produktem jest najbardziej rafinowany wosk kwasowy S, składający się w 80% z kwasów woskowych. W obu metodach rafinacji proces otrzymywania wosku S prowadzi się dwustopniowo. Woski kwasowe G oraz LP są rafinowane jednostopniowo z użyciem znacznie mniejszych ilości środków utleniających. Dokładniejsze dane dotyczące warunków otrzymywania wosków kwasowych wraz ze zużyciem czynników rafinujących można znaleźć w monografii [2]. W zakładach Hoechsta regeneracja powstałych w procesie rafinacji soli Cr^{3+} jest przeprowadzana na drodze ich anodowego utlenienia. W rafinacji za pomocą $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ prowadzonej w BSAF ługi porafinacyjne są przetwarzane na ałun chromowy, wykorzystywany przez przemysł garbarski. Woski kwasowe stanowią półprodukty do otrzymywania wielu gatunków półsyntetycznych wosków montanowych.

10.5. Rafinacja kwasem azotowym i dichromianem sodu

Rafinacja wosku montanowego najpierw kwasem azotowym, a następnie dichromianem sodu znalazła zastosowanie w Niemczech (zakłady Völpke), a także w Polsce (Z.A. Kędzierzyn). W Polsce rafinuje się nieodżywiczony surowy wosk montanowy Romonta, w Niemczech natomiast rafinacja była poprzedzona jego ekstrakcyjnym odżywianiem za pomocą octanu etylowego. Taka połączona metoda rafinacji daje półprodukty do otrzymywania gorszych jakościowo półsyntetycznych wosków montanowych. W Polsce są one określane symbolem MR [57]. Wstępną rafinację przeprowadza się 45% HNO_3 w ilości 833 kg/t surowego wosku montanowego w temperaturze 90–100 °C. Po oddzieleniu ługów porafinacyjnych warstwę woskową suszy się, a następnie dodaje się parafinę i oddziela nierozpuszczalne w niej nitrożywice. Ilość dodawanej parafiny zależy od produktu, jaki zamierza się otrzymać z danej szarży rafinatu. Ze względu na bhp i ochronę środowiska konieczna jest absorpcja wydzielających się tlenków azotu oraz neutralizacja ługów porafinacyjnych. Po wstępnej rafinacji HNO_3 następuje kolejne stadium – rafinacja dichromianem sodu w roztworze kwasu siarkowego. Po zdyspergowaniu rafinatu z pierwszego stopnia rafinacji w ok. 50% H_2SO_4 jest on utleniany 50% roztworem $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. W zależności od gatunku produkowanego wosku MR rafinację przeprowadza się różną ilością dichromianu sodu do założonej liczby kwasowej produktu. Otrzymuje się różne woski kwasowe, które poddaje się dalszemu przerobowi (estryfikacja glikolem etylenowym, częściowa neutralizacja wapnem hydratyzowanym), prowadzącemu do otrzymania kilku gatunków półsyntetycznych wosków montanowych grupy MR.

10.6. Inne metody rafinacji wosku montanowego

Zbadano również przydatność do rafinacji wosku montanowego innych czynników utleniających, które w skali przemysłowej nie znalazły zastosowania. Ze względu na dostępność szczególną uwagę zwrócono na wykorzystanie do tego celu powietrza, gazów wzbogaconych w tlen, czystego tlenu, połączeń nadtlenkowych łatwo odszczepiających tlen (np. H_2O_2 , nadtlenek benzoulu), ozonu, a także chloru i substancji łatwo go wydzielających, jak: NaClO , Cl_2O , SO_2Cl_2 czy kwas chlorosulfonowy. Ukazało się wiele publikacji i patentów [18], w których zaproponowano sposoby działania tymi czynnikami na wosk montanowy zarówno w stanie stopionym, jak i w postaci jego roztworów w rozpuszczalnikach organicznych lub suspensjach. Procesy rafinacji prowadzono w różnych warunkach ciśnienia i temperatury, bezkatalitycznie i w obecności wielu katalizatorów. Do utleniania zanieczyszczeń za pomocą tlenu lub ozonu najczęściej stosowano katalizatory w postaci tlenków wanadu, molibdenu, niklu, manganu czy wolframu [58], a w rafinacji chlorem – chlorki żelaza, glinu, wanadu [18].

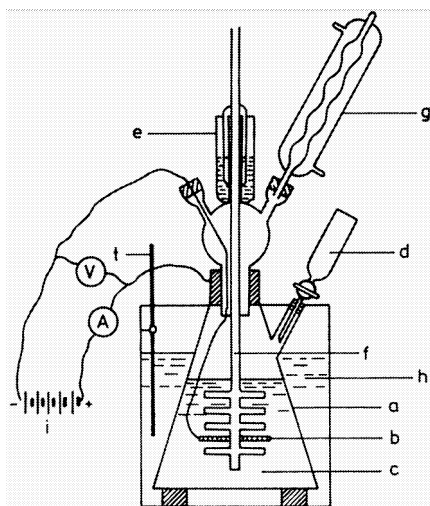
Dużo uwagi poświęcono także badaniom innych metod rafinacji surowego wosku montanowego, których zasada opiera się na różnym zachowaniu się jego składników grupowych w procesach zmydlenia, kondensacji wobec $ZnCl_2$, a także częściowego uwodornienia [18].

Wyniki badań nie doprowadziły do zastosowania tych metod w przemyśle albo ze względu na stosunkowo skomplikowaną technologię, albo z powodu zachodzącego rozkładu i przemian chemicznych substancji woskowych. Częściowa rafinacja surowego wosku montanowego może być przeprowadzona jeszcze przed procesem ekstrakcji węgla za pomocą czynników utleniających. Badaniom poddano węgiel aleksandryjski, czynnikiem utleniającym był kwas azotowy i woda utleniona, po utlenieniu węgiel ekstrahowano benzyną. Stwierdzono, że wzrost stężenia HNO_3 zwiększał wydajność ekstraktu benzynowego. Gdy do utleniania użyto 56% HNO_3 , a stosunek węgla do kwasu wynosił 2:1, wzrost wydajności ekstraktu był dwukrotny. Otrzymany wosk był zbliżony właściwościami do rafinowanego dwuchromianem potasu wosku odżywiczonemu, jednak zawierał on związki azotowe i azotawe, które nadawały mu kolor żółtoczerwony. Takie uszlachetnianie wiąże się jednak z niekorzystnym wydzielaniem tlenków azotu podczas reakcji. Pod działaniem 35% H_2O_2 węgiel podlegał utleniająco-hydrolitycznemu rozszczepieniu i zmieniał skład i właściwości. Podobnie jak dla HNO_3 uzysk ekstraktu benzynowego się zwiększył, a właściwości produktu były zbliżone do właściwości wosku estrowego uzyskanego przez estryfikację glikolem etylenowym rafinatów kwasowych.

W skali przemysłowej do właściwego procesu rafinacji wosku montanowego kwasem chromowym dołączony jest proces elektrolitycznej regeneracji ługów porakcyjnych (por. rozdz. 9.3). Aby połączyć oba procesy, badano elektrochemiczną rafinację wosku montanowego [59]. Utlenianie elektrochemiczne substancji organicznych, które z reguły są złymi przewodnikami prądu, wymaga zastosowania elektrolitu. Wosk montanowy odgrywa w tym procesie rolę depolaryzatora. Wydzielający się na anodzie tlen powinien być możliwie w największym stopniu pochłaniany przez depolaryzator, nie zaś wydzielany w postaci gazu. Zależy to od szybkości pochłaniania tlenu przez depolaryzator, gęstości prądu, a także wielu innych czynników, takich jak wielkość powierzchni anody, dodatek substancji katalitycznych odgrywających rolę przenośnika tlenu, temperatura, intensywność mieszania elektrolitu, natura elektrod i stosowanego rozpuszczalnika. Wstępnie założono możliwie duże stężenie wosku montanowego, za najbardziej odpowiednią uznano anodę ołowianą o dużej powierzchni (stosunek powierzchni anody do katody 10:1), kwas siarkowy jako elektrolit i dodatek soli chromowych, stanowiących w tym procesie dodatkowy (poza tworzącym się na anodzie PbO_2) przenośnik tlenu. Schemat laboratoryjnej aparatury do elektrochemicznej rafinacji wosku montanowego przedstawiono na rys. 32.

Optymalne warunki elektrochemicznej rafinacji surowego wosku montanowego, uzyskanego z węgla kaławskiego przez ekstrakcję mieszaniną benzenu i alkoholu etylowego 4:1 były następujące:

- elektrolit 40–46% H_2SO_4 , z 4–5% dodatkiem przenośnika tlenu w postaci soli chromowych liczonych jako Cr_2O_3 ,
- temperatura procesu 100–105 °C,
- dodatek do elektrolizera ok. 15% roztworu wosku w benzynie (zakres wrzenia benzyny 105–120 °C),
- średnie napięcie 3,7 V, przeciętna gęstość anodowa prądu 3 A/dm².



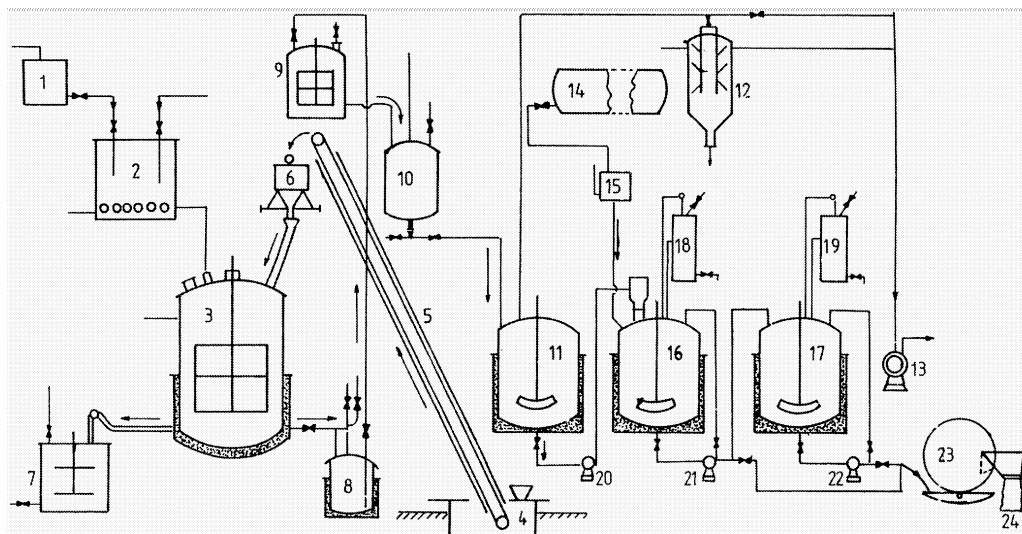
Rys. 32. Laboratoryjna aparatura do elektrochemicznej rafinacji wosku montanowego:
 a – 1 dm³ elektrolizer ołowiany w kształcie kolby Erlenmayera (anoda), b – krążek ołowiany (katoda),
 c – roztwór elektrolitu z dodatkiem przenośnika tlenu, d – wkraplacz z roztworem surowego wosku
 montanowego w rozpuszczalniku, e – zamknięcie rtęciowe z mieszadłem, f – mieszadło szklane,
 g – chłodnica zwrotna, h – łożnia olejowa, i – źródło prądu (akumulatory),
 A – amperomierz, V – woltomierz, t – termometr

Stwierdzono, że gdy właściwości fizykochemiczne rafinatów są zbliżone, wydajność metodą elektrochemiczną jest większa niż w procesie rafinacji metodą dichromianową, (90 i 80%). Jeśli do rafinacji stosuje się wosk odżywczy, to czas rafinacji ulega znacznemu skróceniu. Ujemną stroną elektrochemicznej metody rafinacji wosku montanowego jest konieczność stosowania rozpuszczalnika, który po zakończeniu procesu należy oddestylować. Te, jak i inne podane wyżej badania nad rafinacją wosku montanowego nie zostały wykorzystane w przemyśle.

11. Półsyntetyczne woski montanowe

Przerób wosku S oraz innych wosków kwasowych opiera się na ich estryfikacji. Procesy estryfikacji są prowadzone w temperaturze 110–115 °C w obecności małych ilości 20% H_2SO_4 jako katalizatora. W zależności od rodzaju estryfikowanego wosku (samego, bądź z dodatkiem niższych kwasów tłuszczowych), glikolu (etylenowego, 1,2-propylenowego, 1,3-butylenowego lub ich mieszanin w różnych stosunkach) oraz stopnia estryfikacji otrzymuje się wiele gatunków estrowych wosków montanowych. Woski estrowe znajdują powszechne zastosowanie w praktyce, np. do produkcji tworzyw sztucznych (dzięki działaniu poślizgowemu) lub środków czystości (dzięki dobremu połyskowi i zdolności do emulgowania). Specjalną grupę wosków estrowych stanowią te, z których otrzymuje się emulsje samopołyskowe. Charakteryzują się one większą liczbą kwasową niż woski estrowe służące do innych celów. Woski te zmieszane z niejonowym emulgatorem (woski montanowe estrowe z emulgatorem) ułatwiają użytkownikom sporządzanie z nich emulsji wodnych samopołyskowych. W wyniku częściowej neutralizacji pozostających w woskach estrowych wolnych kwasów woskowych, przeważnie za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$, rzadziej tlenków lub wodorotlenków magnezu lub cynku, otrzymuje się tzw. woski estrowe częściowo zmydlone. Proces ten prowadzi się tuż po estryfikacji w temperaturze 100–120 °C. Woski częściowo zmydlone charakteryzują się największym punktem kroplenia, największą twardością i lepkością w stanie stopionym w porównaniu z innymi półsyntetycznymi woskami montanowymi. Wykazują one dobre właściwości poślizgowe, bardzo dobrą chłonność rozpuszczalników i tworzą pasty o wysokim połysku. Ich dodatek zwiększa połysk i twardość powłoki wytworzonej przez emulsję. Schemat otrzymywania półsyntetycznych wosków montanowych rafinowanych kwasem chromowym pokazano na rysunku 33.

W Zakładach Azotowych w Kędzierzynie lepsze gatunki półsyntetycznych wosków montanowych uzyskiwano w wyniku dwustopniowej rafinacji surowego wosku montanowego Romonta za pomocą roztworu $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (o zawartości 40–50% CrO_3) w obecności H_2SO_4 , w temperaturze 105–120 °C. Z otrzymanego wosku kwasowego R (o liczbie kwasowej większej niż 158 mg KOH/g), podobnie jak z innych wosków kwasowych, po częściowej estryfikacji glikolem etylenowym produkowano wosk



Rys. 33. Schemat aparatury do otrzymywania półsyntetycznych wosków montanowych w zakładach Hoechsta w Gersthofen. A. Rafinacja kwasem chromowym: 1 – zbiornik roztworu $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, 2 – zbiornik pomiarowy, 3 – rafinator, 4 – rozdrobnianie wosku poddawane rafinacji, 5 – transporter, 6 – urządzenie dozujące wosk, 7 – chłodnica zużytego ługu porafinacyjnego, kierowanego do elektrolitycznego utleniacza $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$, 8 – odstojnik wosku rafinowanego, 9, 10 – zbiorniki do przemywania rafinowanego wosku kwasem siarkowym (9) i wodą (10), 11 – kocioł odwadniający, 12 – chłodnica wyparów procesu odwodnienia rafinatu (zawierających małe ilości porwanych wosków), 13 – pompa próżniowa; B. Estryfikacja i częściowe zmydlenie rafinatu woskowego: 14 – zbiornik glikolu, 15 – urządzenie dozujące, 16 – estryfikator, 17 – reaktor procesu zmydlenia $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 18, 19 – chłodnice, 20–22 – pompy wosku rafinowanego (20 – cyrkulacyjna, 21 – estryfikacji, 22 – zmydlenia), 23 – walec do formowania wosków, 24 – odbiór gotowego produktu

estrowy K-60, a po estryfikacji i częściowej neutralizacji wapnem hydratyzowanym wosk estrowy częściowo zmydlony REW-II. Ponieważ w Polsce rafinacji poddawano nieodżywiczony surowy wosk montanowy, więc zużycie $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ jest większe. Ługi pochromowe, podobnie jak w BASF, przerabiano na garbnik chromowy „Chromopol”.

12. Ważniejsze kierunki zastosowania wosków naturalnych, wosku surowego i półsyntetycznych wosków montanowych

Woski, jak prawie żadne inne substancje, łączą w sobie wiele cech umożliwiających ich wszechstronne zastosowanie. Wosk chroni i upiększa, wiąże i dzieli, klei i smaruje. W stanie stopionym może być wylewany, rozpuszczany, dyspergowany lub emulgowany – dla każdego kierunku użytkowania można znaleźć odpowiednią metodę przerobu. Jedną z ważniejszych wykorzystywanych cech wosków jest zdolność do ochrony, upiększania i nadawanie połysku wielu przedmiotom codziennego użytku (obuwie, meble, podłoga, tworzywa sztuczne, karoserie samochodów i in.).

Już w XVII w. wprasowywano wosk pszczeli jako środek ochronny w parkiety francuskich zamków. Dzisiaj wymagana jest większa trwałość takich filmów ochronnych, co uzyskuje się przez zastosowanie wosków twardszych, takich jak np. wosk karnauba, odpowiednich gatunków półsyntetycznych wosków montanowych lub syntetycznych wosków polietylenowych. Uciążliwe wprasowywanie wosku w drewniane podłogi zastąpiono wcieraniem past składających się z wosku, terpentyny lub benzyny. Do wykładzin podłogowych z PCV, gumowych i innych, które reagują z rozpuszczalnikami, zaczęto stosować kombinacje woskowe z odpowiednimi emulgatorami i wodą zarówno w postaci past, jak i wodnych emulsji. Produkowane są emulsje, które po wyschnięciu dają błyszczący film bez polerowania (emulsje samopołyskowe). Zawierają one oprócz odpowiedniego wosku zdyspergowane tworzywo sztuczne, które zwiększa odporność powstałego filmu. Podobną ewolucję przeszły pasty do obuwia. Stosowane obecnie preparaty woskowe mogą nadawać skórze bądź materiałom skóropodobnym wysoki połysk bez konieczności glansowania, a po wyschnięciu zwiększają ich odporność na wilgoć. Emulsje zabezpieczające karoserie samochodowe powodują zamknięcie rys, które są powodem powstawania rdzy pod lakierem, i proces niszczenia zostaje znacznie utrudniony. Papier uszlachetniany woskiem staje się odporny na wilgoć, nieprzepuszczalny dla pary wodnej, obdarzony połyskiem (papiery woskowe i różne opakowania stosowane w przemyśle spożywczym). Owoce

cytrusowe przed długim transportem są zazwyczaj spryskiwane fizjologicznie obojętną emulsją woskową z półsyntetycznych wosków montanowych, co wzmaga ich naturalną trwałość i czyni je bardziej odporne na wyschnięcie. W przemyśle tekstylnym wykorzystuje się właściwości ochronne wosków do produkcji środków apreturowych.

Zdolność wosków do wiązania i sklejania, oraz pozornie przeciwnego działania – rozdziału są od dawna wykorzystywane w przemyśle. W kalce maszynowej surowy wosk montanowy wiązał sadzę i barwniki. Ilość tego wosku musiała być taka, aby przebite pismo było wyraźne i istniała możliwość kilkakrotnego użycia kalki. Jest to jeden z przykładów zastosowania wosku, gdy jego ciemna barwa nie stanowiła przeszkody, a niewielka zawartość żywic i zwiększona ilość asfaltów miały dodatni wpływ na jakość produktu. Podobne właściwości wosków wykorzystuje się do produkcji kolorowych pisaków lub pomadek do ust, a właściwości poślizgowe i rozdziałające – w przemyśle tworzyw sztucznych. Dodatek wosków ułatwia obróbkę tworzyw przed wtryskiem do formy, a jako środek poślizgowy nadaje gotowemu produktowi gładką, błyszczącą powierzchnię. Podobną rolę odgrywają woski w przemyśle gumowym. Właściwości smarujące wosków zostały również wykorzystane w smarach do łożysk walcowych i kulkowych. W przemyśle metalowym, poza ochroną wyrobów metalowych, woski są stosowane w metalurgii proszkowej. Dodatek wosku ułatwia uzyskać pożądane zagęszczenie sproszkowanemu metalowi podczas jego prasowania. Głównymi odbiorcami wosków są fabryki środków czyszczących, przemysł papierniczy i tworzyw sztucznych.

Z postępującą industrializacją w XIX, a zwłaszcza w XX w. pojawiły się nowe kierunki zastosowania wosków w różnych gałęziach przemysłu, co wymagało nie tylko zwiększonej podaży, ale także pozyskiwania produktów o określonych właściwościach. Niedobory te na początku XX w. zaczęto uzupełniać przemysłową produkcją surowego wosku montanowego, a przez jego rafinację i dalszy przerób otrzymywano półsyntetyczne woski montanowe o wymaganych przez odbiorców właściwościach fizykochemicznych. Zastosowanie surowego wosku montanowego ze względu na ciemne zabarwienie oraz obecność składników żywicznych i asfaltowych było ograniczone głównie do produkcji kalki maszynowej, komponentu utwardzającego ciemne środki pielęgnacji podłóg i skóry oraz materiału pomocniczego w przemyśle gumowym, tworzyw sztucznych i metalowym. Począwszy od lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku, zaczęto praktycznie wykorzystywać surowy wosk montanowy do uszlachetniania materiałów budowlanych [44, 60–62]. Sporządzone na bazie surowego wosku montanowego preparaty znalazły zastosowanie do:

- uszczelniania (hydrofobowania) betonów i płyt gipsowych w wyniku ich wewnętrznej impregnacji,
- otrzymywania upłynniaczy do betonów,
- otrzymywania ekologicznie obojętnych wodnych emulsji do smarowania form betonowych.

Wewnętrzna impregnacja betonu polega na dodawaniu małych ilości preparatu woskowego podczas zarabiania. Po 21–28 dniach, gdy związany beton osiągnie zaprojektowaną wytrzymałość, zostaje on poddany ogrzewaniu powyżej temperatury topnienia dodanego preparatu. Stopiona substancja woskowa powinna wykazywać małą lepkość, aby mogła łatwo wnikać do cienkich kapilar i międzyprzestrzeni związanego betonu. Po ochłodzeniu uzyskuje się wówczas beton o równomiernej impregnacji. Woda, a przede wszystkim chlorki i siarczany, mają utrudnioną penetrację, co zwiększa odporność betonu na mróz i na korozyjne działanie.

Aby działanie uszczelniające substancji woskowej było skuteczne, musi się ona charakteryzować niską temperaturą topnienia, małą lepkością w stanie stopionym oraz wykazywać polarność i powinowactwo do betonu.

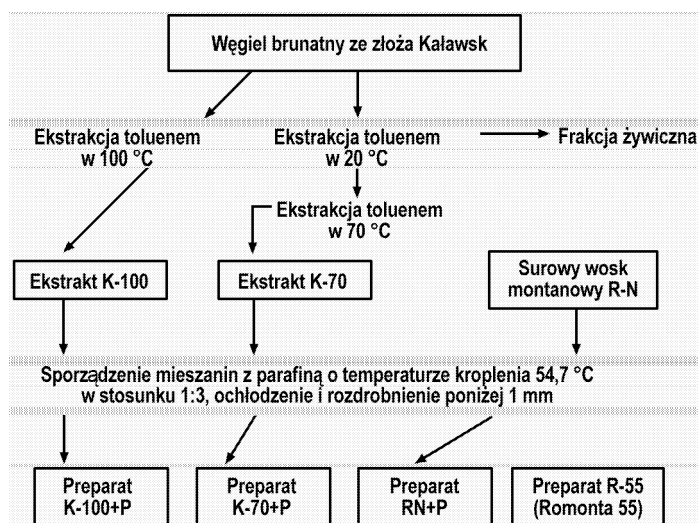
Warunki te najlepiej spełnia mieszanina surowego wosku montanowego i parafiny w stosunku 1:3 [44]. Polarny wosk montanowy wykazuje silne powinowactwo do betonu, a dodatek parafiny obniża temperaturę topnienia i lepkość stopionego preparatu. Optymalny jest dodatek ok. 3% mas. drobnych cząstek mieszaniny woskowo-parafinowej (liczonych na świeży beton) i ogrzanie betonu o 10–15 °C powyżej punktu kroplenia mieszaniny. Skuteczność działania takiego preparatu jest większa, gdy ma on postać małych kulistych cząsteczek zawierających 8–12% obj. powietrza. Podobnie jak w betonach napowietrzanych działa on buforująco na rozsadzające ciśnienie wewnętrzne, powstające w betonach w wyniku zamarzania wody i tworzącego się pod wpływem roztworu siarczanów objętościowego etryngitu (bakcyła cementowego).

W Niemczech na podstawie badań przeprowadzonych w USA [60, 61, 64] zarówno w Zakładach Farbwerke Hoechst w Gersthofen, jak i w Zakładach Ekstrakcji Węgla Brunatnego w Amsdorf (Niemcy) wyprodukowano i zbadano specjalne woski: Hoechst–Wachs VPC-13 [61] i wosk Romonta 55 [65]. Wosk Romonta 55, zawierający 20–30% surowego wosku montanowego i 70–80% parafiny, w latach osiemdziesiątych zastosowano do hydrofobowania płyt gipsowo-kartonowych. Płyty takie stanowią tani materiał budowlany służący do unowocześniania mieszkań w starym budownictwie, do wydzielania pomieszczeń na sanitariaty, stawiania ścianek działowych w kuchniach itp.

Korzystne cechy wewnętrzne impregnowanego betonu określają możliwości praktycznego jego zastosowania do budowy mostów, zbiorników wodnych, wież chłodniczych, różnych budowli morskich oraz do produkcji rur do ścieków. W USA zbudowano ponad dziesięć mostów z zastosowaniem betonu wewnętrznie impregnowanego preparatami woskowymi. W zależności od potrzeby impregnowana może być tylko górna warstwa płyt mostowych (5–7 cm) albo całe płyty.

Znaczne trudności w technologii otrzymywania betonów wewnętrznie impregnowanych preparatami woskowo-parafinowymi sprawia dobór urządzenia grzewczego i warunków jego pracy, aby zapewnić równomierne ogrzewanie związanego betonu. Za najbardziej odpowiednie uznano urządzenia grzewcze w podczerwieni oraz elektryczne płaszczce grzewcze [60].

Również na Politechnice Wrocławskiej przeprowadzono badania właściwości fizykochemicznych preparatów z wybranych surowych wosków montanowych i parafiny oraz ich przydatności do wewnętrznej impregnacji betonu cementowego [63, 66]. Jako składnik woskowy stosowano ekstrakt toluenowy uzyskany w 100 °C z bitumicznego węgla brunatnego ze złoża Kaławsk (28,6% żywic), frakcję woskową otrzymaną z tego węgla drogą selektywnej ekstrakcji toluenem (rozdz. 8.3) (13,3% żywic), a dla porównania surowy wosk montanowy Romonta (13,0% żywic) i gotowy niemiecki preparat R-55 służący do hydrofobowania materiałów budowlanych. Sporządzono mieszaniny z parafiną o temperaturze kroplenia 54,7 °C w stosunku 1:3, które po ochłodzeniu i rozdrobnieniu poniżej 1 mm stanowiły preparaty dodawane do zrabianego betonu. Schemat przygotowania tych preparatów oraz wprowadzoną nomenklaturę podano na rysunku 34.



Rys. 34. Schemat przygotowania preparatów woskowych oraz wprowadzona nomenklatura

Ekstrakcji toluenem poddawano powierzchniowo suchą, uśrednioną próbkę ze rdzeni czterech odwiertów bitumicznego węgla brunatnego ze złoża Kaławsk. Wyniki analizy technicznej tego węgla były następujące: zawartość wilgoci W^d – 10,4%; zawartość popiołu A^d – 10,8%; zawartość części lotnych V^{daf} – 62,0%; zawartość bituminów B^d – 16,4%; zawartość żywic w bituminach – 25,4%; zawartość asfaltów w bituminach – 8,1%. Składniki woskowe potrzebne do sporządzenia mieszaniny z parafiną otrzymywano z węgla o uziarnieniu 1–10 mm poddawanego prostej i selektywnej ekstrakcji toluenem w termostатовanej kolumnie. Wydajność ekstraktu toluenowego wzbogaconego w składowe woskowe (K-70) stanowiła średnio 70% zawartych w nim bituminów (K-100). Właściwości tych ekstraktów oraz standardowego wosku montanowego RN podano w tabeli 11.

Tabela 11. Właściwości ekstraktów toluenowych K-100 i K-70 oraz wosku RN

Oznaczenie	Ekstrakt toluenowy		
	K-100	K-70	RN
Zawartość żywic, % (części rozpuszczalne w acetonie)	28,6	13,3	13,0
Zawartość asfaltów, % (części nierozpuszczalne w izopropanolu)	6,5	6,0	3,9
Liczba kwasowa, mg KOH/g	50,8	51,3	34,9
Liczba zmydlania, mg KOH/g	93,9	111,0	83,0
Liczba estrowa, mg KOH/g	43,1	58,7	48,1
Temperatura kroplenia, °C (według Ubbelohde'a)	80,2	81,5	86,1

Ekstrakt K-100 otrzymany z węgla kaławskiego zawiera ponad dwukrotnie więcej żywic (28,6%) niż frakcja woskowa K-70, w której zawartość żywic jest podobna jak w standardowym surowym wosku Romonta (13,0%). Z surowych wosków montanowych K-100, K-70, RN i parafiny o temperaturze kroplenia 54,7 °C sporządzono mieszaniny o składzie 25% składnika woskowego i 75% parafiny. Po stopieniu, wymieszaniu i zestaleniu preparaty rozdrabniano do ziarna poniżej 1 mm. Trudności w uzyskaniu takiego uziarnienia rozwiązano w ten sposób, że po wstępnym skruszeniu preparaty oziębiano stałym CO₂ i rozdrabniano w specjalnym homogenizatorze. Właściwości fizykochemiczne i wyniki analizy sitowej badanych preparatów woskowo-parafinowych przedstawiono w tabeli 12.

Tabela 12. Właściwości i skład ziarnowy preparatów woskowo-parafinowych

Oznaczenie	Preparat			
	K-100 + P	K-70 + P	RN + P	R-55
Liczba kwasowa, mg KOH/g	13,3	11,8	10,1	17,3
Liczba zmydlania, mg KOH/g	21,7	16,4	14,6	30,5
Liczba estrowa, mg KOH/g	8,5	4,6	4,5	13,2
Temperatura kroplenia, °C (według Ubbelohde'a)	75,1	76,7	79,1	82,3
Analiza sitowa, zawartość frakcji, %				
> 1 mm	0,7	4,5	2,0	
0,5–1 mm	46,3	58,0	52,2	
0,25–0,5 mm	34,3	28,4	35,7	
0,18–0,25 mm	10,9	4,5	7,1	
0,125–0,18 mm	3,9	2,3	1,6	
< 0,125 mm	3,9	2,3	1,4	

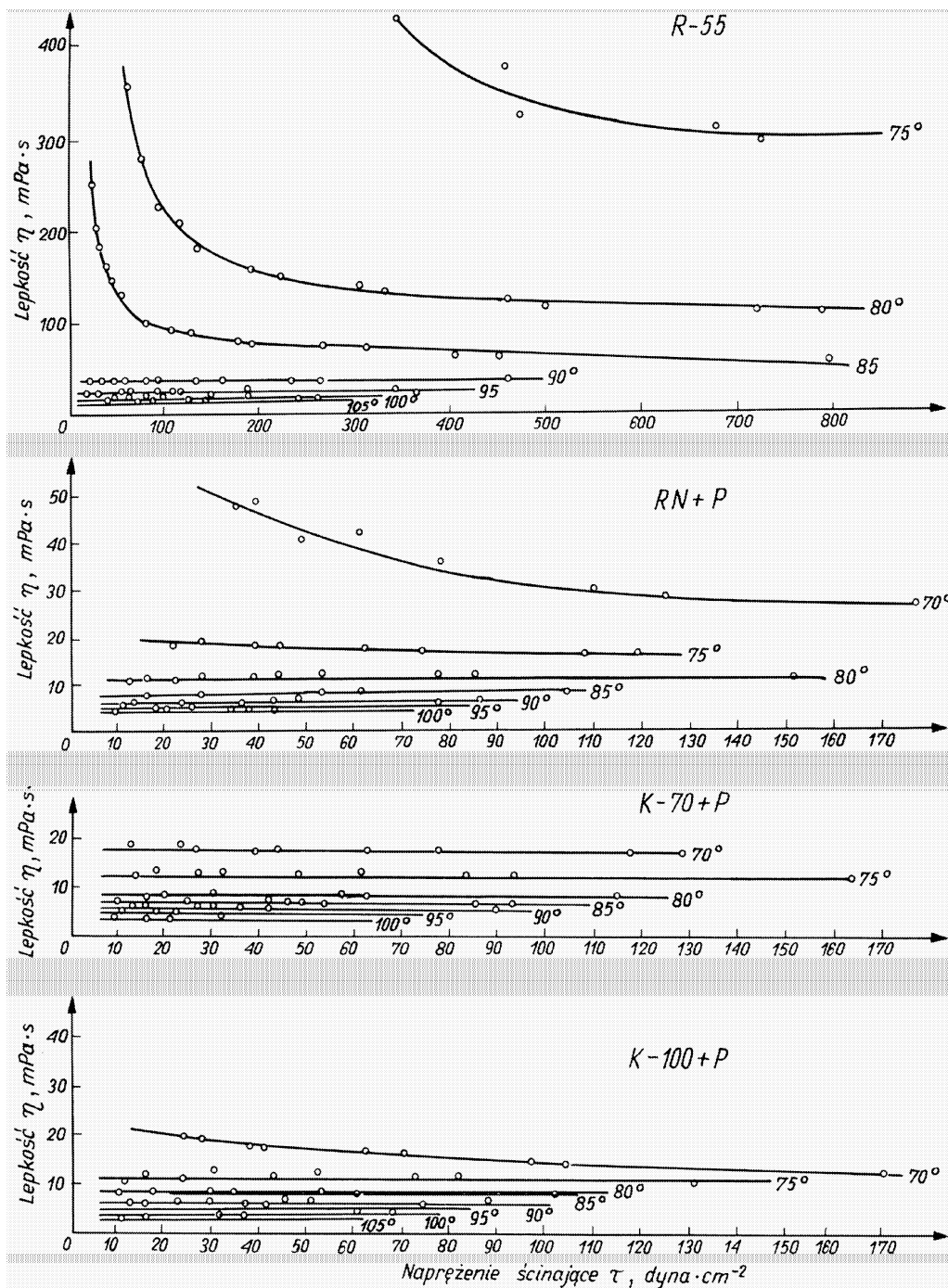
Tabela 13. Lepkość ekstraktów toluenowych i wosku RN w zależności od temperatury i stosowanych naprężeń ścinających

Temperatura pomiaru [°C]	Zakres naprężeń ścinających τ_p [dyna-cm ⁻²]			Lepkość η [mPa·s]		
	K-100	K-70	RN	K-100	K-70	RN
75	152–4121			5630–5086		
80	28–4583	1087–4025		1847–1951	74 467–4967	
85	18–5478	80–5377	1064–4504	684–869	2971–738	1460–343
90	20–3851	48–4797	48,8–1143	449–528	333–366	361–87
95	16–5033	39–3333	31,2–794	289–387	239–254	139–60
100	20–4093	45–2646	22,5–653	249–312	185–202	48–50
105	18–3277	36–2201	23,7–563	199–246	150–168	42–45
110	46–2680	33–1818	25,0–524	169–207	124–139	38–40
115	39–2246	39–1447	22,5–464	143–174	97–113	33–35
120	32–1841	46–1289	20,8–410	118–142	94–102	29–31

Tabela 14. Lepkość mieszanin woskowo-parafinowych w zależności od temperatury i stosowanych naprężeń ścinających

Temperatura pomiaru [°C]	Zakres naprężeń ścinających τ_p [dyna-cm ⁻²]				Lepkość η [mPa·s]			
	K-100 + P	K-70 + P	RN + P	R-55	K-100 + P	K-70 + P	RN + P	R-55
70	24–170	13–22	35–300	355–3913	19,5–13,0	18,5–17,0	48,0–22,0	3941–537
75	12–131	9–163	22–205	113–2883	11,0–12,5	12,0–13,5	18,6–15,5	1289–220
80	9–102	8–114	13–151	41,5–1312	7,0–8,5	7,0–8,5	10,0–12,0	462–60
85	13–88	13–93	16–104	23–794	6,0–7,0	6,0–7,3	7,1–8,3	256–60
90	11–74	10–85	11–86	21,3–458	5,0–6,0	5,5–6,5	5,0–6,5	38–36
95	11–68	9–74	9–77	18,5–342	4,3–5,2	4,3–5,7	4,5–6,0	23–26
100	16–61	9–69	10–71	45,6–298	4,2–4,7	4,3–5,3	4,3–5,4	21–25

W sporządzonych mieszaninach woskowo-parafinowych K-100 + P, K-70 + P i RN + P liczby kwasowe osiągają wartości 10–13 mg KOH/g i są mniejsze niż w preparacie R-55, temperatury kroplenia tych mieszanin, mimo 75% udziału niskotopliwej parafiny (temperatura kroplenia 54 °C), obniżają się tylko o kilka stopni i mieszczą się w przedziale 75–79 °C. Są one mniejsze od temperatury kroplenia preparatu R-55 i odpowiadają danym dla wosku Hoechst VPC-13 (temperatura krzepnięcia ok. 81 °C). Rozdrobnienie sporządzonych preparatów odpowiada w zasadzie wymaganiom stawianym woskowi R-55, w którym ziarna poniżej 0,8 mm stanowią ponad 92% [44]. Różnią się one od jednorodnego pod względem rozmiarów ziaren wosku R-55 znacznym rozrzutem rozmiarów frakcji ziarnowych, spowodowanym ich rozdrabnianiem mechanicznym. Lepkość mierzono za pomocą wiskozymetru Rheotest 2,



Rys. 35. Krzywe lepkości preparatów woskowo-parafinowych

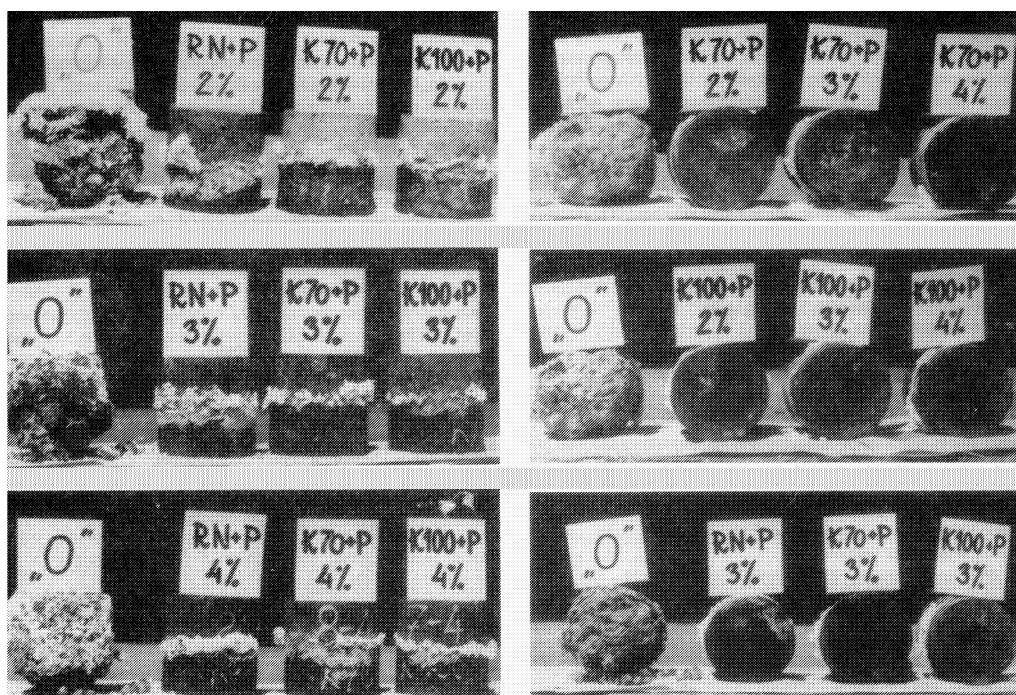
urządzenia pomiarowego S z cylindrem S1 od temperatury bliskiej punktowi kroplenia preparatu do temperatury 100–120 °C. Wyniki pomiarów lepkości surowych wosków montanowych podano w tabeli 13, preparatów woskowo-parafinowych natomiast w tabeli 14. Wykresy zależności lepkości od naprężeń ścinających w badanym zakresie temperatury (krzywe lepkości) dla preparatów woskowo-parafinowych przedstawiono na rysunku 35.

Wosk K-70 pod wpływem przyłożonych naprężeń ścinających zachowuje się podobnie jak wosk RN (tabela 13). Jeszcze w temperaturze 85 °C wykazuje on lepkość strukturalną, a począwszy od temperatury 90 °C zachowuje się jak ciecz newtonowska; jego lepkość jest stała, niezależna od wartości naprężenia ścinającego. Wosk K-70 w tej samej temperaturze wykazuje większe wartości lepkości niż wosk RN. Surowy wosk montanowy K-100 zachowuje się nieco inaczej pod działaniem naprężeń ścinających z powodu ponad dwukrotnie większej zawartości żywic. Bezpostaciowe substancje żywiczne wpływają na charakterystyczny obraz krzywych lepkości i powodują, że lepkość wosku K-100 bardziej zmniejsza się ze wzrostem temperatury, a wartości lepkości są większe niż dla wosku K-70. Parafina, która służyła do sporządzania mieszanin z woskami, charakteryzuje się bardzo małą lepkością; w zakresie temperatury 60–85 °C wynosi ona odpowiednio: 9–3,2 mPa·s. Wyniki przedstawione na rysunku 35 oraz w tabeli 14 dla mieszanin woskowo-parafinowych wskazują na duży udział parafiny w zmniejszeniu lepkości. W temperaturze 75 °C i wyższej lepkość preparatów K-100 + P, K-70 + P i RN + P jest niewielka i w określonej temperaturze nie zależy od naprężenia ścinającego. Już w temperaturze 80 °C lepkość preparatów wynosi od 7 do 12 mPa·s. Wpływ zwiększonej zawartości żywic w surowym wosku montanowym K-100 na lepkość nie przejawia się w jego mieszaninie z parafiną (K-100 + P). Krzywe lepkości preparatów K-100 + P i K-70 + P są bardzo podobne pod względem kształtu i wartości. Środek hydrofobujący R-55 aż do temperatury 85 °C charakteryzuje się lepkością strukturalną, w temperaturze 90 °C i wyższej wykazuje stałą lepkość w danej temperaturze, ale jej wartości są kilkakrotnie większe niż dla pozostałych preparatów woskowo-parafinowych. Z przeprowadzonych badań reologicznych można również wnioskować, że preparaty K-100 + P, K-70 + P i RN + P powinny być przydatne do wewnętrznej impregnacji betonu i innych materiałów budowlanych. Lepkość tych preparatów i środka hydrofobującego R-55 w temperaturze 90–95 °C jest już na tyle mała, że podczas ogrzewania betonu do tej temperatury preparaty z łatwością powinny wnikać w kapilary związanego betonu i chronić go przed różnymi rodzajami korozji, w tym także korozji zbrojenia w żelazobetonach.

Badano również jakość betonu cementowego impregnowanego za pomocą przygotowanych preparatów woskowo-parafinowych [66]. Dla betonu porównawczego i betonu z dodatkiem 2%, 3% i 4% preparatów zawierających woski montanowe i parafinę oznaczono konsystencję i gęstość pozorną. Po 28 dniach wiązania i ogrzaniu próbek betonu w temperaturze o 10–15 °C większej od temperatury kroplenia preparatu oznaczono gęstość pozorną, nasiąkliwość oraz wytrzymałość na ściskanie, rozciąganie i zginanie, a także mrozoodporność, odporność na działanie soli kuchenn-

nej oraz odporność na korozję siarczanową [66]. Z badań tych wynikają następujące wnioski:

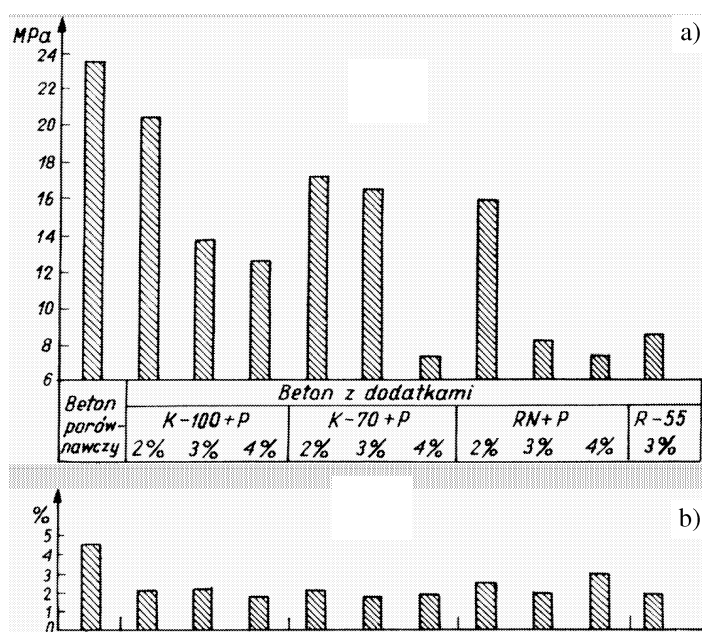
Beton impregnowany preparatami woskowo-parafinowymi odznacza się 2–3-krotnie mniejszą nasiąkliwością, 4–5-krotnie mniejszym ubytkiem masy pod działaniem mrozu i soli kuchennej, a przede wszystkim bardzo dużą odpornością na korozję siarczanową. Wewnętrzna impregnacja preparatami wosku montanowego i parafiny powoduje jednak znaczne zmniejszenie wytrzymałości betonu na ściskanie: 41,8% dla 3% dodatku preparatu K-100 + P oraz 29,8% dla takiego samego dodatku preparatu K-70 + P; podobne zmniejszenie wytrzymałości o 25–43% stwierdzono dla betonu z dodatkiem preparatu Romonta 55 [67]. Mniejsza wytrzymałość nie powinna stanowić przeszkody, gdy uszczelnianiu będzie się poddawać tylko górną warstwę betonu lub gdy trwałość budowli będzie przede wszystkim uwarunkowana odpornością betonu na działanie czynników korodujących (np. agresywnych wód różnego pochodzenia). Na rysunku 36 pokazano fotografie ilustrujące różnicę w korozji siarczanowej betonu porównawczego (zerowego) i betonów z dodatkami preparatów woskowo-parafinowych.



Rys. 36. Walce betonowe po 12 miesiącach częściowego zanurzenia w 5% roztworze siarczanu sodu

Beton wewnętrznie impregnowany preparatami woskowo-parafinowymi zawierającymi ekstrakty z węgla brunatnego Kaławsk właściwościami w pełni odpowiada, a nawet

przewyższa beton, gdy składnikiem preparatu jest surowy wosk montanowy Romonta. Na rysunku 37 pokazano wytrzymałość na ściskanie i nasiąkliwość badanych betonów.



Rys. 37. Wytrzymałość na ściskanie (A) i nasiąkliwość betonu (B) z dodatkami preparatów woskowo-żywicnych

Preparaty z surowców krajowych K-70 + P i K-100 + P w działaniu impregacyjnym nie wykazują zasadniczych różnic. Wskazuje to na możliwość wykorzystania do impregnacji ekstraktu K-100 otrzymanego w procesie prostej ekstrakcji toluenem węgla brunatnego ze złoża Kaławsk z wydajnością o ok. 30% większą niż wosku montanowego K-70.

Surowy wosk Romonta stanowi jeden z głównych składników środka uplastyczniającego beton – Romosidu. Plastyfikatory należą do produktów, które dodane do betonu w minimalnych ilościach poprawiają jego konsystencję i polepszają urabialność. Dodatek plastyfikatorów umożliwia uzyskanie właściwej plastyczności betonu po dodaniu zmniejszonej ilości wody zarobowej, co zwiększa jego wytrzymałość. Romosid jest wodną emulsją na bazie surowego wosku Romonta zawierającą około 18% części stałych. Wosk Romonta, z dodatkiem środków dyspergujących i powierzchniowo czynnych miesza się z gorącą wodą, a otrzymaną emulsję szybko się schładza. Przez zastosowanie środków powierzchniowo czynnych Romosid działa upłynniająco i dyspergująco, otacza cząstki cementu i tworzy film poślizgowy dla kruszywa. Dodatek 1–1,5% Romosidu umożliwia zmniejszenie ilości wody dodawanej do betonu. Wpływa to na poprawę jego konsystencji i daje oszczędność cementu,

wynoszącą 8–15%. Mniejsze zużycie cementu nie powoduje pogorszenia wytrzymałości elementów betonowych.

Inną możliwością zastosowania wosków montanowych jest otrzymywanie wodnych emulsji do smarowania form betonowych. Aby płyty betonowe odstawały od form, stosowano dotychczas substancje olejopodobne (olej wrzecionowy – niskowiskozowy). Są one niewygodne w stosowaniu i niebezpieczne pod względem BHP, powodują uczulenia, możliwość poślizgnięć i wywierają negatywny wpływ na środowisko. Obecnie w Niemczech substancje olejowe zastępuje się niejonową, wodną emulsją surowego wosku montanowego pod nazwą handlową Montax. Zawiera ona około 15% części stałych, jest niepalna, fizjologicznie i toksykologicznie obojętna, miesza się w każdym stosunku z wodą, daje się łatwo nanosić na powierzchnię form za pomocą typowych urządzeń ciśnieniowych stosowanych w budownictwie. Optymalna jej ilość to 0,07–0,15 dm³/m² powierzchni formy. Emulsja po wyschnięciu tworzy na powierzchni form cienki film woskowy, dzięki czemu elementy budowlane mają bardziej równą powierzchnię (lepsze trzymanie się barwników i tapet), ilość porów na zewnątrz jest mniejsza. Emulsję taką można nanosić na formy stalowe, z tworzyw sztucznych oraz drewniane. Formy oczyszcza się z emulsji parą wodną lub silnym strumieniem gorącej wody.

Jasna barwa, brak zanieczyszczeń i stałe właściwości fizykochemiczne wosków rafinowanych umożliwiają ich wszechstronne zastosowanie i dają możliwość spełnienia wymagań różnych odbiorców. Półsyntetyczne woski montanowe są stosowane w wielu gałęziach przemysłu. Są bądź były używane do wytwarzania takich produktów, jak [18, 68]:

- tradycyjne i specjalne pasty do obuwia,
- środki na bazie rozpuszczalników do czyszczenia podłóg,
- środki na bazie rozpuszczalników konserwujące kamień budowlany,
- pasty do polerowania i szlifowania,
- środki konserwujące w przemyśle samochodowym i meblarskim,
- środki pomocnicze do produkcji barwników i farb drukarskich,
- kalka maszynowa i papier przebitkowy,
- wkłady grafitowe do ołówków,
- sztyfty kosmetyczne,
- matowe lakiery i politury,
- środki poślizgowe i rozdzielające do tworzyw sztucznych i kauczuku,
- środki do powlekania posadzek,
- środki do uszlachetniania papieru i kartonu,
- środki do utwardzania parafiny,
- smary stałe,
- świece,
- środki do impregnacji drewna i sklejk,
- precyzyjne odlewy metalowe,

- wodne emulsje niejonowe samopołytkowe, anionowe samopołytkowe do czyszczenia i konserwacji różnych powierzchni, nadające silny połysk,
- emulsje woskowe do apreturowania w przemyśle włókienniczym,
- środki emulgujące do celów farmaceutycznych i kosmetycznych,
- woski do powlekania owoców oraz innych artykułów żywnościowych,
- kity i plastelina,
- masy wypełniające do kondensatorów i baterii elektrycznych,
- laki (do pieczętek),
- mydła tekstylne,
- środki pomocnicze do garbowania skór itp.

Produkowane półsyntetyczne woski montanowe podzielić można na 6 grup:

- 1) twarde woski kwasowe,
- 2) twarde woski estrowe,
- 3) twarde woski estrowe zawierające emulgatory,
- 4) twarde woski estrowe częściowo zmydlone,
- 5) miękkie woski estrowe,
- 6) miękkie woski estrowe zawierające emulgatory.

W każdej grupie istnieje kilka, a nawet kilkanaście wosków oznaczanych przez producentów symbolami literowymi. Omówienie właściwości i zastosowania każdego z osobna nie wchodzi w zakres tej książki.

Opis bogatego asortymentu półsyntetycznych wosków montanowych, ich właściwości i zastosowania można znaleźć w prospektach firmowych zakładów produkujących takie woski.

1. Twarde woski kwasowe charakteryzują się dużą liczbą kwasową (115–155 mg KOH/g) i małą liczbą estrową (około 20 mg KOH/g); jako woski tylko rafinowane zawierają duże ilości kwasów woskowych i tłuszczowych. Ilość wolnych kwasów zależy od stopnia rafinacji. Woski te są jasne, charakteryzują się dużym stopniem krystaliczności, twardością i połyskiem, dają się emulgować. Stosuje się je do utwardzania i zwiększania temperatury topnienia parafiny, miękkich wosków estrowych i ozokerytu. Duża zawartość kwasów umożliwia szybką reakcję z zasadowymi barwnikami, co jest wykorzystywane w produkcji past i kalki. Mydła kwasów woskowych są używane jako emulgatory. Typowym przedstawicielem twardych wosków kwasowych jest wosk S (produkcji Farbwerke Hoechst) o liczbie kwasowej 142–157 mg KOH/g. Składa się on w 85% z kwasów od C_{26} – C_{30} i z około 15% naturalnych estrów woskowych. Jest stosowany jako produkt pośredni do produkcji estrów glikolowych i innych wosków półsyntetycznych. Podobnymi właściwościami charakteryzował się produkowany w zakładach azotowych „Kędzierzyn” wosk kwasowy R, będący półproduktem do otrzymywania wosku estrowego i estrowego wapniowanego (RE i REW II).

2. Twarde woski estrowe stanowią najliczniejszą grupę półsyntetycznych wosków montanowych produkowanych w zakładach Hoechsta, zakładach BASF i in.

Typowymi przedstawicielami tej grupy są woski KPS, KP, FP (produkcji Hoechst AG). Są one otrzymywane z surowego i odżywiczonego wosku montanowego. Woski te są estrami wosku S i mieszaniny glikolu etylenowego oraz 1,3-butylenowego według następujących proporcji:

Wosk	stosunek wosku surowego do odżywiczonego	stosunek glikolu etylenowego do 1,5-butylenowego
KP	1:1	1:1
KPS	1:3	1:1
FP	1:1	1:8

Wosk KP służył do produkcji kalki maszynowej, a obecnie jest stosowany do wytwarzania past i samopołyskowych emulsji woskowych, do konserwacji powierzchni owoców (dzięki dużej twardości i przyczepności). Wosk KPS stosuje się przede wszystkim w postaci wodnej emulsji do powlekania posadzek, gdy pożądana jest błyszcząca powierzchnia, która nie chłonie pyłu. Woski KP, KPS i FP wytwarza się z dodatkiem wosku surowego. Obecność żywic jest w tym wypadku korzystna, ponieważ działają one dyspergująco podczas wytwarzania emulsji.

Twarde woski estrowe charakteryzują się dużą liczbą estrową i małą liczbą kwasową, ponieważ są otrzymywane przez estryfikację wosków rafinowanych. Ich cechy charakterystyczne to duża twardość, lekko żółte zabarwienie, wysoki połysk, duża zdolność do emulgowania. Służą do produkcji płynnych i półpłynnych past do obuwia i mebli oraz jako środki pomocnicze w produkcji tworzyw sztucznych. Z wosków tej grupy sporządza się także emulsje samopołyskowe.

W Zakładach Azotowych w Kędzierzynie jest produkowany twardy wosk estrowy K-60 (dawniej RE), który stosuje się do wytwarzania emulsji zarówno jonowych, jak i niejonowych, typu O/W i W/O, od wysokodispersyjnych aż do pastowatych. Znalazł on powszechne zastosowanie w produkcji wielu artykułów chemii gospodarczej, w przemyśle meblarskim, skórzanym, papierniczym i in. Do produkcji drobnoziarnistych wodnych emulsji woskowych samopołyskowych nadają się szczególnie woski estrowe o liczbie kwasowej od 10 do 50 mg KOH/g. Stosowane są przede wszystkim emulgatory niejonowe, rozpuszczalne w wodzie. Otrzymuje się je przez reakcję fenoli, alkoholi lub kwasów tłuszczowych z tlenkiem etylenu (lub propylenu). Nadają się one szczególnie do emulsji O/W. Produkowane w zakładach Hoechsta, często są określane nazwami patentowymi, np. emulgator woskowy 2106, emulgator O itp. Ilość emulgatora zapewniająca trwałość emulsji wnosi zazwyczaj ok. 2%. Emulgatory tego typu produkowane w N.Z.P.O. „Rokita” w Brzegu Dolnym były stosowane do otrzymywania emulsji z półsyntetycznych wosków montanowych produkcji Z.A. „Kędzierzyn”.

3. Twarde woski estrowe zawierające emulgatory, produkuje się podobnie jak woski drugiej grupy, z tym że po estryfikacji wprowadza się dodatkowo niejonowy emulgator. Woski takie stanowią gotową kompozycję do wytworzenia samopołyskowej emulsji. Do grupy tej należą m. in. woski produkcji Hoechsta, KPE i KSE.

4. Twarde woski estrowe częściowo zmydlone charakteryzuje zawartość mydeł, zazwyczaj wapniowych, które uzyskuje się w procesie częściowej neutralizacji kwasów woskowych (przeważnie po procesie estryfikacji) za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zawartość mydeł nadaje woskom szczególne właściwości, zwiększa się znacznie ich twardość, rośnie temperatura kroplenia (zazwyczaj powyżej 100 °C), zwiększa się chłonność rozpuszczalników organicznych. Pod tym względem woski częściowo zmydlone znacznie przewyższają wszystkie znane woski naturalne. Stosuje się je do produkcji środków czyszczących (nadają czyszczonym przedmiotom wysoki połysk), a przede wszystkim rozpuszczalnikowych past do obuwia i podłóg. Tworzą one jednorodne koloidalne roztwory dające błony woskowe o wyjątkowo gładkich i lśniących powierzchniach. Do tej dość licznej grupy półsyntetycznych wosków montanowych należą woski produkcji Hoechsta i BASF o symbolach O i OP. Powstają one z wosku kwasowego S przez estryfikację glikolem etylenowym, a następnie zmydlenie za pomocą $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Wosk O jest najlepszym środkiem zastępczym wosku karnauba. Jest używany do produkcji politur meblowych, past do podłóg, tłuszczów do skóry itd. W Z.A. „Kędzierzyn” produkuje się wosk estrowy częściowo zmydlony – REW II, który jest odpowiednikiem wosku OP.

W tabeli 15 podano podstawową charakterystykę i główne kierunki zastosowania przedstawicieli każdej z omówionych grup twardych półsyntetycznych wosków montanowych.

Tabela 15. Podstawowe właściwości i główne kierunki zastosowania wybranych twardych półsyntetycznych wosków montanowych

Właściwość	Wosk kwasowy S	Wosk estrowy E	Wosk estrowy z emulgatorem KPE	Wosk estrowy częściowo zmydlony OP
Punkt kroplenia, °C	78–83	76–81	76–81	100–105
Liczba kwasowa, mg KOH/g	135–155	15–20	20–30	10–15
Liczba zmydlenia, mg KOH/g	155–175	140–160	115–130	100–115
Gęstość w 20 °C, g/cm ³	1,00–1,02	1,01–1,03	1,00–1,02	1,01–1,03
Barwa	jasnożółtawa	jasnożółtawa	żółtawa	żółtawa
Forma handlowa	płatki	płatki, proszek	płatki, proszek	płatki, proszek
Główne dziedziny zastosowania	do dalszego przerobu, woski szlifarskie, emulsje techniczne	pasty rozpuszczalnikowe, środki poślizgowe do tworzyw	emulsje samopołyskowe	rozpuszczalnikowe pasty czyszczące, środki poślizgowe

5. Woski estrowe miękkie. Bardzo znanym woskiem tej grupy jest wosk BJ (produkcji Hoechst). Oprócz estrów wosku S w jego skład wchodzi estry niższych kwa-

sów tłuszczowych C_{14} – C_{18} z glikolem etylenowym, a także dodatki różnych substancji, takich jak parafina, lanolina, środki zapachowe. Wosk BJ jest surogatem naturalnego wosku pszczelego. Znajduje on zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym, służy także do produkcji past, klejów itp. Woski tej grupy należą do typowych plastyfikatorów, z alkoholami i aminami dają bardzo dobre i trwałe emulsje. W produkcji rozpuszczalnikowych środków czyszczących są stosowane jako homogenizatory i składniki wiążące.

6. Miękkie woski estrowe zawierające emulgatory reprezentuje wosk NE produkcji Hoechst. Stosuje się je do produkcji emulsji czyszczących.

Od 1972 roku w byłej NRD zaczęto produkować dwa rodzaje półsyntetycznych wosków montanowych: Waradury i Warapale [69]. Pierwsze są woskami twardymi otrzymywanymi na bazie surowego wosku montanowego, rafinowanego kwasem azotowym i siarkowym. Warapale są to średnio twarde woski otrzymywane w wyniku rafinacji kwasem chromowym i poddawane dalszemu przerobowi.

13. Możliwości wykorzystania żywicy montanowej

W procesie rafinacji surowego wosku montanowego pierwszym etapem jest proces jego odżywiczenia (rozdz. 9.1). Odżywiony wosk jest poddawany dalszej przeróbce, natomiast frakcja żywicy montanowej stanowi produkt uboczny. Do korzystnych właściwości żywicy montanowej należy zaliczyć dobre właściwości izolacyjne i wytrzymałość elektryczną na przebicie, dobrą rozpuszczalność w wielu rozpuszczalnikach organicznych, zdolność do tworzenia filmów, dużą wartość opałową, a także podatność na procesy nitrowania i zmydlania, tworzenia z alkaliami emulsji oraz jej rozkład termiczny z dużą wydajnością prąsnoły. Niepożądanymi właściwościami są: ciemna barwa, kruchość, niska temperatura mięknięcia i skomplikowany skład chemiczny utrudniający wydobycie z niej poszczególnych związków. Mimo wielu prób rafinacji za pomocą selektywnych rozpuszczalników, środków utleniających i redukujących nigdy nie udało się uzyskać żywicy montanowej o barwie jasnej kalafonii. Żywica montanowa nie znalazła dotychczas odpowiedniego zastosowania. Możliwości jej wykorzystania były przedmiotem wielu publikacji. Sole glinowe zawartych w niej kwasów żywicznych mogą być stosowane do klejenia papieru [70]. nierozpuszczalne w wodzie, roztwarzające się w odpowiednich rozpuszczalnikach organicznych mydła innych metali mogą dostarczać środków smarnych. Niewykluczone są możliwości zastosowania żywicy montanowej jako materiału izolacyjnego w elektrotechnice, a także w przemyśle lakierniczym, gumowym, farmaceutycznym, w technice odlewniczej i budownictwie. Jak większość substancji bitumicznych żywica montanowa jest dielektrykiem.

Przez termopreparację i dodatki zmiękczające z żywicy montanowej można uzyskać zalewę kablową lub zalewę do kondensatorów. Przez estryfikację wydzielonych z niej kwasów żywicznych alkoholami można otrzymać estry nadające się do produkcji ciemnych lakierów nitrowych. W przemyśle gumowym wosk montanowy jest stosowany od dość dawna. Dodatki żywicy montanowej do gumy zwiększają jej odporność na działanie ozonu, a także odgrywają rolę zmiękczacza. Wosk modelowy do precyzyjnych odlewów metali (odlew z traconym modelem) może zawierać do 30%

żywicy montanowej. Jest on otrzymywany w specjalnych warunkach ekstrakcji zapewniających małą zawartość popiołu, co odróżnia go od standardowego surowego wosku Romonta. Możliwe jest również zastosowanie żywicy do brykietowania węgla, a także jej spalanie z olejem opałowym. Ze względu na ochronę środowiska paliwa powinny zawierać jak najmniej siarki. W procesie ekstrakcji węgla brunatnych związki siarki częściowo przechodzą do ekstraktu w formie połączeń organicznych oraz w niewielkich ilościach jako siarka elementarna. Mimo że w procesie odżywiania surowego wosku montanowego frakcja żywicy montanowej wzbogaca się w związki siarki, zawartość siarki całkowitej jest mniejsza niż w węglu ekstrakcyjnym. Również interesujące były badania nad możliwościami wydzielenia z żywicy montanowej preparatu o działaniu antyrakowym. Takie badania, potwierdzające możliwość mumifikacji tkanki rakowej, przeprowadzono w Instytucie Eksperymentalnej Biologii Akademii Nauk ZSRR [71].

Największe jednak nadzieje budzi możliwość zastosowanie żywicy montanowej w budownictwie. Badania takie, podobnie jak dla surowego wosku montanowego, przeprowadzono na Politechnice Wrocławskiej [2, 50]. Dotyczyły one uszczelniania i napowietrzania betonu. Zastosowanie żywicy montanowej jako środka uszczelniającego beton polega na dodaniu niewielkiej jej ilości w procesie mieszania betonu, a następnie podgrzaniu związanego, gotowego elementu do temperatury o około 30 °C wyższej niż temperatura mięknięcia żywicy. Efekty uszczelniania są podobne jak w przypadku zastosowania preparatów woskowo-parafinowych, nasiąkliwość betonu zmniejsza się, ale występuje również niekorzystne zmniejszenie wytrzymałości betonu na ściskanie.

Pozytywne wyniki dały próby zastosowania żywicy montanowej jako środka napowietrzającego w procesie otrzymywania tzw. betonów napowietrzonych. Beton napowietrzony w odróżnieniu od piano- i gazobetonu zawiera małe ilości powietrza, równomiernie rozdzielonego w mikroskopijnych pęcherzykach. Otrzymuje się go przez dodatek substancji, które powodują wprowadzenie tych mikroskopijnych pęcherzyków w ilości 3–6% objętości betonu. Potrzebna ilość powietrza w betonie zależy od jego zastosowania. Od wielkości i rozmieszczenia banieczek powietrza zależą właściwości betonu napowietrzonego, takie jak np. większa mrozoodporność i odporność na korozję, ale także zmniejszona wytrzymałość na ściskanie. Jako substancje napowietrzające beton są stosowane środki wolno pieniące, których maksymalna zdolność wprowadzania powietrza jest mała. Otrzymywanie betonu o założonej ilości wprowadzonego powietrza jest wówczas łatwiejsze.

Badania żywicy montanowej jako środka napowietrzającego przeprowadzono w ten sposób, że 0,3% zmydlanej ługiem żywicy (licząc na masę cementu) dodawano do wody zarobowej. W zależności od ilości cementu i konsystencji betonu wprowadzano 2–5% powietrza. Tak otrzymany beton napowietrzony wykazywał w trakcie zarabiania lepsze właściwości plastyczne i lepszą formowalność. Betony napowietrzone zmydloną żywicą montanową wykazują typowe właściwości betonów napowietrzanych innymi stosowanymi preparatami.

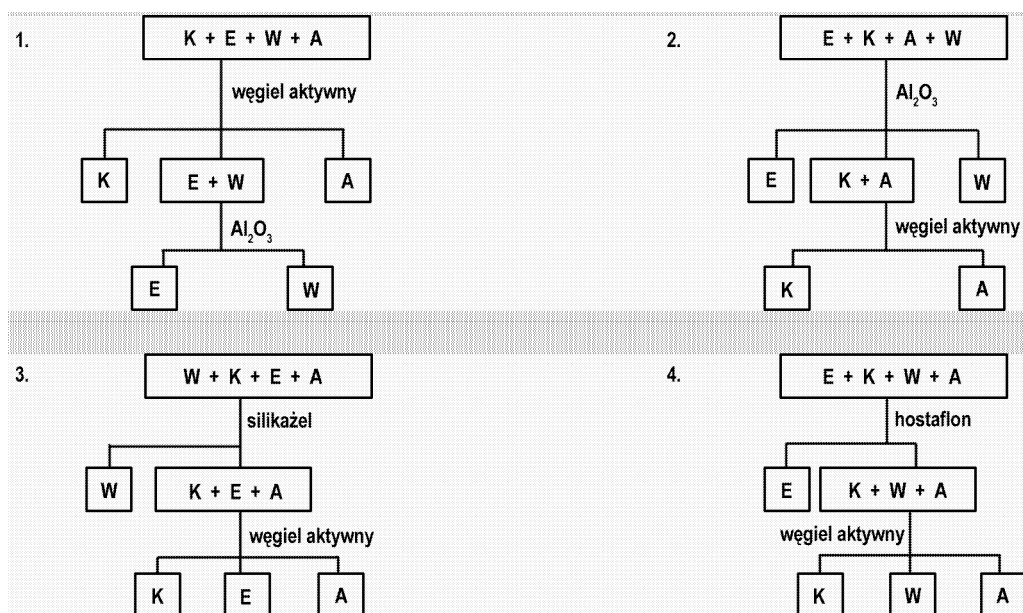
14. Metody analizy wosków

Charakterystyczną cechą wosków naturalnych, a także półsyntetycznych wosków montanowych jest przede wszystkim obecność w nich estrów, wolnych kwasów i węglowodorów. Poza typowymi składowymi woskowymi surowy wosk montanowy, zawiera substancje żywiczne oraz małe ilości substancji typu asfaltów. Ich udział w ekstraktach węgla brunatnych może być bardzo różny. Skład grupowy surowego wosku montanowego, tj. żywic, wosków i asfaltów (w literaturze określanych też jako substancje ciemno zabarwione) oznaczane są umownymi metodami ekstrakcyjnymi. Przez dłuższy czas do oznaczenia zawartości żywic był stosowany eter dietylowy. Procent rozpuszczalnej w nim w 20 °C substancji w warunkach znormalizowanych uważano za zawartość żywic (metoda Graefego). Rozpuszczalnik ten był jednak mało selektywny i częściowo współekstrahował składowe woskowe [72, 73]. Bardziej selektywny okazał się aceton i obecnie za zawartość żywic w surowym wosku montanowym uważa się części rozpuszczalne w acetonie w 20 °C oznaczone metodą Schaacka–Födisha [39]. Zawartość asfaltów oznacza się metodą Prestinga–Steinbacha jako części nierozpuszczalne we wrzącym izopropanolu [40, 44]. W procesie rafinacji i dalszego przerobu na półsyntetyczne woski montanowe największą wartość ma surowy wosk montanowy, którego podstawowymi składnikami są substancje woskowe [46].

Przydatność do określonego zastosowania wosków naturalnych i półsyntetycznych wosków montanowych, w pierwszej kolejności określa się za pomocą liczb charakterystycznych i przez podanie właściwości fizycznych istotnych dla użytkowników. Dla odbiorców ważna jest liczba kwasowa i liczba zmydlania oraz punkt kroplenia, gęstość, barwa i forma dostawy wosku. Opracowane metody tych i innych oznaczeń, wywodzące się z analityki tłuszczów, ze względu na specyfikę wosków wymagały zmodyfikowania. Zostały one w Niemczech znormalizowane i są stosowane w wielu krajach (DGF – Einheitsmethoden Abteilung „M”–Wachse).

Aby określić skład chemiczny wosków naturalnych i półsyntetycznych, trzeba je rozdzielić na zdefiniowane grupy związków i osobno poddać analizie. Do wydzielania podstawowych grup związków, jakimi są estry, kwasy, alkohole i węglowodory były stosowane klasyczne metody ekstrakcyjne. Obecnie są to przede wszystkim metody chromatograficzne, również z dodatkowym wykorzystaniem wymiany jonowej.

W metodach ekstrakcyjnych ważny jest nie tylko dobór odpowiedniego selektywnego rozpuszczalnika, lecz również warunki procesu (temperatura, ciśnienie, czas ekstrakcji). Jedną z metod ekstrakcyjnego rozdzielenia surowego wosku montanowego na grupy związków polegała na tym, że po odżywiczeniu acetonem poddawano go zmydleniu alkoholowym roztworem KOH, a powstałe mydła potasowe zamieniano na wapniowe, stosując alkoholowy roztwór CaCl_2 . Grupę alkoholi ekstrahowano z mieszaniny eterem dietylowym, a węglowodory benzenem. Z trudno rozpuszczalnych soli wapniowych grupę kwasów woskowych uwalniano za pomocą kwasu solnego w roztworze benzenowym. Uzyskane frakcje alkoholi, węglowodorów i kwasów charakteryzowano zazwyczaj za pomocą liczb charakterystycznych, analizy elementarnej, ciężaru cząsteczkowego, współczynnika załamania światła i temperatury topnienia. Ekstrakcyjne metody rozdzielenia wosków są mało dokładne i pracochłonne.



Rys. 38. Chromatograficzny rozdział wosków na grupy związków z zastosowaniem dwu adsorbentów:
K – kwasy, E – estry, W – węglowodory, A – alkohole

Obecnie do rozdzielenia wosków stosuje się przede wszystkim adsorpcyjną chromatografię kolumnową. Jako adsorbentów używa się głównie tlenku glinu, silikażelu, węgla aktywnego i Hostaflonu (politryfluoromonochloroetyleny). Siła wiązania na tlenku glinu i silikażelu poszczególnych grup związków zmniejsza się w szeregu: kwasy – alkohole – estry – węglowodory. Stosując podane adsorbenty i przeprowadzając elucję odpowiednio dobranymi pojedynczymi i mieszanymi rozpuszczalnikami, wydzielano z badanych wosków frakcje eluatów zawierające poszczególne grupy

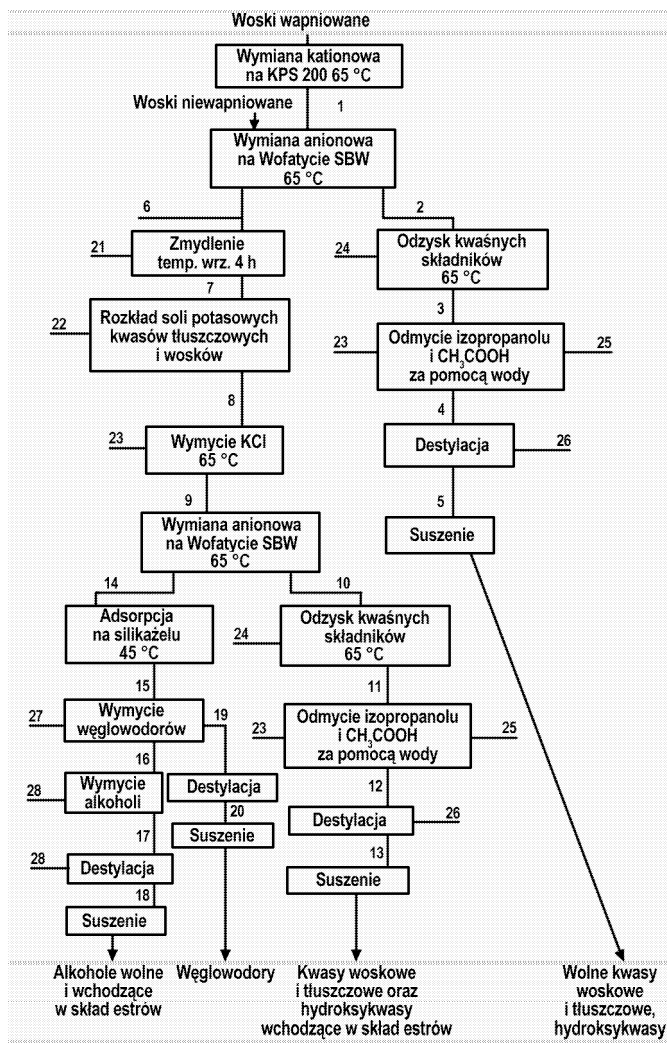
związków. Ilość rozdzielanego wosku oraz rozpuszczalników dobierano doświadczalnie. Możliwe jest także zastosowanie dwu różnych środków adsorpcyjnych (np. Al_2O_3 i węgla aktywnego lub silikażelu i węgla aktywnego) i przeprowadzenie eluacji, głównie za pomocą CS_2 . Rozpuszczalnik ten dobrze rozpuszcza woski oraz daje duże różnice w identyfikowaniu frakcji metodą refraktometryczną. Kombinacje takiego rozdziłu wosków na grupy związków z zastosowaniem tlenku glinu, węgla aktywnego, silikażelu i hostaflonu pokazano na rysunku 38 [74]. Zastosowanie adsorpcyjnej chromatografii kolumnowej do rozdziłu wosków na poszczególne grupy związków zostało omówione w opublikowanej monografii [2, s. 197–202].

Znacznym usprawnieniem w rozdziale wosków na grupy związków jest dodatkowe zastosowanie wymiany jonowej. Rozdziałowi poddaje się wosk rozpuszczony na gorąco w benzenie lub toluenie. Stosując żywicę kationowymienną, można było z badanych wosków (np. półsyntetycznych wosków montanowych częściowo zmydlonych) wydzielić najpierw kationy, a następnie za pomocą odpowiedniej żywicy anionowymiennej grupę związków kwaśnych (składających się głównie z wolnych kwasów woskowych). Po przeprowadzeniu procesu zmydlenia i ponownej wymianie anionowej wydzielano kwasy, które pierwotnie były związane w estrach. Do rozdziłu części niezmydlającej się, zawierającej alkohole i węglowodory, zastosowano kolumnową chromatografię adsorpcyjną, a do ich eluacji – cykloheksan i czterochlorek węgla. Schemat takiej metody rozdziłu wosków na grupy związków pokazano na rysunku 39 [2, s. 211; 74–76].

Do identyfikacji poszczególnych indywiduów chemicznych wchodzących w skład wydzielonych grup związków prawie wyłącznie stosuje się metody chromatograficzne. Intensywne badania nad składem chemicznym wosków były prowadzone w latach 1960–1980 w Czechosłowacji (Czechosłowacka Akademia Nauk w Pradze), Niemczech (Oddział Woskowy Niemieckiej Akademii Nauk w Halle, Laboratoria Badawcze Zakładów Hoechst w Gertshofen i Zakładów BASF w Ludwigshafen-Oppau), a także w ZSRR i Polsce (Politechnika Wrocławska). Omówienie tych badań przekracza możliwości tego opracowania. Pominęto więc opisy technik chromatograficznych zastosowanych przy wykonywaniu analiz wosków i ograniczono się jedynie do podania niektórych danych o ważniejszych zidentyfikowanych związkach.

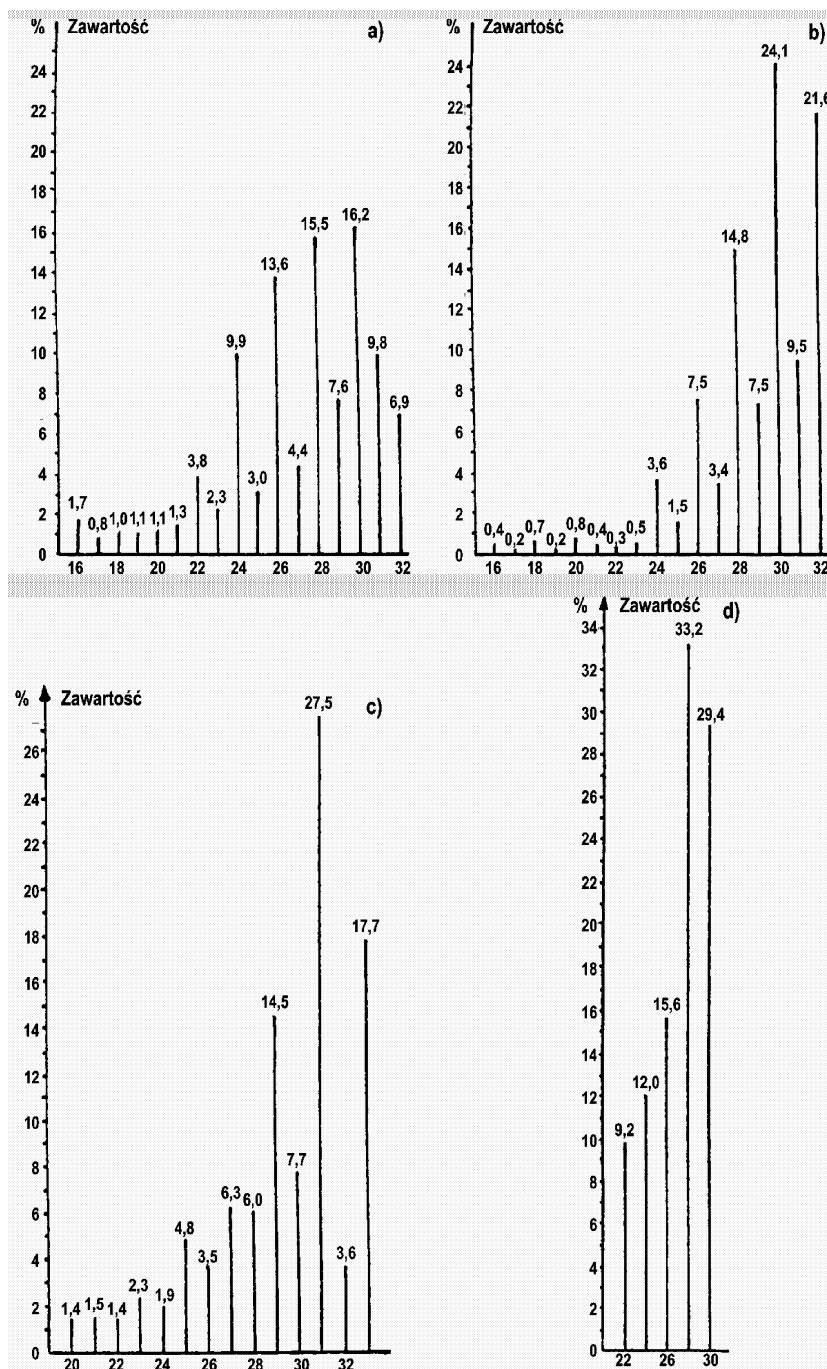
Początkowo do rozdziłu i identyfikacji związków występujących w woskach stosowano głównie chromatografię bibułową. Stwierdzono, że w wosku montanowym zarówno wolne, jak i związane w estrach kwasy woskowe zawierają przede wszystkim parzystą liczbę atomów węgla w cząsteczce, w łańcuchach węglowych od C_{26} do C_{34} i C_{24} do C_{34} [78]. Zidentyfikowane alkohole charakteryzowały się także parzystą liczbą atomów węgla w łańcuchach od C_{24} do C_{32} .

Inną metodą wywodzącą się z chemii tłuszczów i dostosowaną do określenia składu wosków była chromatografia cienkowarstwowa. Środkiem adsorpcyjnym był zazwyczaj odpowiednio przygotowany żel krzemionkowy, naniesiony na płytki szklane. Przeprowadzone tą metodą analizy potwierdziły obecność w wosku montanowym kwasów od C_{22} do C_{34} i alkoholi od C_{24} do C_{32} o parzystej liczbie atomów węgla.



Rys. 39. Schemat chromatograficznego rozdzielenia wosków na grupy związków:

1 – wszystkie składniki wosku po zmianie mydeł wapniowych na kwasy, 2 – wolne kwasy tłuszczowe i woskowe, 3 – wolne kwasy tłuszczowe i woskowe oraz rozpuszczalniki, 4 – wolne kwasy tłuszczowe i woskowe rozpuszczone w benzenie, 5 – wolne kwasy tłuszczowe i woskowe z resztkami benzenu, 6 – składniki wosku po oddzieleniu połączeń kwaśnych, 7 – sole potasowe kwasów wchodzących w skład estrów, alkohole wolne i związane w estrach, parafiny, 8 – kwasy woskowe, alkohole, parafiny, chlorek potasu, 9 – kwasy woskowe, alkohole, parafiny, 10 – kwasy woskowe zatrzymane na wofatyce, 11 – kwasy tłuszczowe i woskowe oraz rozpuszczalniki, 12 – kwasy tłuszczowe i woskowe w benzenie, 13 – kwasy tłuszczowe i woskowe z resztkami benzenu, 14 – wosk po oddzieleniu kwaśnych składników, 15 – alkohole i parafiny zaabsorbowane na silikażelu, 16 – alkohole zaabsorbowane na silikażelu, 17 – alkohole w czterochlorku węgla, 18 – alkohole z resztkami rozpuszczalnika, 19 – węglowodory w cykloheksanie, 20 – węglowodory z resztkami cykloheksanu, 21 – 0,5 M KOH, 22 – 15% HCl, 23 – woda, 24 – 8 M kwas octowy w benzenie i izopropanolu, 25 – woda, izopropanol, kwas octowy, 26 – benzen, 27 – cykloheksan, 28 – czterochlorek węgla



Rys. 40. Skład kwasowego wosku R: a) wolne kwasy woskowe, b) kwasy woskowe związane w estrach, c) węglowodory, d) alkohole

Chromatografia cienkowarstwowa znalazła również zastosowanie jako metoda szybkiej oceny stopnia czystości grup związków uzyskiwanych w kolumnowej chromatografii adsorpcyjnej. Zastosowanie do analizy wosków metod chromatografii bibułowej i cienkowarstwowej pozwoliło zidentyfikować w woskach naturalnych, poza podstawowymi składnikami, jakimi są kwasy woskowe, alkohole i węglowodory, występujące niekiedy w niewielkich ilościach, takie grupy związków, jak: olefiny, ketony, keto- i hydrokwasy, kwasy dikarboksyłowe i in.

Znacznym postępem w analizie składu chemicznego wosków naturalnych i półsyntetycznych było wprowadzenie wysokotemperaturowej rozdzielczej chromatografii gazowej. Omówienie sposobu i warunków prowadzenia tych analiz przez różnych autorów i podanie jakościowego i ilościowego składu chemicznego wosków również przekracza ramy niniejszego opracowania. Metodą chromatografii gazowej stwierdzono, że poza podstawową grupą kwasów woskowych o parzystej liczbie atomów węgla woski zawierają małe ilości kwasów z nieparzystą liczbą atomów węgla. Odnosi się to również do grupy alkoholi woskowych. W grupie węglowodorów, poza głównie występującymi *n*-parafinami o nieparzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce, zidentyfikowano również *n*-parafiny o parzystej liczbie atomów węgla, a także izoparafiny, *n*-olefiny (przeważnie o podwójnym wiązaniu na końcu łańcucha), *cis*- i *trans*-olefiny oraz olefiny trójpodstawione [79–82].

Chromatografia gazowa była stosowana do identyfikacji związków zawartych w półsyntetycznych woskach montanowych produkowanych w Polsce [83, 57, 84]. Analizy wykonywano w następujących warunkach: chromatograf Giede 18.3-4 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym; kolumna stalowa długości 1 m i średnicy wewnętrznej 4 mm, wypełniona Chromosorbem W-AW-DMCS z 3% SE-30 jako faza stacjonarna; gaz nośny – azot w ilości 70 cm³/min. Analizę węglowodorów i alkoholi prowadzono w temperaturze 280 °C. Kwasy woskowe przed analizą przeprowadzano w estry metylowe za pomocą diazometanu w roztworze eterowym. W przypadku estrów analizę prowadzono w temperaturze 220–280 °C (szybkość ogrzewania 4 °C/min). Do interpretacji wyników służyły wieloskładnikowe mieszaniny wzorcowe węglowodorów, alkoholi i kwasów do gazowej analizy chromatograficznej wosków (łańcuchy węglowe od C₁₆ do C₃₀, a dla węglowodorów aż do C₄₄). Uzyskane tą metodą wyniki jakościowego i ilościowego oznaczenia składu kwasowego wosku montanowego R, otrzymanego w Z.A. Kędzierzyn ze standardowego surowego wosku montanowego Romonta wskutek dwustopniowej rafinacji Na₂Cr₂O₇ w roztworze H₂SO₄, pokazano na rysunku 40 [2, s. 183–189].

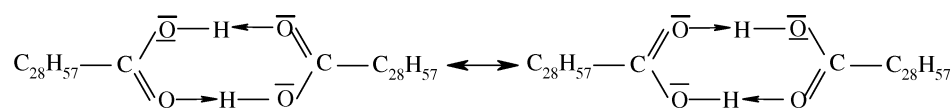
Wosk R o liczbie kwasowej 161,2, liczbie zmydlenia 181,8 i liczbie estrowej 20,6 mg KOH/g najpierw rozdzielono na grupy związków (według schematu podanego na rys. 39), których skład chemiczny zanalizowano metodą chromatografii gazowej. Podstawowymi składnikami kwasów woskowych – wolnych i pozostających w estrach – są kwasy woskowe o łańcuchach węglowych C₂₆, C₂₈, C₃₀ i C₃₂. Zawartość tych kwasów jest większa, gdy w rafinacie pozostają one nadal jako estry. Wolne kwasy wosku R, które w procesie rafinacji powstały głównie z rozbicia i zachodzące-

go procesu utleniania, zawierają mniej wyższych kwasów woskowych, przeciwnie niż procentowo niewielka grupa kwasów tłuszczowych C_{16} – C_{19} . W grupie alkoholi wydzielonych z wosku R stwierdzono obecność alkoholi o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce i łańcuchach węglowych od C_{22} do C_{30} , z największym udziałem C_{28} i C_{30} . W grupie węglowodorów stwierdzono *n*-parafiny o łańcuchach od C_{20} do C_{33} , w 3/4 o nieparzystej liczbie atomów węgla i największy udział węglowodoru $C_{31}H_{64}$.

Identyfikacją składu chemicznego wosków różnego pochodzenia zajmowało się wielu autorów. Początkowo stosowali oni klasyczne metody analiz, a następnie, wraz rozwojem metod fizykochemicznych, przede wszystkim metody spektrofotometryczne, chromatograficzne, rentgenograficzne i spektrometrii masowej.

15. Stan woskowy

Udział procentowy i właściwości poszczególnych grup związków nie odzwierciedlają właściwości wosków jako całości, gdyż nie stosują się one do reguł mieszanin. Stan woskowy charakteryzuje się tworzeniem eutektyków i kryształów mieszanych. Obecność w kwasach i alkoholach woskowych na końcu łańcucha węglowego grupy funkcyjnej karboksylowej lub hydroksylowej z wolnymi parami elektronów prowadzi do występowania mostków wodorowych i utworzenia asocjatów. Poniżej pokazano schemat takiej zasocjowanej cząsteczki.



Większe obszary uporządkowane, znajdujące odzwierciedlenie w strukturze mikrokryształicznej wosków, powstają pod działaniem międzycząsteczkowych sił van der Waalsa – sił kohezji. Powstające większe cząstki molekularne – kompleksy, asocjaty i agregaty – nazwano „nadcząsteczkami”. Ich obecność można stwierdzić różnymi metodami fizykochemicznymi. Podane w książce ważniejsze cechy stanu woskowego oparto na danych z wcześniej opublikowanej monografii [2, s. 150–175].

Niektórzy autorzy uważają, że aby dana substancja mogła być zaliczona do grupy wosków, powinna ona spełniać wiele warunków określanych zazwyczaj za pomocą stopnia jednorodności, stopnia plastyczności, krystaliczności, zakresu temperatury topnienia, zależności lepkości od temperatury, lepkości powyżej punktu topnienia, gęstości i polarności [85]. Pracochłonne badania, których celem było określenie tych cech, prowadzono w wielu ośrodkach badawczych [84–87]. Dotyczyły one przede wszystkim rozdziału i budowy wosków i substancji im towarzyszących (głównie żywic), zachowania się wosków pod wpływem ogrzewania z zastosowaniem termicznej analizy różnicowej (DTA), kalorymetrii różnicowej (DSC), termograwimetrii (DTA), badań reologicznych i in. [88–90].

Z obserwacji wosków pod mikroskopem wynika, że można je zaliczyć do substancji krystalopodobnych, gdyż wykazują jedynie niewielki stopień uporządkowania

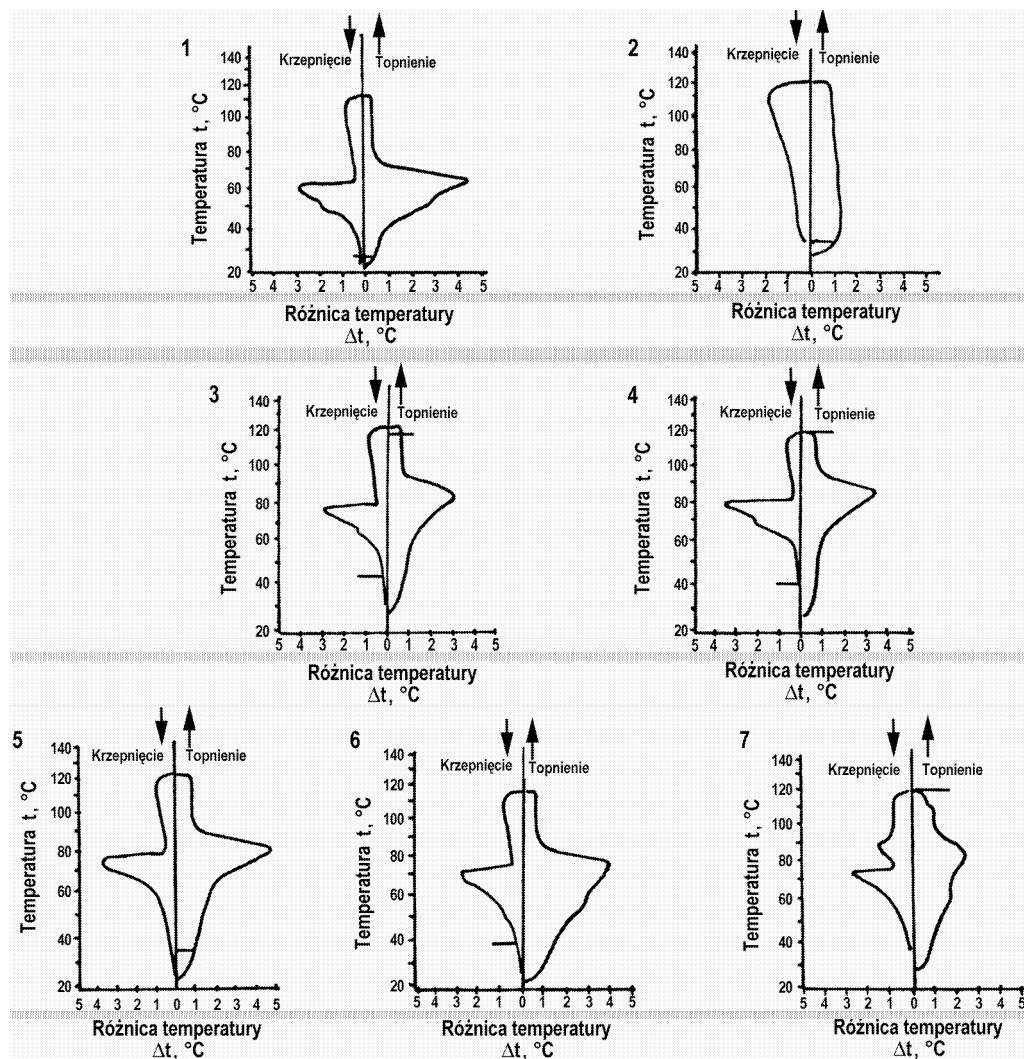
struktury. Substancje woskowe wykazują mechaniczną anizotropię – w pewnych określonych kierunkach różnią się spójnością. Woski stopione uważa się za roztwory nasycone, które po ochłodzeniu mają tendencję do krystalizacji i wykazują podobieństwo do ciekłych kryształów. Stan woskowy można więc uważać za pośredni między płynami amorficznymi (cieczami izotropowymi) a krystalicznymi ciałami stałymi.

W stanie ciekłokrystalicznym substancja jest cieczą i jednocześnie wykazuje pewne właściwości anizotropowe kryształu, spowodowane uporządkowaniem większym niż w cieczach. Podobieństwo wosków do ciekłych kryształów przejawia się w typowej plastyczności. Siły działające na substancje woskowe powodują ich płynięcie, a występujące zjawiska tiksotropii i histerezy lepkości w danej temperaturze są związane z ich dwufazowością. Siły mechaniczne powodują ruch (płynięcie) powstałych w woskach asocjatów i agregatów (nadcząsteczek) w fazie niezasocjowanej – niskocząsteczkowej. Podczas pomiarów lepkości w danej temperaturze, gdy substancja woskowa znajduje się w interwale mięknięcia lub topnienia, liczba płynących nadcząsteczek w fazie niezasocjowanej zależy od wielkości przyłożonego naprężenia ścinającego. W tym przedziale temperatury woski wykazują tzw. lepkość strukturalną, która nie jest wielkością stałą w danej temperaturze, lecz zależy również od przyłożonego naprężenia. Wskutek dalszego wzrostu temperatury nadcząsteczki rozpadają się do podstawowych jednostek budowy, co wiąże się z postępującym zanikaniem obszarów uporządkowania. Po całkowitym stopieniu, począwszy od temperatury charakterystycznej dla danej substancji woskowej, lepkość zależy już tylko od temperatury. Substancje woskowe zaczynają się więc zachowywać jak płyny niutonowskie. Mikrokrystaliczny charakter wosków, który jest związany z ich budową chemiczną, ma więc zasadniczy wpływ na właściwości reologiczne i powoduje specyficzne zachowanie się wosków pod wpływem przyłożonych sił. Odróżnia to woski od towarzyszących im w przyrodzie żywic. Te specyficzne właściwości reologiczne zostały uwzględnione w wielu definicjach technologicznych stanu woskowego [85].

Charakter mikrokrystaliczny wosków uwidacznia także się na zdjęciach rentgenowskich, na których występują rozmyte linie, typowe dla substancji krystalicznych zbudowanych z bardzo małych kryształów (poniżej 5 nm).

Metodą spektrofotometrii w podczerwieni badano zależność struktury krystalicznej wosków od temperatury. Widma w podczerwieni wszystkich wosków w stanie stopionym i stałym wykazują podstawowe różnice. Określono tzw. stopień krystaliczności, rozumiany jako molekularny stan uporządkowania, nie w sensie krystalograficznym. Dla chemicznie czystego węglowodoru $nC_{28}H_{58}$ przejście od stanu krystalicznego do amorficznego przebiega skokowo w zakresie temperatury mniejszym niż $1^{\circ}C$. Nie występują tu żadne przeszkody w krystalizacji. Techniczne parafiny osiągają w temperaturze pokojowej stopień krystaliczności ok. 97%, a przejście ich ze stanu krystalicznego do amorficznego przebiega w interwale temperatury $10\text{--}15^{\circ}C$. Wykazano, że woski naturalne, w odróżnieniu od wosków węglowodorowych, charakteryzują się znacznie mniejszym stopniem krystaliczności, co wiąże się z ich złożoną budową chemiczną i wynikającą z niej kompleksowością. Stopień krystaliczności wosku

pszczelęgo wynosi 66%, a surowego wosku montanowego 57%. Zakłócenie w procesie krystalizacji surowego wosku montanowego wiąże się z zawartością w nim żywicy. Bardziej jednolity chemicznie półsyntetyczny estrowy wosk montanowy (wosk E produkcji Hoechst) wykazuje stopień krystaliczności 96%, a częściowo zmydlony wosk OP, który zawiera mydła kwasów woskowych powodujące występowanie struktury żelowej, zaledwie 28%.



Rys. 41. Krzywe termicznej analizy różnicowej: 1 – wosk pszczeli, 2 – żywica balsamiczna, 3 – surowy wosk montanowy, 4 – odżywiczony wosk montanowy, 5 – wosk kwasowy, 6 – wosk estrowy, 7 – wosk estrowy zawierający wapń

Wyniki badań metodą termicznej analizy różnicowej (DTA) procesu topnienia i krzepnięcia wosków potwierdziły również ich krystaliczny charakter oraz charakter bezpostaciowy substancji żywicznych. Krzywe termicznej analizy różnicowej wosku pszczelego oraz wosków montanowych pokazano na rysunku 41 [91].

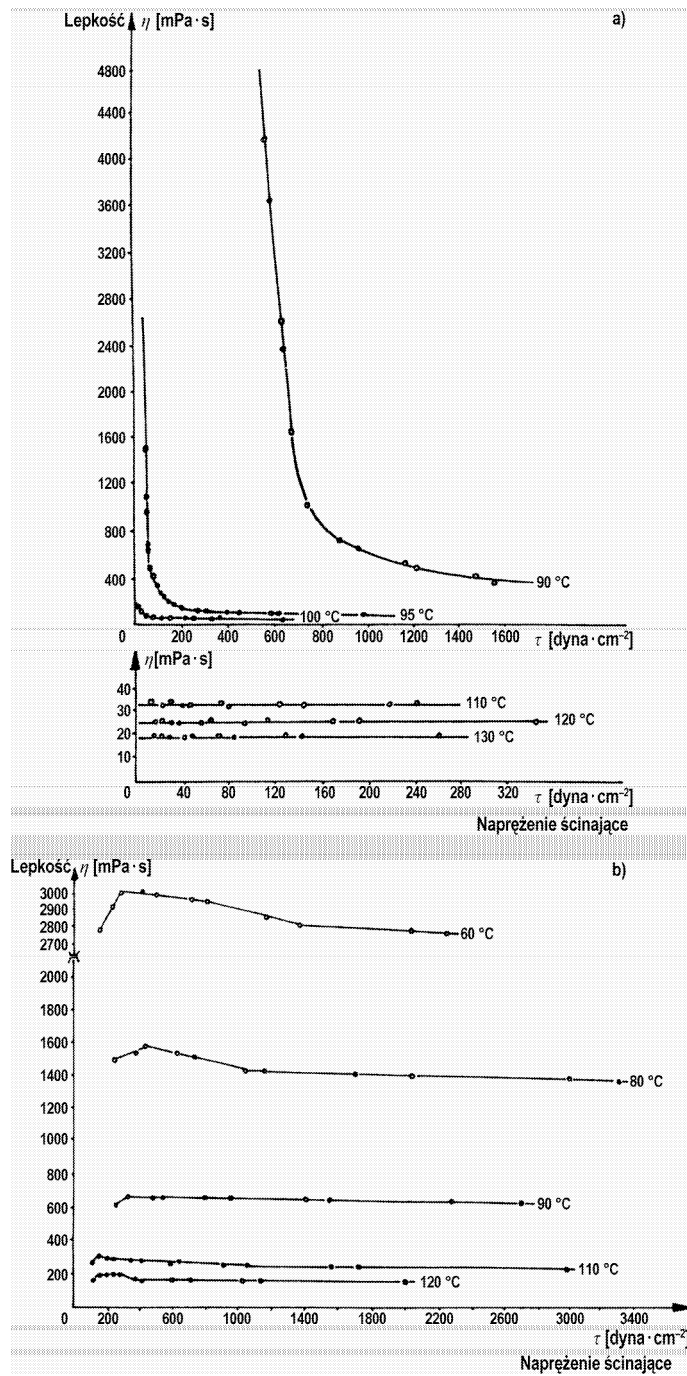
Krzywe DTA procesów topnienia i krzepnięcia wosków mają mniej lub bardziej ostre piki, podczas gdy dla żywicy piki takie nie występują. Różnice w ostrości pików poszczególnych wosków związane są ze stopniem krystaliczności (uporządkowania); dla półsyntetycznego kwasowego wosku montanowego, najbardziej jednolitego pod względem budowy chemicznej, są one najostrzejsze, a dla półsyntetycznych wosków zmydlonych o strukturze żelowej piki te są najmniej ostre. Metoda termicznej analizy różnicowej może służyć do identyfikacji poszczególnych wosków, jednak dla mieszanek woskowych pojawiają się trudności interpretacyjne. Termiczna analiza różnicowa pozwala zarejestrować cały proces topnienia lub krzepnięcia substancji, natomiast metody określające punkt topnienia czy też krzepnięcia – tylko punkt końcowy przemiany.

Wzrost temperatury powoduje najpierw mięknięcie wosków, a następnie ich topnienie. Proces ten zachodzi w pewnym przedziale temperatury i w tym zakresie woski są plastyczne. Po dalszym wzroście temperatury osiągają one stan płynny. Ze względu na kompleksową budowę wosków do określenia ich temperatury mięknięcia i topnienia zastosowano wiele metod pomiarowych, takich jak: określenie punktu mięknięcia metodą pierścienia i kuli, punktu płynięcia i kroplenia według Ubbelohde'a, punktu krzepnięcia za pomocą rotacyjnego termometru, interwału topnienia z zastosowaniem ogrzewanego mikroskopu Koflera i in.

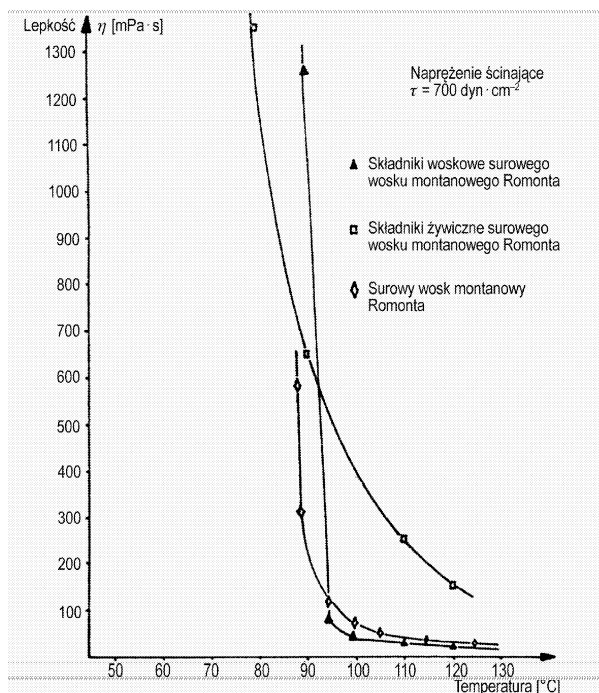
Istotne okazały się również pomiary lepkości wosków w zależności od temperatury (w strefie mięknięcia, strefie topnienia i fazie płynnej). Stwierdzono, że do określenia najwyższej (górnej) temperatury interwału topnienia, powyżej której woski zachowują się jak ciecze niutonowskie, dobrze nadają się oznaczenia punktu kroplenia Ubbelohde'a i punktu mięknięcia pierścień–kula. Między górną temperaturą interwału topnienia a temperaturą 7 ± 2 °C poniżej punktu krzepnięcia oznaczonego za pomocą termometru rotacyjnego woski wykazują lepkość strukturalną. Przejście wosków ze strefy topnienia i mięknięcia do fazy stałej wiąże się z ich przejściem ze stanu lepkości strukturalnej w zasięg quasi-plastyczny substancji stałej. Górną granicą tej fazy stałej jest temperatura ok. 7 ± 2 °C mniejsza od temperatury krzepnięcia mierzonej termometrem rotacyjnym [89].

W pracach wykonanych na Politechnice Wrocławskiej badano lepkość surowego wosku montanowego Romonta oraz wydzielonych z niego składowych woskowych i żywicznych. Do pomiarów użyto konsystometru Höpplera, powyżej ich temperatury kroplenia Ubbelohde'a. Krzywe lepkości odżywionego wosku montanowego i frakcji żywicznej pokazano na rysunku 42 [90].

Na rysunku 43 pokazano zależność lepkości surowego wosku Romonta i jego składników w warunkach stałego naprężenia ścinającego.



Rys. 42. Krzywe lepkości składkowych woskowych (a) i składkowych żywicznych (b) wydzielonych z surowego wosku montanowego Romonta



Rys. 43. Zależność lepkości od temperatury przy stałym naprężeniu ścinającym

Widoczne są znaczne różnice w przebiegu krzywych lepkości substancji woskowych i żywicznych. Również krzywe lepkości w zależności od temperatury wykazują skokową zmianę dla wosków i stopniową, ciągłą zmianę dla żywic.

Charakterystyczne cechy „stanu woskowego”, odróżniające wosk od innych substancji (np. naturalnych żywic), uwidaczniają się w wynikach analiz przeprowadzanych różnymi metodami fizykochemicznymi. Za jedną z najbardziej charakterystycznych właściwości wosków uważa się ich stosunkowo gwałtowne przejście już w nieco powyżej temperatury topnienia w ciecz o małej lepkości. Tę cechę przyjęto za jeden z ważniejszych parametrów technologicznej definicji substancji woskowych opracowanej przez grupę specjalistów z dziedziny wosków i produktów woskowych Niemieckiego Towarzystwa Wiedzy o Tłuszczach (Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft (DGF), Gruppe IX – Wachse und Wachsprodukte). Pomija się w niej budowę chemiczną wosków, uwzględniając właściwości mechaniczne i fizyczne substancji. Według tej definicji pojęcie „wosk” jest technologicznym określeniem zbiorczym wielu naturalnych i sztucznie uzyskanych substancji, które z reguły mają następujące właściwości [92; 1, s. 162]:

- Dają się formować w temperaturze 20 °C, a ich konsystencja może się zmieniać od miękkich, plastycznych – dających się formować (wosk miękki), aż do twardych, kruchych (wosk twardy).

- Są twarde bądź krucho-twarde.
- Są zróżnicowanymi krystalitami (od makro- do mikrokrystalitów). Krystaliczność wosków stwierdza się rentgenograficznie oraz na podstawie badań mikroskopowych w świetle spolaryzowanym.
- Mogą być przezroczyste (mniej niż szkło) bądź nieprzezroczyste.
- Topnieją w temperaturze powyżej 40 °C bez rozkładu. Temperaturę topnienia można określić na podstawie pomiaru punktu krzepnięcia (wg DGF – Einheitsmethoden M-III-4a), punktu kroplenia (M-III-3) lub punktu mięknięcia (M-III-13).
- Już nieco powyżej punktu topnienia mają stosunkowo małą lepkość (która nie przekracza 20 000 mPa·s) i nie dają się wyciągać w postaci nitek. Odnosi się to do temperatury o 10 °C wyższej od temperatury kroplenia oznaczonej według norm (M-III-3); lepkość w tym zakresie temperatury może dochodzić do ok. 20 000 mPa·s.
- Konsystencja i rozpuszczalność wosków w dużym stopniu zależą od temperatury. Pojęcie „konsystencja” jest określeniem zbiorczym dla właściwości mechanicznych i reologicznych (DIN 16515) wosku, takich jak np. twardość, lepkość topnienia, plastyczność, kohezja i in.
- Lekko uciśnięte dają się polerować. Ta właściwość zależy także od temperatury i występuje dopiero wtedy, gdy wosk wykazuje stabilność i odpowiednią lepkość.

Na podstawie omówionych właściwości fizycznych do grupy wosków można zaliczyć substancje o bardzo różnorodnym składzie chemicznym. Właściwości te mają w przemyśle decydujące znaczenie podczas utylizacji wosków. W toku dalszych prac również inne właściwości fizykochemiczne i mechaniczne naturalnych wosków estrowych mogą zostać uznane za charakterystyczne cechy „stanu woskowego”.

Piśmiennictwo cytowane

- [1] *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (praca zbiorowa), Wiley – VCH, Weinheim, 2003, Vol. 39, s. 135–197.
- [2] Karabon B., Kaczmarek H., *Chemia i technologia bituminów z węgla brunatnego*, Prace Naukowe IChTNW Politechniki Wrocławskiej 44, Monografie 19, Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1988, s. 120–150.
- [3] Büll R., *Wachs in der Malerei und Bildneri*, Prospekt „Hoechst Heute”, 1966, 1, s. 19.
- [4] *Nowa Encyklopedia Powszechna PWN*, t. 2, Warszawa 1996, s. 312–313.
- [5] Ost H., *Lehrbuch der chemischen Technologie*, 15. Auflage, Dr. Max Janecke Verlagsbuchhandlung, Leipzig 1926, s. 474.
- [6] Illmann G., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 81 (1981), 322.
- [7] Schmidt H., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 83 (1981), 395.
- [8] Karabon B., Bartecki A., *Wiadomości Chemiczne*, 9 (1955), 65.
- [9] Popl M., Havel Z., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 77 (1975), 51.
- [10] *Encyklopedia techniki, Chemia*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1993, s. 92.
- [11] *Słownik chemii praktycznej*, Wiedza Powszechna, Warszawa 1992, s. 57–58.
- [12] *Leksykon naukowo-techniczny, z suplementem A–O*, WNT, Warszawa 1989, s. 66.
- [13] Riebeck E., *Beiträge zu Kenntnis des Pyropissits*, Dissertation, Freiburg im Breisgau, 1880.
- [14] v. Boyen E., *DRP 101373, Verfahren zur Darstellung von Montanwachs aus bituminöser Braunkohle*, Berlin, 1897.
- [15] *Chemia i fizyka węgla*, S. Jasińko (red.), Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
- [16] Kowalski J., Rosiński S., *Chemia i technologia węgla brunatnego*, t. 2, PWN, Warszawa 1957.
- [17] Kröger C., *Eröl und Kohle*, (1956), 9, 441–446, 516–520, 620–624, 839–843.
- [18] Včelak V., *Chemie und Technologie des Montanwachses*, Verlag der Tschechoslovakischen Akademie der Wissenschaften, Praha 1959.
- [19] Karabon B., *Zmiany składu bituminów w węglach o różnym stopniu uwęglenia*, Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, raport serii SPR nr 946, Wrocław 1996, s. 1–9.
- [20] Bentz A., Martini H.J., *Lehrbuch der angewandten Geologie* (praca zbiorowa), Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1968, t. II/1 s. 468–474.
- [21] Roga B., *Kopalne paliwa stałe*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1958, s. 48–53.
- [22] Horawski M., *Torfznawstwo dla meliorantów*, Wyd. Akademii Rolniczej im. H. Kołłątaja, Kraków 1987, s. 14.
- [23] Kamneva A.I., *Chimija gorjučich iskopaemych*, Wyd. Chimija, Moskva 1974.
- [24] Belkovič P.I., Golovanov N.G., *Vosk i ego techničeskie analogi*, Wyd. Nauka i Technika, Minsk 1980.
- [25] Haddad R.I., Martens C.S., Farrington J.W., *Org. Geochem*, 19 (1992), 205.
- [26] Mastalerz P., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa 1986.

- [27] Stransky K., Streibl M., Zajic J., Seifen-Öle-Fette-Wachse, 105(1979), 411.
- [28] Schubert A., Onken D. i in., Pharmazie 23 (1968), 454.
- [29] Guljaeva N.D., Arefev O.A i in., Chim. Tverd. Topl., 1 (1976), 106.
- [30] Pugulevskaja I.V., Vaznik A.V., *Fizičeskie, tehnologičeskie i chemičeskie svoistva torfa*, Minsk 1973.
- [31] Ivanova L.A., *Issledovanie vysokomolekuljarnych žirnych kislot syrogo torfianogo voska*, Minsk 1971, Praca kandydacka cyt. wg [18].
- [32] Födisch D., *Montanwachs-Eigenschaften und Verwendung*, Prospekt 75 Jahre Herstellung von Montanwachs, VEB Braunkohlenkombinat, Gustav Sobotta 1972.
- [33] Dalidovič E.F., *Issledovanie chemičeskogo sostava smolistoj časti torfianogo voska*, Praca kandydacka cyt. wg [18].
- [34] Skrigan A.J., Dokl. A.N. SSSR, 90 (1973), 395, ibid 100 (1955), 1135.
- [35] Jarolim V., Hejno K. i in., Collection Czechoslov. Chem. Commun. 30 (1965), 873.
- [36] Ivanova L.A., Cistiakova E.I., Jurkevič E.A., Chim. Tverd. Topl., 3 (1996), 60.
- [37] Kasinskaja T.Ja., Gavrilčik A.P. i in., Chim. Tverd. Topl. 6 (1997), 14–24.
- [38] Goncov A.A., Goncov S.A., Pachomova C.K., Chim. Tverd. Topl., 4 (1992), 11.
- [39] Schaack W., Födisch D., Fette, Seifen, Anstrichmittel 59 (1957), 30, 209.
- [40] Prestig W., Steinbach K., Chemische Technik 5 (1953), 571.
- [41] Schaack W., *Entwicklung der Herstellung von Montanwachs, Prospekt VEB Braunkohlenkombinat „Gustav Sobotta“*, 1972.
- [42] Stetter K.H., Fette, Seifen, Anstrichmittel 81 (1979), 158.
- [43] Lissner A., Thau A., *Die Chemie der Braunkohle*, t. 2, VEB Wilhelm Knapp Verlag, Halle 1953.
- [44] Grün H.J., *Freiberger Forschungshefte A 704* (1984), 99.
- [45] Karabon B., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 79 (1977), 319.
- [46] Karabon B., Zin A., Kaczmarska H., Wiśniewski A., *Freiberger Forschungshefte, A 704* (1984), 83.
- [47] Karabon B., *Badania nad selektywną ekstrakcją węgla brunatnych i fizykochemicznymi właściwościami otrzymanych produktów*, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia XIX, Nr 166, Wrocław 1967.
- [48] Žarova N.N., Pokrovskaja L.S. i in., Chim. Tverd. Topl. 4 (1977), 33.
- [49] B.I.O.S Nr 13, The German Montan Wax Industrie, 1945.
- [50] Karabon B., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 83 (1981), 113.
- [51] Thiberger H., Včelak V., Paliva, 30 (1950), 3.
- [52] Volgina I.V., Michajlova G.S., Slivinskaja I.I., Chem. Tverd. Topl., 1 (1978), 32.
- [53] Zyrjanova E.V., Kostjuk V.A., Robe V.V., Chem. Tverd. Topl., 3 (1979), 49.
- [54] Zyrjanova E.V., Slivinskaja I.I., Kostjuk V.A., Chem. Tverd. Topl., 2 (1981), 82.
- [55] Robe V.V., Sobolevskij A.L., Usačov V.F., Chem. Tverd. Topl., 1 (1980), 117.
- [56] Prestig W., Steinbach K., Keil G., Chemische Technik, 5 (1953), 231.
- [57] Karabon B., Ciesielski B., Kaczmarska H., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 83 (1981), 156.
- [58] Včelak V., Podlaha O., Paliva, 33 (1953), 213.
- [59] Rosiński S., Świeca A., *Prace badawcze Głównego Instytutu Górniczego*, Komunikat nr 176, 1950.
- [60] Frey H., Wildgruber J., Beton 29 (1979), 243.
- [61] Wildgruber J., Fette, Seifen, Anstrichmittel, 87 (1985), 327.
- [62] Jenkins H.J., Butler J.M., Monsanto Research Corp., Raport Nr FAWA-RD-75-20, 1975.
- [63] Karabon B., Kaczmarska H., *Karbo-Energochemia-Ekologia* 40 (1995), 332.
- [64] *Prospekt VEB Braunkohlenkombinat „Gustav Sobotta“, Die Anwendung von Montanwachs zur Innenversiegelung von Beton*, Röblingen 1978.
- [65] *Prospekt BKK Bitterfeld, Braunkohlenwerk „Gustav Sobotta“, Montanwachs-feingranulat Romonta, ein Hydrophobierungsmittel für Gipskartonplatten*, Röblingen 1982.
- [66] Karabon B., Kaczmarska H., *Karbo-Energochemia-Ekologia* 41 (1996), 62.

- [67] Metso J., *Bericht aus durchgeführer Untersuchungen über dem Einfluss des Montanwachsgranulat Romonta 55 auf den Frost-Tausalz-Widerstand des Betons*, Staatliches Technisches Forschungszentrum, Betontechnisches Laboratorium, Espoo (Finland) Dez. 1978.
- [68] Prospekty „Hoechst-Wachse“, Farbwerke Hoechst AG, Gersthofen.
- [69] *Instrukcja technologiczna – woski twarde i średnio twarde*, Zakłady Petrochemiczne, Kombinat Schwedt.
- [70] Steinbrecher A., *Braunkohlenarchiv* 12(1926), 40.
- [71] Golovanov N.G., *Issledovanie smoljastej časti bitumov tverdych gorjučich iskopaemych*, Praca habilitacyjna, Moskva 1970.
- [72] Graefe E., *Laboratoriumsbuch für die Braukohlenindustrie*, Halle 1923.
- [73] Fischer E.J., Prestig W., *Laboratoriumsbuch für die Untersuchung technischer Wachs-, Harz-, und Ölgemenge*, Halle 1958.
- [74] Spegler G., Wöllner E., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56 (1954), 218.
- [75] Karabon B., Ciesielski B., Kaczmarska H., Zin A., *Freiberger Forschungshefte*, A 817 (1990), 81–95.
- [76] Karabon B., Ciesielski B., Kaczmarska H., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 79 (1977), 77.
- [77] Karabon B., Ciesielski B., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 81 (1979), 236.
- [78] Wollrab W., Streibl M., *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 28 (1963), 1896.
- [79] Streibl M., Konecný K., Stranský K., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 72 (1970), 777.
- [80] Streibl M., Jirusova J., Stranský K., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 73 (1971), 301.
- [81] Streibl M., Stranský K., Šorm F., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 68 (1966), 799.
- [82] Streibl M., Stranský K., *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 70 (1968), 343.
- [83] Karabon B., Ciesielski B., Kaczmarska H., Zin A., Zielińska-Błajet M., *Freiberger Forschungshefte* A 817 (1990), 81–95.
- [84] Karabon B., Ciesielski B., Kaczmarska H., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 85 (1983), 315.
- [85] Matcholl G., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 69 (1967), 515.
- [86] Presting W., Kreuter Th., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 67 (1965), 334.
- [87] Boelter J., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 75 (1973), 593.
- [88] Braun R., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 82 (1980), 76.
- [89] Spengler G., Wilderotter M., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 66 (1964), 267, 778.
- [90] Karabon B., Szypuła H., *Badania reologiczne oraz derywatograficzne półsyntetycznych wosków montanowych i wydzielonych z nich składników grupowych*, Pr. Nauk. Inst. Chem. i Techn. Nafty i Węgla Polit. Wrocław. Nr 25, Seria: Konferencje, 1975, 259–272.
- [91] Lange J., Jochnike H., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 67 (1965), 89.
- [92] Seher A., Lange J., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 76 (1974), 135.