

BITUMINY, WOSKI SUROWE I ŻYWICE Z KILKU WYSOKICH TORFÓW POLSKICH

A. WIELOPOLSKI, M. HRYHOROWICZ, L. MIZGIER-JEZIOREK,
M. REINSTEIN

Zakład Surowców i Wyrobów Chemicznych
Instytutu Przemysłu Drobnoego i Rzemiosła

Zagadnienie uruchomienia produkcji wosków twardych z surowców krajowych jest sprawą pilną i bardzo ważną. Aktualnie importuje się około 2000 t wosku montanowego rocznie. Bez względu na to, że ilość ta pochodzi przede wszystkim z krajów bloku demokracji ludowych, z pożytkiem dla przywozu innych dóbr deficytowych byłoby jak najrychlejsze uruchomienie własnej produkcji wosków o cechach zbliżonych do wosku montanowego.

Praktycznie dla masowego otrzymywania wosków twardych typu montanowego w rachubę wchodzi dwa źródła surowcowe — węgiel brunatny i wysokie torfy o dużym stopniu rozkładu.

Pierwszy z nich bez wątplenia jest surowcem wydajniejszym od torfu ze względu na przeciętnie wyższą zawartość bituminów, rozpuszczalnych w przemysłowo stosowanych rozpuszczalnikach organicznych, dogodniejszą strukturę fizyczną surowca, dogodniejsze metody eksploatacyjne, wydajniejszą stosowalność pozostałości poekstrakcyjnej, oraz na znacznie niższą cenę węgla brunatnego od torfu. Jak dotychczas mimo tych zalet w porównaniu z torfem i mimo wielokrotnych dyskusji i rozważań na ten temat nie zapadła ostateczna decyzja budowy wytwórni wosku montanowego z węgla brunatnego.

Licząc się z tym stanem faktycznym oraz z ogólną niepomyślną sytuacją w możliwościach inwestowania większych obiektów przemysłowych, do których należałoby zaliczyć ekstraktownie węgla brunatnego oczywiście w ścisłym powiązaniu z obiektem energetycznym lub energetyczno-chemicznym (np. wylewnią) Instytut Przemysłu Drobnoego i Rzemiosła w 1956 roku podjął prace nad rozpoznaniem możliwości zorganizowania produkcji wosku typu montanowego z torfów wysokich w niewielkiej skali przemysłowej, sięgającej 100 do 200 t rocznie bituminów torfowych,

możliwej do zrealizowania w ramach przemysłu terenowego lub spółdzielczego.

W półtorarocznym okresie pracy doświadczalnej przy użyciu aparatury wielkolaboratoryjnej, przedstawionej na rysunku 1 i fotografiach 1 i 2, w warunkach pracy zbliżonych do warunków przemysłowych, uzyskano materiał doświadczalny, który może być przydatny dla opracowania projektu niewielkiej wytwórni wosku oraz uzyskano dość dużą ilość produktów — dostateczną do prowadzenia na większą skalę seryjnych oznaczeń cech właściwych bituminów, wosków i żywic torfowych.

Ekstrakcja wielkolaboratoryjna torfu kieleckiego,

Lp.	Wilgoć % wag	Liczba ekstracji	Torf kg	Rozpuszczalnik		
				Rodzaj	kg	zanik w % wag
1	2	3	4	5	6	7
1	10—44,0 średnio ⁴ 34,4	12	ogólnie 133,40 średnio 11,1	benzyna ekstr. wrząca w granicach 80—105 ⁰	ogólnie 211,3 średnio 18,4	6,5—40,0 średnio 16,3 ¹
2	od 40—56 średnio 48,0	2	ogólna masa 26,6 średnio 13,30	benzen- metanol 80 : 20	ogólna masa 27,6 średnio 13,80	10—18,8 średnio 14,40 ¹
3	od 20—56 średnio 40,8	7	ogólna masa 102 średnio 14,7	benzen- etanol 80 : 20	ogólna masa 144,0 20,57	7,3—24,0 14,1 ¹

Rubryki: 1 — Lp., 2 — wilgotność wsadowego torfu, 3 — liczba operacji ekstrakcyjnych, 4 — masa przerobionego torfu, 5 — rodzaj rozpuszczalnika, 6 — ilość rozpuszczalnika, 7 — zanik rozpuszczalnika, 8 — liczba zalewów, 9 — temperatura ekstrakcji, 10 — czas ekstrakcji, 11 — wydajność na torf wsadowy, 12 — wydajność na torf wsadowy absolutnie suchy, 13 — wydajność obliczona na całkowitą zawartość bituminów.

¹ Duże wahania w wartościach zaniku rozpuszczalnika były spowodowane niewłaściwymi warunkami pracy. Stosunkowo mała pojemnościowo aparatura była przyłączona do sieci parowej zakładu produkcyjnego zasilanej z kotła o powierzchni grzejnej 40 m² i ciśnieniu roboczym do 8 atm. Wskutek wahań w ciśnieniu pary od 0,5 do 8 atm. — zależnie od odbioru pary w innych działach produkcyjnych, trudno było utrzymać równomierny przebieg nagrzewu podczas destylacji rozpusz-

Podane w doniesieniu materiały są dalekie od tego, aby można je było uznać za kompletne i wyczerpujące, są one raczej podstawą do wymiany poglądów i wnikliwej dyskusji oraz analizy słuszności postawionych tez oraz krytycznej oceny zastosowanych metod pracy zwłaszcza metod analitycznych.

Ekstrakcji poddawano torfy z woj. kieleckiego (pow. konecki), z woj. krakowskiego (z Czarnego Dunajca) oraz z woj. lubelskiego (pow. włodawski).

Tabela 1

złóże Piaskorzenice

Liczba zalewów	Temperatura w °C	Czas w godz.	Wydajność w % wag torfu		W % na zawartość bituminów
			wilgotnego	abs. suchego	
8	9	10	11	12	13
3—7	78—82	5—12	3,72—6,3	6,2—8,4	43,6—58,3
średnio 5,6		średnio 10 ²	średnio 4,93	średnio 7,53	52,2
6—7	78—82	6,7	4,3—6,04	9,8—10,6	71,0 ¹ —76,37
średnio 6,5		średnio 6,5	średnio 5,17	średnio 10,20	70,0
5—8	64—68	6—10	4,2—10,0	9,0—13,6	62,9—95,1
6,1		7,8	5,56	10,40	70,0

czalników i dostosować go do sprawności chłodnicy. W ekstrakcjach przeprowadzanych w tym samym urządzeniu z odpowiednio dostosowanym kotłem 1,5 m² powierzchni grzejnej i 1,5 at. niezmiennego ciśnienia uzyskano średni zanik benzyny z około 40 operacji wahający się w granicach około 2%.

² Duże różnice w okresach trwania poszczególnych operacji wynikały z badań nad ustaleniem optymalnego czasu ekstrakcji (rys. 3).

³ Jeden zalew oznacza tu jeden cykl pracy o innym układzie niż przy ekstrakcji zalewowej. Sposób polega na doprowadzaniu par rozpuszczalnika z aparatu destylacyjnego poprzez sito do wsadu. Działanie tego układu jest dwójakiego rodzaju: ekstrakcja skraplającymi się oparami rozpuszczalnika i częściowe odwodnienie w układzie azeotropowym węglowodory — woda.

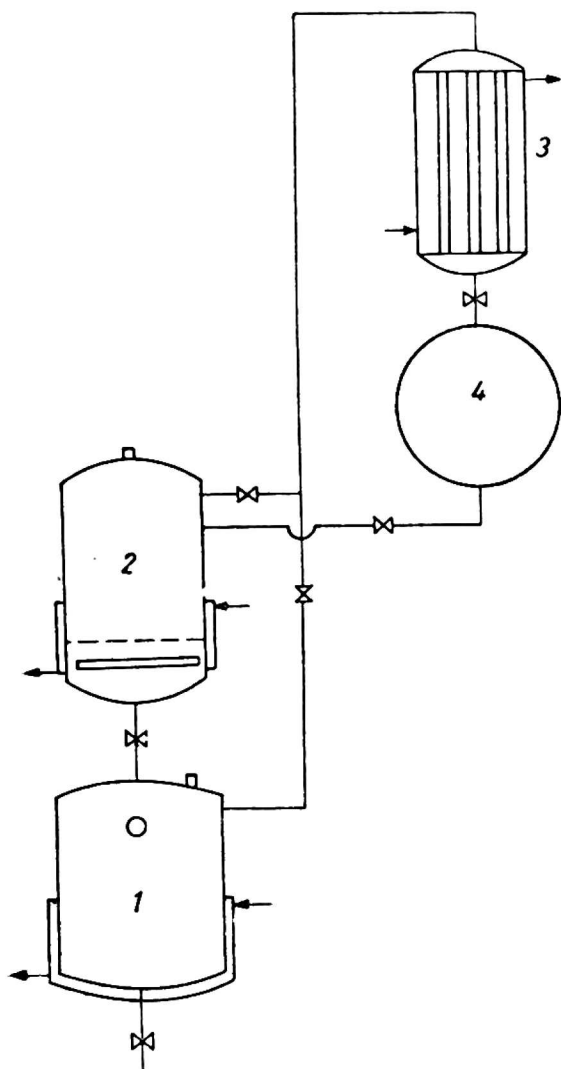
⁴ Średnie wartości obliczono z poszczególnych mas pobranych do ekstrakcji wynikających z liczb podanych w rubr. 3.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Torfy kieleckie

Torfy badane pochodziły ze złoża Piaskorzenice pow. konecki. Ich charakterystyka morfologiczna przedstawia się następująco: torf wysoki włniankowo-drzewny, stopień rozkładu 45 do 55%¹. Zawartość bituminów licząc na absolutnie suchy torf od 9,4 do 21,6% wag., średnio 14,4% wag.².

W tabeli 1 podano przebieg i wyniki ekstrakcji wielkolaboratoryjnej torfu kieleckiego.



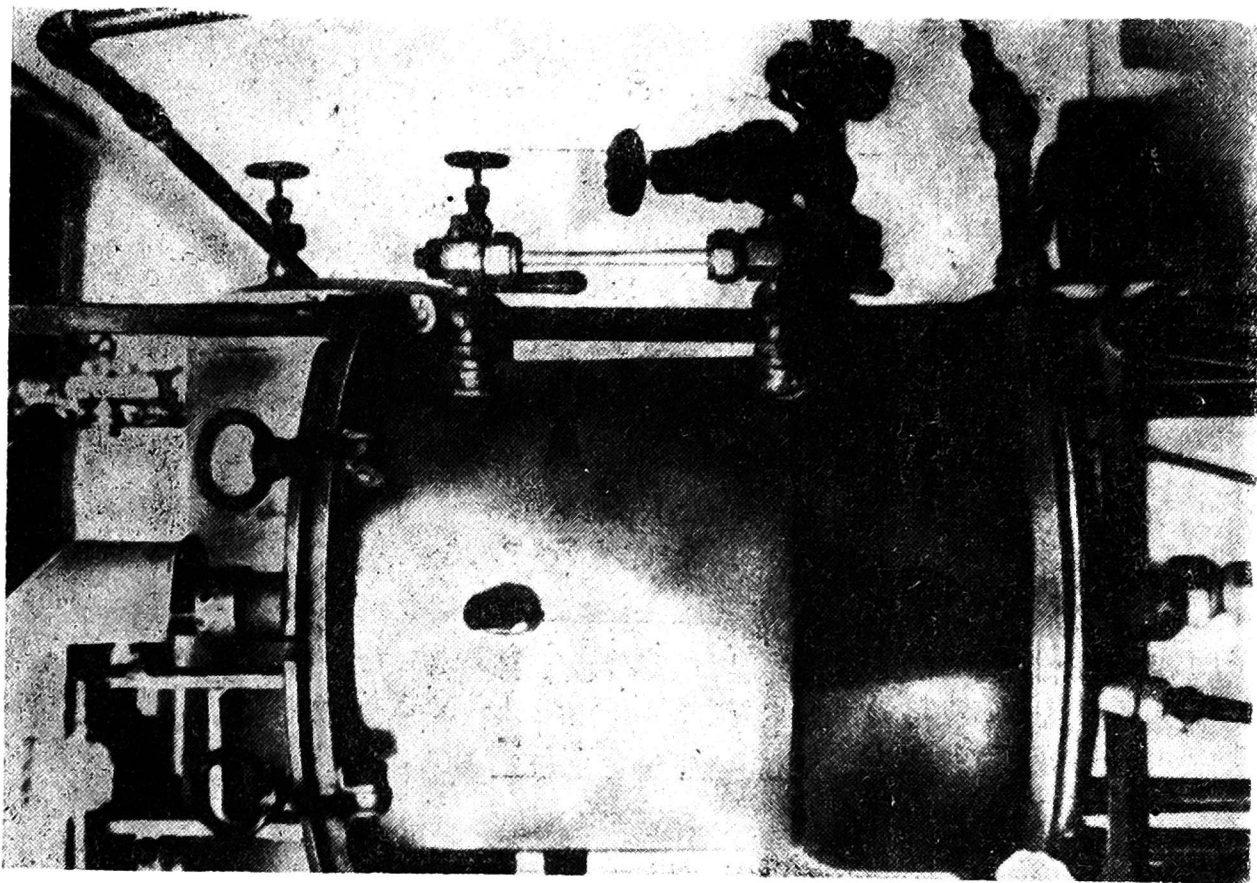
Rys. 1. Schemat układu ekstrakcyjnego

Ekstraktor (2) zaopatrzony w płaszcz napelnia się torfem, który spoczywa na dnie sitowym (na rys. linia przerywana). Następnie zalewa się torf rozpuszczalnikiem ze zbiornika (4) przez zawór. Ekstraktor ogrzewa się parą wodną przepływającą przez płaszcz. Po krótkim czasie rozpuszczalnik osiąga temperaturę wrzenia i rozpoczyna się ekstrakcja bituminów. Pary rozpuszczalnika odprowadza się do chłodnicy (3) i po skropleniu spływają do zbiornika (4). W ten sposób rozpuszczalnik krąży w obiegu zamkniętym. Po półgodzinnym trwaniu ekstrakcji spuszcza się rozpuszczalnik z ekstraktem do destylatora (1) ogrzewanego pośrednią parą. Tu oddestylowuje się rozpuszczalnik, skrapla w chłodnicy (3) i zbiera w zbiorniku (4).

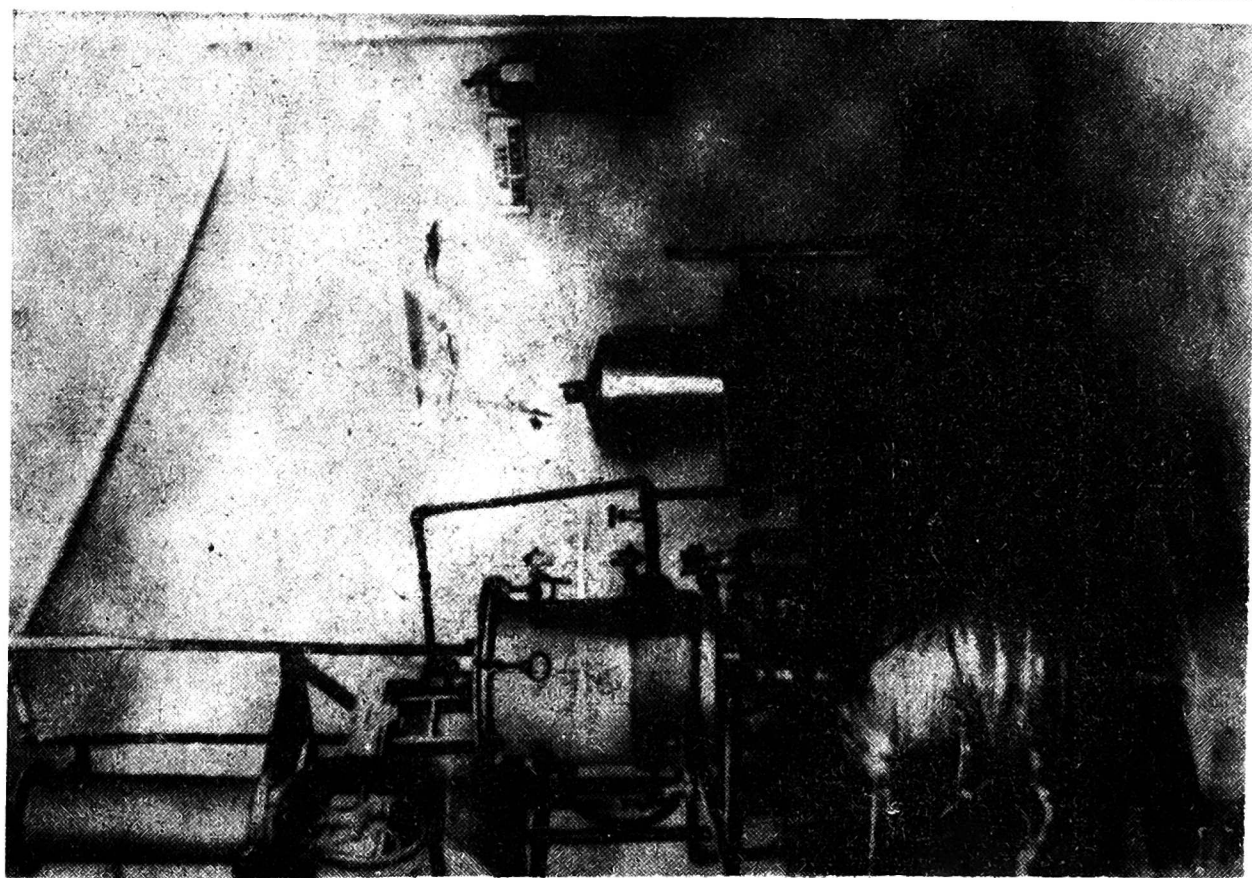
Destylator pracuje pod próżnią około 10 mm słupa Hg. Po kilku cyklach ekstrakcyjnych (około 6 godzin) w destylatorze gromadzą się bituminy, które wylewa się po otwarciu kranu spustowego do form, w których krzepną. W celu usunięcia resztek rozpuszczalnika zawartego w torfie znajdującym się w ekstraktorze, przedmucha się go parą przez bełkotkę umieszczoną pod dnem sitowym. Odpędzony rozpuszczalnik po przejściu przez chłodnicę zbiera się w zbiorniku (4).

¹ Dane według dokumentacji Geotorfu.

² Oznaczenia własne — za pomocą ekstrakcji mieszaniną benzol-etanol 80 : 20 w Soxhlecie. 30 g naważka torfu powietrznie suchego. 300 ml rozpuszczalnika. Każdorazowa ekstrakcja — 10 godz.



Fot. 2. Ekstraktor



Fot. 1. Aparatura ekstrakcyjna

Torfy lubelskie

Badano torfy pochodzące ze złoża Ostrówek-Kołacze pow. włodawski. Są to torfy wysokie o małej miąższości, na niektórych brak wierzchnicy, wyeksploatowanej i zużytej na opał. Szczegółową charakterystykę podano w tabeli 2.

Tabela 3
Ekstrakcje wielkolaboratoryjne torfów ze złoża Ostrówek Kolacze

Złoże	Wilgoć % wag	Liczba ekstrakcji ¹	Torf kg	Rodzaj	Rozpuszczalnik		Warunki		Czas godz.	Wydajność		Na zawar- tość bituminów
					kg	zanik w % wag	liczba zalewów	tempera- tura °C		% wag torfu wilgotnego	abs. suchy	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
I	16,0	1	8,9	benzyna ekstr. t. w. 88—105° C	15	12,6	10	78—82	5	4,6	5,6	56
II	30	1	7,8	benzyna ekstr. t. w. 80—105° C	13,8	20,4	10	78—82	5	6,0	8,5	70,8
III	24	1	6,9	benzyna ekstr. t. w. 80—105° C	16,4	14,0	10	78—82	5	5,0	6,4	30,0

Rubryki: 1 — złożo, 2 — wilgotność torfu, 3 — liczba operacji ekstrakcyjnych, 4 — masa przerobionego torfu, 5 — rodzaj rozpuszczalnika, 6 — ilość rozpuszczalnika, 7 — zanik rozpuszczalnika, 8 — liczba zalewów, 9 — temperatura ekstrakcji, 10 — czas ekstrakcji, 11 — wydajność na torf wsadowy, 12 — wydajność na torf wsadowy absolutnie suchy, 13 — wydajność obliczona na całkowitą zawartość bituminów.

¹ Liczba ekstrakcji mała, ponieważ prace w toku. Podane wyniki są średnią z trzech ekstrakcji z poszczególnego złoża.

Tabela 2

Szczegółowa charakterystyka torfów włodawskich ze złoża Ostrówek Kołacze

Lp.	Złoże	Gatunek torfu	Średni stopień rozkładu w %	Bituminy ¹ w % wag wartości średnie	Bituminy ² w % wag ³
1	I	typ wysoki, przejściowy trzcinowo-wełniankowy, wełniankowy, torfowcowo-wełniankowy	średnio 39	17,6	10,0
2	II	typ wysoki wełniankowy	52,0	16,6	12,6
3	III	typ wysoki wełniankowy	40,0	13,2	22,0

W tabeli 3 podano przebieg ekstrakcji wielkolaboratoryjnej torfów ze złoża Ostrówek-Kołacze, pow. włodawski, woj. lubelskie.

Torfy czarnodunajECKIE woj. krakowskie

Torfy pobrane do prób wielkolaboratoryjnych pochodziły ze złóż: Puścizna Rękowiańska, Puścizna Wielka, Puścizna Mała, Bory Stare Pole. Charakterystyka ogólna złóż: torfy wysokie, złoża kopulaste. Szczegółową charakterystykę podano w tabeli 4.

Tabela 4

Szczegółowa charakterystyka wysokich torfów czarnodunajECKICH

Lp.	Złoże	Gatunek torfu	Stopień rozkładu w %	Bituminy ⁴ w % wag	Bituminy ⁵ w % wag
1	Puścizna Rękowiańska	torfowcowy i wełniankowy	12,0—46,0	9,9—11,8	12,5—18,2 średnio 14,7
2	Puścizna Wielka	torfowcowy i wełniankowy	13,0—28,0	10,2—18,6	średnio 14,3
3	Puścizna Mała	torfowcowy i wełniankowy	8,0—42,0	9,6—21,9	średnio 19,9
4	Bory Stare Pole	torfowcowy, wełniankowo-torfowcowy	16,0—27,0	10,0—15,1	średnio 13,1

¹ Według dokumentacji Geotorfu 1957 r.

² Według oznaczeń własnych (p. uwaga 2 str. 196).

³ W przeliczeniu na torf absolutnie suchy.

⁴ Według dokumentacji Geotorfu, 20 luty 1957 r.

⁵ Oznaczenia własne (p. uwaga 2, str. 191).

Tabela 5

Ekstrakcja wielkolaboratoryjna torfu ze złoza Puszcza Rękowińska¹

Lp.	Wilgotność w % wag.	Liczba ekstrakcji	Torf kg	Rodzaj	kg	Zanik % wag	Liczba zalewów	Temp. w °C	Czas godz.	% wag. torfu		% wag zawar- tość bituminów
										wilgotn.	absolutn. suchego	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	od 22 do 34,0	7	ogólnie 65,9	benzyna ekstrakc. t. w. 80—105 °C	ogólnie 134,9	5,0—11,0	4—8	70,71	5—8	2,6—5,0	4,0—6,8	30,08—52,30
	średnio ² 22,7		średnio 19,1		średnio 7,35	średnio 4,3	średnio 4,8	średnio 2,44	średnio 4,34	33,0		
2	od 20,0 do 22,0	8	ogólnie 79,3	benzen: etanol 80 : 20	ogólnie 167,0	3,0—14,0	5—9	68	5—9	4,8—7,0	5,6—8,8	43,07—67,7
	średnio 20,5		średnio 20,8		średnio 11,7	średnio 4,3	średnio 7,9	średnio 5,56	średnio 7,2	62,0		

Rubryki: 1 — Lp., 2 — wilgotność wsadowego torfu, 3 — liczba operacji poekstrakcyjnych, 4 — masę przerobionego torfu, 5 — rodzaj rozpuszczalnika, 6 — ilość rozpuszczalnika, 7 — zanik rozpuszczalnika, 8 — liczbę zalewów, 9 — temperaturę ekstrakcji, 10 — czas ekstrakcji, 11 — wydajność na torf wsadowy, 12 — wydajność na torf wsadowy, absolutnie suchy, 13 — wydajność obliczoną na całkowitą zawartość bituminów

¹ Odnoszą się te same objaśnienia co do tabeli 1.

² (p. uwaga 4, str. 191).

Tabela 6

Ekstrakcja wielkolaboratoryjna torfów ze złóż Puścizna Wielka, Bory Stare Pole¹

Złoże	Wilgotność w % wag.	Liczba ekstracji	Torf kg	Rodzaj	kg	Zanik wag %	Liczba zalewów	Tempera- tura w °C	Czas w godz.	% wag torfu wilgot.	% wag torfu	
											absolut. suchego	wartości bituminów
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Puścizna Wielka	5,0	1	9,0	benzyna ekstrakc. t. w. 80—105 °C	21,0	—	5	70—71	10	4,8	5,2	37,01
Puścizna Mała	4,0	1	11,2	benzyna ekstrakc. t. w. 80—105 °C	16,0	—	5	70—71	14	4,6	5,0	25,3
Bory Stare Pole	4,0	1	6,0	benzyna ekstrakc. t. w. 80—105 °C	18,0	—	5	70—71	10	4,5	4,7	37,3

Rubryki: 1 — złoże, 2 — wilgotność wsadowego torfu, 3 — liczbę operacji ekstrakcyjnych, 4 — miarę przerobionego torfu, 5 — rodzaj rozpuszczalnika, 6 — ilość rozpuszczalnika, 7 — zanik rozpuszczalnika, 8 — liczbę zalewów, 9 — temperaturę ekstrakcji, 10 — czas ekstrakcji, 11 — wydajność na torf wsadowy, 12 — wydajność na torf wsadowy absolutnie suchy, 13 — wydajność obliczoną na całkowitą zawartość bituminów.

¹ Wobec braku materiału wykonano tylko po jednej ekstrakcji.

W tabelach 5 i 6 podano przebieg i wyniki ekstrakcji wielkolaboratoryjnych torfów czarnodunajeckich.

Ekstrakcje podane w tabelach 5 i 6 wykonano z torfem specjalnie do tego celu pobieranym z dolnych warstw złóż (około 2 do 3 m przy ogólnej miąższości złóż 3,8 do 5 m) i o najwyższym stopniu rozkładu i najwyższej zawartości bituminów.

*Cechy właściwe bituminów, wosków surowych i żywic
(38—52% rozkł.) i czarnodunajeckich*

Torfowisko	Bituminy						Woski	
	TM	LK	LZ	LE	Rozp. w paraf. w % wag		Zawartość wosku w % wag.	TM
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kieleckie	69—79	33—40	65—72	32	35	—	58—62	73—83
						+	50—52	85
Lubelskie	77—81	78	85	4,9	44	—	55—68	79—84
						+	55—68	
Puścizna Rękowiańska	63—70	34—36	76	40—42	30	—	44—47	68—78
						+	43	78—79
Puścizna Wielka	66	82	100	18	29	—	36	78—84
						+	30—32	81—83
Puścizna Mała	63	48	91	43	27	—	35	73—77
						+	27	78
Bory Stare Pole	64—66	45—65	92	27	28—29	—	42—46	74—80
						+	36—37	75—85

Rubryki: 1 — torfowisko, 2 — temperatura mięknięcia bituminu w ° C, 3 — liczba kwasowa, 4 — liczba zmydlenia, 5 — liczba estrowa, 6 — rozpuszczalne w parafinie, 7 — odżywianie: — na zimno, + na gorąco, 8 — zawartość wosku w bituminie, 9 — temperatura mięknięcia wosku w ° C, 10 — liczba kwasowa, 11 — liczba zmydlenia, 12 — liczba estrowa, 13 — rozpuszczalne w parafinie, 14 — zawartość żywicy w bituminie, 15 — temperatura mięknięcia żywicy w ° C, 16 — liczba kwasowa, 17 — liczba zmydlenia, 18 — liczba estrowa

Temperaturę mięknięcia produktów z torfów kieleckich i lubelskich oznaczono metodą Krämer-Sarnowa, a z czarnodunajeckich metodą kapilarną DGF Einheitsmethoden C-IV 3a (52) (7). Stwierdzono, że w metodzie kapilarnej obraz stapiania jest ostrzejszy i odczyt temperatury mięknięcia jest wyższy od 1

W tabeli 7 podano cechy właściwe produktów wyodrębnionych z torfów kieleckich, lubelskich i czarnodunajeckich.

W tabeli 8 zestawiono wyniki oznaczeń liczby kwasowej tych samych próbek produktów z torfu kieleckiego co w tabeli 7 z zastosowaniem różnych rozpuszczalników.

Tabela 7

występujących w torfach kieleckich (45—55% rozkł.), lubelskich (8—46% rozkł.)

Żywice								
LK	LZ	LE	Rozpuszcz. w paraf. w % wag.	Zawartość żywic w % wag.	TM	LK	LZ	LE
10	11	12	13	14	15	16	17	18
33—35 46	68 88	33 42	55 84	32—36 48—50	46—56 53	25—28 27—47 (94) ¹	63 67 128 ¹	35 30
58—89	64—86	2,7—15	80	36—45	58—65	55—59	62—130	2,5—85
30—40 32	92—102 102—110	62 78	57 68	60—66 60	43—53 50	23—42 (87) ²	76—90 135	48—53 48
48—49 34	99 97	50 62	68—69 64	62 67—70	54 55—57	49 45—48	118 84	68 38
44 57	112 154	67 96	75 71	64 72	55 54	64 44	102 105	38 61
55—58 50—53	130 136	75 55	65—75 70—72	54—56 60—65	50—58 59—60	41—48 49—58	78—88 113—118	47 54—69

do 1,5° C w porównaniu z metodą Krämer-Sarnowa (Kapilara dł. 50—80 cm, średnica 1 do 1,2 mm).

Liczbę kwasową oznaczano w naważce 1 g substancji rozpuszczonej w mieszaninie benzen-etanol w stosunku 2:1 lub ksylen-etanol w stosunku 2:1. Zastosowano wskaźnik mieszany błękit alkaliczny 6B i fenolftaleinę w stosunku 1:1 w postaci 1-procentowych roztworów. Mieszanina wskaźników ułatwia obserwację momentu zobojętnienia. Miareczkowano w kolbie Badera 0,5 n KOH alkoholowym na gorąco, zaraz po zdjęciu z łaźni wodnej.

Ten sposób pracy okazał się najodpowiedniejszy zwłaszcza w przypadku następnego oznaczania liczby zmydlenia w tej samej naważce i dawał wyniki powtarzalne bez względu na osobę wykonującą analizę.

Zestawienie wyników liczby kwasowej oznaczonej w różnych rozpuszczalnikach

Rozpuszczalnik	Bituminy			Czas miar. w godz.	LK	Wosk	
	naważka	temperatura				naważka	
		rozp.	miarecz.				
Benzen-etanol 2:1	4,475	68—70	20—22	1,5	32,5	4,653	
	4,825	68—70	20—22	1,0	32,9	5,459	
Benzen-n-butanol 2:1	5,022	78—80	20—22	1,5	32,1	4,190	
	5,213	78—80	20—22	1,3	31,8	4,729	
Benzyna ekstrakc.-n- -butanol 2:1	4,628	78—80	20—22	2,0	33,1	4,128	
	5,000	78—80	20—22	1,5	33,2	4,108	

Duże trudności napotkano w uzyskaniu powtarzalnych wyników liczby zmydlenia. Oznaczenia LK i LZ przeprowadzono wszystkimi metodami podanymi w cytowanej literaturze (3, 4, 9, 13, 19, 8, 2, 20, 14 — z wyjątkiem metody Glacka i Henzela). Z są samą próbką wosku w zależności od metody otrzymywano różne wyniki. Wykonano szereg prób porównawczych oznaczeń LZ w różnych mieszaninach rozpuszczalników, temperaturze i czasie ogrzewania. Porównawcze wyniki zestawiono w tabeli 8.

Stwierdzono, co jest zresztą zgodne z danymi literatury (7, 14), że wartości LZ były tym wyższe im wyższa była zawartość węglowodorów (benzen, toluen, ksylen) w mieszaninie rozpuszczającej i im był dłuższy

Tabela 9

Prównawcze wyniki oznaczeń liczby zmydlenia bituminu z torfu kieleckiego

Rozpuszczalnik	Temperatura ogrzewania w °C	Czas ogrzewania w godz.	LZ
Benzen-etanol (2:1)	60—70	2	76
Benzen-propanol (1:1)	76	2	66
Benzen-propanol (2:1)	76	2	71
Toluen-etanol (2:1)	78—80	2	72
Ksylen-etanol (1:1)	80	2	76
Ksylen-etanol (2:1)	80—90	2	78
Ksylen-etanol (1:2)	80	2	50*
Benzyna ekstr.-butanol (2:1)	70—80	2	68
Benzen-etanol (1:1)	68—70	2	65

* Nie nastąpiło całkowite zmydlenie.

Tabela 8

w próbach tych samych produktów

surowy				Żywice				
temperatura		Czas miar. w godz.	LK	naważka	temperatura		czas miar. w godz.	LK
rozp.	miarecz.				rozp.	miarecz.		
68—70	20—22	—	35,1	4,230	68—70	20—22	—	28,6
68—70	20—22		35,2	4,653	68—70	20—22		27,8
78—80	20—22	0,5—4	34,1	4,581	78—80	20—22	—	26,3
78—80	20—22		37,9	4,292	78—80	20—22		26,5
78—80	20—22	—	35,2	5,008	78—80	20—22	—	28,5
78—80	20—22		5,080	78—80	20—22	27,1		

czas oraz wyższa temperatura ogrzewania. Powtarzalne wyniki otrzymywano stosując benzen-etanol (2 : 1) i ksylen-etanol (1 : 1). W mieszaninie etanol-ksylen (2 : 1) nie uzyskiwano całkowitego zmydlenia (tab. 9). Duże rozpiętości w liczbach kwasowej i zmydlenia podawanych przez różnych autorów (18, 10) tłumaczymy stosowaniem różnych metod oznaczeń LK i LZ. Dlatego uważamy, że wartości LK i LZ bez sprecyzowania warunków oznaczenia nie są pełnowartościowe dla użytkownika.

Stwierdzono również bardzo różnorodne własności rozpuszczania różnych próbek bituminów i wosków surowych w wymienionych rozpuszczalnikach. Niektóre próbki były bardzo źle rozpuszczalne, inne całkowicie nierozpuszczalne albo też podczas miareczkowania częściowo zestalały się. Dalsze ogrzewanie częściowo zestalonych próbek, ani dodatek rozpuszczalnika nie prowadziło do roztworzenia osadu. Te zjawiska tłumaczymy wrażliwością bituminów torfowych na wyższe temperatury i przypuszczalnie zachodzącymi reakcjami kondensacji w temperaturach 5—10° C powyżej ich temperatur topnienia (17). Reakcje te mogły być powodowane zbyt wysoką temperaturą destylacji rozpuszczalnika lub suszenia bituminu albo też zbyt wysokiej temperatury odżywiczenia.

Wykonanie oznaczenia liczb kwasowej i zmydlenia żywic było znacznie łatwiejsze do przeprowadzenia mimo ciemniejszej barwy roztworów, osad się nie wytrąca ani podczas ogrzewania ani podczas miareczkowania, co potwierdzałoby poprzednie przypuszczenie, że substancje zawierające wosk ulegają w podwyższonych temperaturach przemianom polikondensacyjnym lub też polimeryzacyjnym a żywice tym reakcjom nie ulegają. Stwierdzenie to byłoby niezgodne z poglądem Stadnikowa (15) a pokrywałoby się z poglądami Sundgrena, Ackroyda i innych (16, 11).

W badaniach zastosowano oznaczenie „części rozpuszczalnych w parafinie”. Początkowym celem tego oznaczenia było stwierdzenie przydatności bituminu, wosku surowego i bielonego dla celów praktycznych (pasty). Ponieważ stwierdzono pewne regularności zastosowano tę metodę do badania zawartości substancji niewoskowych i nieżywiczych występujących w ekstraktach z torfów. Prawidłowości występują w ekstraktach z torfów kieleckich, Puścizny Rękowieńskiej i Małej (rubryki 6 i 13 tab. 7). Natomiast liczby te nie pokrywają się w ekstraktach z torfów z Puścizny Wielkiej i Bory Stare Pole. Ponieważ dotychczasowy materiał jest dość mały, możemy wysunąć tylko przypuszczenie, że oznaczenie to z dokładnym utrzymaniem zachowawczych warunków przygotowania bituminu i wosku surowego oraz zachowaniu porównawczych warunków wykonania doświadczenia może być bardzo pomocną metodą dla określania zawartości składników typu asfaltowego w bituminach i woskach torfowych.

Wykonanie oznaczenia części rozpuszczalnych w parafinie. Stapianie z parafiną (18) przeprowadzono w zlewce o średnicy 6 cm, wysokości 11,5 cm. 10 g wosku i 100 g parafiny o temperaturze mięknięcia 50/52° C ogrzewano w suszarce w 105° C przez 3 godz. Dekantowano górną warstwę, pozostałość przenoszono do kolby i zadawano 150 ml octanu etylowego, ogrzewano 15 min. pod chłodnicą zwrotną na łaźni wodnej. Zawartość oziębiano i sączono. Z roztworu wydzielano żywice.

Oznaczanie wosku i żywic metodą wg Graefego (11). 1 g dokładnie rozdrobnionego bituminu przesianego przez sito 900 otw/cm² wyklócano z 10 ml eteru etylowego, po 10 min. dekantowano i sączono. Pozostałość na sączku przyjmowano za wosk, w przesączu po odparowaniu rozpuszczalnika oznaczano żywice. Stwierdzono, że metoda ta nie daje wyników porównawczych i dlatego zawartość wosków i żywic oznaczono „na zimno” i „na gorąco” na podstawie różnicy rozpuszczalności w octanie etylu (podobną metodę stosował C. M. Cawley (15)). Wyniki są powtarzalne i metoda jest godna zalecenia.

Oznaczenie „na zimno”. 5 g bituminu rozdrobnionego tak jak w metodzie Graefego zadawano 100 ml octanu etylowego w kolbie stożkowej 500 ml, 30 min. mieszano mechanicznie w temperaturze otoczenia (15—20° C) i dekantowano przez sączek. Pozostałość 2—3-krotnie przemywano zimnym octanem j. w. aż do uzyskania bezbarwnego przesączu. Całkowite zużycie rozpuszczalnika wynosiło około 300 ml. W połączonych przesączach po oddestylowaniu się octanu etylu oznaczono wagowo żywice. Jako wosk przyjmowano nie rozpuszczoną część.

Oznaczenie „na gorąco”. 5 g bituminy zadawano 100 ml octanu etylowego i ogrzewano na łaźni wodnej pod chłodnicą zwrotną przez 30 min. Po oziębieniu do temperatury 15 do 20° C dekantowano i powtarzano tę

Tabela 10

Porównanie własności bituminów, ich składu i temperatur mięknięcia
w zależności od rodzaju torfu i rozpuszczalnika

Torf	Rozpuszczalnik	Wydajność bituminu w % wag	Temperatura mięknięcia bituminu wg K/S °C	Zawartość wosku w bituminie w % wag	Temperatura mięknięcia wosku wg K/S °C	Zawartość żywicy w bituminie w % wag	Temperatura mięknięcia żywicy wg K/S
1	2						
Kielecki	Benzyna	52,2	70—76	59—68	77—78	31—36	39—40
	Benzen-metanol 80 : 20	70,0	67—74	58	77	37	26
	Benzen-etanol 80 : 20	70,0	72—79	57—60	73—83	40—41	46—57
Czarnodunajewski Puścizna Rękowiańska	Benzyna	33,0	63—70	46—47	69—82	43	43—53
	Benzen-etanol 80 : 20	62,0	69—80	41—47	70—71	58—64	42—51
Czarnodunajewski Puścizna Wielka	Benzyna	37,01	65—66	30—36	78	62	54
	Benzyna				81—83	67—70	55—57
Czarnodunajewski Puścizna Mała	Benzyna	25,3	63	27—35	73—77	64	55
	Benzyna			27	78	72	54
Czarnodunajewski Bory Stare Pole	Benzyna	37,3	64—66	42—46	74—80	54—56	50—58
	Benzyna			36—37	75—85	60—65	59—60
Lubelski	Benzyna	52,4	76—82	55—68	79—84	30—45	58—65

¹ Wydajność obliczono z masy bituminu wyodrębnionego w ekstrakcji wielkolaboratoryjnej w porównaniu z zawartością bituminów określoną analitycznie (Soxhlett, benzen i etanol).

czynność dwukrotnie, stosując po 50 ml octanu. Osad na sączku przemiywano zimnym octanem i żywice oznaczano j. w., a nierozpuszczalną część przyjmowano jako wosk.

OMÓWIENIE PRZEBIEGU I WYNIKÓW EKSTRAKCJI

Porównanie wydajności i składu bitumin w zależności od typu torfu i od rozpuszczalnika podano w tabeli 10.

Analizując wyniki podane w tabeli 10 można na podstawie cyfr podanych w rubryce 3 — wydajność bituminu — wyciągnąć następujące wnioski:

1. Torfy o wyższym stopniu rozkładu kieleckie (45 do 55%) i lubelskie (38 do 52%) są znacznie wydajniejsze w ekstrakcjach przeprowadzanych w warunkach zbliżonych do warunków przemysłowych od torfów o niższym stopniu rozkładu — czarnodunajeckie (8 do 46%) — bez względu na zawartość bituminów stwierdzoną w ekstrakcjach w warunkach laboratoryjnych (kieleckie średnia — 14,4%, lubelskie średnia — 14,9%, czarnodunajecki średnia — 15,5%).

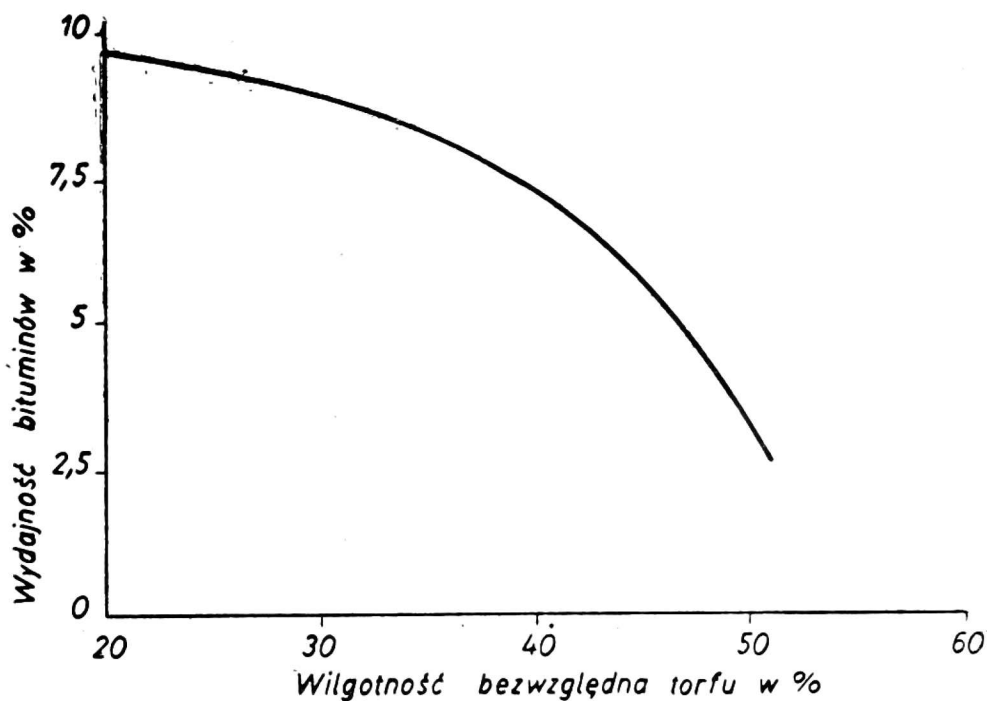
2. Stwierdzono, że pomiędzy bituminami, woskami i żywicami wyodrębnionymi z torfów kieleckich o normalnym stopniu rozkładu a wydzielonymi z torfów czarnodunajeckich o słabym stopniu rozkładu istnieją zasadnicze różnice jakościowe zwłaszcza bituminów i żywic, które nie tyle zaznaczają się w cechach właściwych tych substancji ale raczej w zachowaniu się podczas przeróbki, rozdzielania itp. Żywice czarnodunajeckie są bardzo plastyczne i przyczepne. Bituminy i woski czarnodunajeckie podlegają w porównaniu z kieleckimi znacznie łatwiej utlenianiu.

3. Pozornie wydaje się na podstawie uzyskanych wyników, rubryki 3, 5 i 7 tabeli 10, że ekstrakcja benzenowo-alkoholowa jest wydajniejsza w porównaniu z ekstrakcją benzynową. Wyniki ekstrakcji są tylko pozornie wyższe, ponieważ w ekstraktach węglowodorowo-alkoholowych występują składniki nierozpuszczalne w octanie etylowym nie będące substancją woskową. Ilość tych składników, które należałoby zaliczyć do składników typu asfaltowego według Cawley'a i Ackroyd'a lub produktów wtórnej polimeryzacji według Sundgren'a, w bituminach torfów kieleckich wyodrębnionych za pomocą mieszaniny benzen-etanol wynosiła do 14%, a za pomocą benzyny do 8%. Jeszcze wyraziściej zaznacza się to w bituminach z torfów czarnodunajeckich, gdzie w ekstrakcie benzenowo-etanolowych ilość ta wynosiła do 10% substancji niewoskowych i nieżywiczych, a w ekstraktach benzynowych od 2 do 3%.

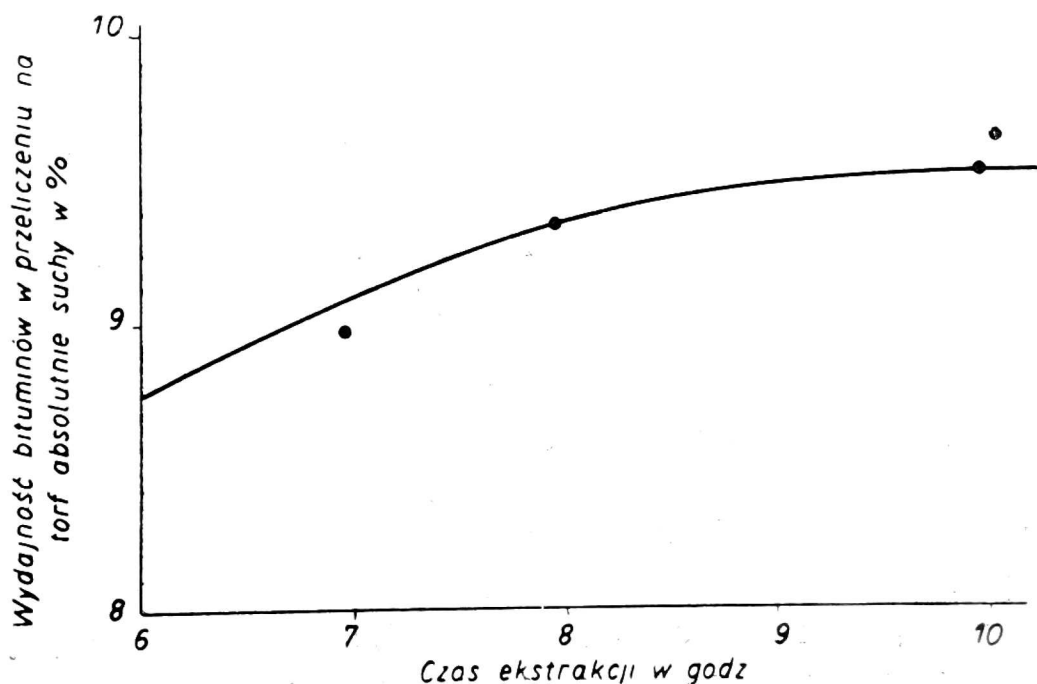
4. Wydajność ekstrakcji zwłaszcza benzynowej zależy wybitnie od wil-

gotności torfu wsadowego (12). Zależność tę przedstawia wykres na rysunku 2.

5. Zależność wydajności ekstrakcji benzynowej od czasu trwania ekstrakcji przedstawiono na wykresie rysunku 3. Wynika z niej, że w warunkach doświadczeń nieopłacalne jest przedłużenie ekstrakcji ponad 8 godz.



Rys. 2. Krzywa zależności wydajności ekstrakcji benzynowej od wilgotności (12)



Rys. 3. Krzywa zależności wydajności ekstrakcji od czasu ekstrakcji

LITERATURA

1. Ackroyd C. G.: International Peat Symposium Sect. E., Dublin 1954.
2. André E., Maille M.: Bull. Soc. Chim. France 1947, 215—217.
3. Berg R.: Chem. Ztg. **33**, 885—887 (1909).
4. Berg H.: Chem. Ztg. **31**, 337—339 (1907).
5. Cawley C. M., Cartille J. H. G., Noaks C. C. (Dept. Sci, Ind. Research, London) cyt. wg Ch. A. **42**, 5208.
6. DIN 12331 cyt. wg 1.
7. Fette — Seifen — Anstrichmittel **59**, 30—35 (1957).
8. Findley T. W., Brown J. B.: Am. Oil Chem. Soc. **30**, 291—298 (1953), cyt. wg Warth A. H., The Chemistry and Technology of Waxes New York 1956, Reinhold.
9. Glack H. F.: Chem. Droggist **87**, 673—674 (1915) cyt. wg Ch. A. 10.8276.
10. Katowski A. P., Karasik N. T.: Wiesti Akad. Nauk Bielarus. S. S. R. **2**, 78—82 (1954) cyt. wg Ch. A. **49**, 1913.
11. Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden Berlin 1923, Springer.
12. Rozmej Z., Publikowski Z.: Prace Gł. Inst. Torf. **1** (1951).
13. Salvaterra H.: Chem. Ztg. **44**, 129 (1920).
14. Spengler G., Wöllner E.: Fette und Seifen **54**, 744—748 (1952).
15. Stadnikow G. Ł., Titow N. G.: Brennstoffchemie **9**, 357—358 (1928).
16. Sundgrén A.: International Peat Symposium Sect. E., Dublin 1954.
17. Sundgrén A., Veikko T., Rauhala V. Y.: J. Am. Oil Chem. Soc. **29**, 611—613 (1952) cyt. wg Ch. A. **47**, 1913.
18. Sundgrén A.: Tek. Fören. Finland. Förh. **69**, 28—29 (1949) cyt. wg Ch. A. **43**, 5570 (1949).
19. Wand M.: Chem. Analyst **28**, 53—54 (1939).
20. Zöllner W.: Farben, Lacke, Anstrichstoffe, **3**, 385—390 (1949) cyt. wg Ch. A. **44**, 1724d.

A. Velёпольски, М. Григорович, Л. Мизгер-Езиорек, М. Рейнштейн

БИТУМИНЫ, СЫРЫЕ ВОСКИ И СМОЛЫ ИЗ НЕСКОЛЬКИХ ВЫСОКИХ ПОЛЬСКИХ ТОРФОВ

Резюме

Обсуждены четверть-технические экстракции битуминов из высоких келецких торфов, при степени разложения 45-55%, люблинских 38-52%, чарнодунаецских 8-48%. Указаны применяемые методы выделения смолы из битума посредством этилацетата, а также характеристичные свойства битумов, сырых восков и смол. Указаны трудности возникающие при определении кислотных чисел и чисел омыления экстрактов из торфа и его составных частей.

A. Wielopolski, M. Hryhorowicz, L. Mizgier-Jeziorek,
M. Reinstein

BITUMINS, CRUDE WAXES AND RESINS FROM SEVERAL HIGH POLISH PEATS

Summary

Semi-technical bitumin extractions are discussed from high Kielce peats decomposed in 45—55%, Lubelskie peats decomposed in 38—52%, and Black Dunajec peats decomposed in 8—48%. Methods are presented for de-resining bitumin by means of ethyl acetate, and properties of bitumins, crude waxes and resins. Difficulties are pointed out in connection with the determination of saponification and acidity numbers for extracts from peat, and their components.