

褐煤蜡 化学及应用

叶显彬 周劲风 编著

煤炭工业出版社

81.62
173
C.2

褐煤蜡化学及应用

CHEMISTRY AND APPLICATIONS OF MONTAN WAX

叶显彬 周劲风 编著

310202/08

煤炭工业出版社

前 言

褐煤蜡，又称蒙旦蜡 (Montan Wax)。它是从含蜡质的褐煤中（间或用某些泥炭）经有机溶剂（苯、甲苯、汽油等）萃取得到的一种含有蜡、树脂和地沥青的矿物蜡。它具有很好的物理化学性能：熔点高，硬度大，机械强度高，光亮度好，对酸和其它活性溶剂的化学稳定性好，电绝缘性好，易溶于大部分有机溶剂，能与石蜡、硬脂酸、蜂蜡及地蜡等很好熔合，可提高混合物的熔点。另外，它无致癌作用。因此，它广泛用作价格昂贵的天然动物蜡和植物蜡的代用品及补充品。现在它除了用于一些传统产品，如复写纸、皮鞋油、地板蜡、上光蜡、金属擦亮剂、电线电缆、皮革整饰以及脱模剂等，还不断开拓一些新的应用领域，如用于精密铸造的蜡模，可提高蜡模的热稳定性和机械强度，也使脱模容易；用作优质铺路材料——沥青的添加剂，可改进沥青的粘结力，提高耐高、低温的性能；用作混凝土构筑物的内部密封剂，可以显著改善防水性和防盐溶渗透；褐煤蜡乳化液在现代加工技术中作为一种加工助剂得到越来越广泛的应用。总之，褐煤蜡及其加工制品（如脱脂蜡、改制蜡和浅色蜡等）已广泛应用到所有用蜡部门。它是国计民生中一种不可缺少的重要化工产品。

我国褐煤蜡科技研究开发工作已有20多年历史，褐煤蜡的应用则有几十年的历史。随着褐煤蜡工业的发展和用途的日益扩大，有关生产和使用部门都迫切希望有一本既能反映国外褐煤蜡科技发展精华，又能较全面总结国内研究成果和实际使用情况的褐煤蜡科技专著。

作者本着这个宗旨，根据自己多年从事褐煤蜡工作的经验，在查阅了大量国内外有关资料的基础上写成此书。书中提到的不少新材料，还是首次发表。

本书内容包括生产褐煤蜡的原料及国内外富蜡褐煤资源；国内外褐煤蜡工业发展概况；褐煤蜡生产工艺；粗褐煤蜡脱树脂和脱地沥青方法；褐煤蜡化学组成；褐煤蜡的质量要求及12项褐煤蜡质量检验方法；国内外褐煤蜡主要理化性能及其在工业上的应用（附有一些应用配方实例）；以褐煤蜡作为基础原料的合成蜡的制取方法、理化性能及其在工业上的应用。鉴于褐煤蜡的应用制品往往是多种蜡配合使用，为便于使用部门也能了解有关其它一些常用工业蜡的理化性能及规格等，本书也专门做了概括介绍。附录中还列有新近公布的国家标准关于“煤质分析试验方法一般规定”中部分分析项目代表符号和各种基符号的新规定以及褐煤的苯萃取物（即粗褐煤蜡）产率测定方法。

本书由两位作者分别执笔，然后共同讨论初稿，最后由叶显彬负责汇总、定稿。

在出版这本书的过程中得到了上海庄臣有限公司（原上海日用化学品三厂）、上海复写纸厂、北京文教用品厂、云南省煤炭化工厂、云南省寻甸县化工厂和吉林省舒兰矿务局化工厂等单位的大力支持。孙淑和同志为本书提供了有关资料，并提出了一些修改意见，杨金和陈文敏同志审阅了全稿，在此谨致衷心的感谢。

目 录

前言

第一章 绪论	1
第一节 褐煤蜡的原料——褐煤的成因、组成及性质	1
第二节 世界上富蜡褐煤资源概况	7
第三节 我国富蜡褐煤资源概况	10
第四节 国外褐煤蜡工业发展概况	13
第五节 我国褐煤蜡工业发展概况	15
第二章 褐煤蜡生产工艺	19
第一节 褐煤蜡萃取原理	19
第二节 萃取工艺条件的选择	21
第三节 备煤工艺	31
第四节 间歇式生产工艺	32
第五节 连续式生产工艺	33
第六节 萃取褐煤蜡后的残煤利用	36
第三章 粗褐煤蜡脱树脂和脱地沥青	38
第一节 粗褐煤蜡脱树脂	38
第二节 粗褐煤蜡脱地沥青	54
第三节 低树脂、低地沥青含量褐煤蜡的生产途径	55
第四章 褐煤蜡的化学组成	61
第一节 国外褐煤蜡的化学组成	61
第二节 我国褐煤蜡的化学组成	71
第五章 褐煤蜡的质量要求和检验方法	81
第一节 褐煤蜡的质量要求和质量指标	81
第二节 褐煤蜡的分析方法及说明	83
第六章 褐煤蜡的理化性质及其在工业上的应用	122

第一节	褐煤蜡的理化性质	122
第二节	褐煤蜡在工业上的应用	129
第七章	以褐煤蜡为基础原料的合成蜡	149
第一节	合成蜡的型号及理化指标	149
第二节	I.G.合成蜡的生产	151
第三节	I.G.合成蜡的性能及应用	159
第八章	其它常用工业蜡简介	163
附录		191
I.	褐煤的苯萃取物产率测定方法	191
II.	有关煤质分析项目代表符号一般规定	194
III.	我国主要褐煤蜡生产厂及部分使用单位产品简介	197
参考文献		204

第一章 绪 论

第一节 褐煤蜡的原料——褐煤的

成因、组成及性质

煤是一种由化石化植物的残留物组成的可燃矿物。根据原始成煤物料的不同，可以将煤分为三大类：腐植煤类，残植煤类和腐泥煤类。其中腐植煤类主要是由高等植物生成，根据成煤过程中煤化程度的不同，又可分为褐煤、烟煤和无烟煤等不同类型的腐植煤都具有不同的特征，性质各不相同，用途亦因之而异。

腐植煤的生成过程，可以分为两个阶段：泥炭化阶段和煤化阶段。

泥炭化阶段是植物残骸堆积后，在生物化学的作用下转化成为泥炭的阶段。这一阶段的作用是在泥炭沼泽中进行的，其环境是在地面上。

在自然界中经常进行着植物的生长和死亡，但能够使死亡植物堆积起来成为泥炭，则需要有一定的条件。最基本的条件就是要使植物残骸和空气隔绝，静水则是很好的介质，此外还需要温暖湿润的气候，和不过分透水的土壤，以保持泥炭沼泽有足够的水分，利于植物生长。

在泥炭沼泽中，植物残骸转化为泥炭的过程，有两个互相联系的现象，即植物组织的腐烂与分解和植物残骸组分复杂的生物化学变化。

这两个过程都是在微生物的作用下进行的。植物残骸堆积的表面层，容易与氧接触，故分解较强。如在离表面层20~30cm处，受到需氧细菌的作用，分解很剧烈。当深度增

加时，需氧细菌逐渐减少，分解亦随之减弱。在泥炭沼泽很深的地方仅有厌氧细菌作用，但该作用极微，已不能引起泥炭组成和性质的显著变化。再深入下层，分解停止。

根据现代观点，在转化过程中，除了植物残骸组分的深度化学分解外，还有分解物质的合成作用。这种作用能否顺利进行，又与水中所溶解的矿物质的种类（特别是钙盐和镁盐）、浓度以及水的变动情况有关。

在泥炭化过程中，产生一种新物质叫作腐植酸，它是原始植物各组分互相作用的产物，是泥炭的重要组分，也是植物残骸转变为煤的一种重要中间产物。腐植酸溶解于碱，当泥炭用碱处理时，则碱液呈棕色；如将碱液以酸中和，即得棕色的粉末沉淀物，此物即为腐植酸。

在高等植物中含有树脂，但在健康植物中其含量并不大，当受伤时，体内即产生大量树脂，从伤口流出，以封住伤口。有些植物本身含有蜡质，它主要分布在叶子、果皮的表面，以减少水分蒸发。在泥炭化的过程中，脂肪、树脂、蜡质等比较稳定的物质变化很小，这些物质及部分转化物，在煤化学术语上称为沥青(Bitumen)，在常压下能溶于中性的有机溶剂中。因而把泥炭中在常压下能溶于中性有机溶剂的物质称为泥炭沥青(Peat bitumen)。

需要指出的是，上述沥青与煤沥青（由煤焦油精馏加工所得残渣）和石油沥青（由石油精馏加工所得残渣）虽然在中文名称上似乎相近，但它们却是完全不同的物质。

泥炭性质决定所形成煤的性质。但这只是决定煤性质的主要因素之一，另一个因素是成煤的第二阶段。

当泥炭层上形成岩石层顶板后即进入了成煤的第二阶段——煤化阶段。这一阶段包括由泥炭转化成褐煤，褐煤转变

成烟煤以及由烟煤变成无烟煤的一系列过程。这一系列的变化是在深度不同的地壳内进行的。煤化作用来自于地壳温度、压力、作用时间以及矿化剂等。下面简要说明由泥炭变成褐煤的过程。

地壳下沉速度超过植物堆积速度时，泥炭堆积中断，而代之以粘土、泥砂的堆积，逐渐形成顶板，形成了埋覆泥炭。埋覆泥炭受着顶板的压力作用，发生压紧、失水、胶体老化等物理和物理化学变化，逐渐变成褐煤。这一过程称为成岩作用。成岩作用的地点离地面不远，温度和地面相差无几，影响成岩作用的主要因素是压力。此外，时间的因素也不能不加以考虑，埋覆泥炭只出现在第四纪，而第三纪则完全是褐煤了。这些褐煤都处在离地表很近的地方，温度和压力都不高，只有时间才促使埋覆泥炭转变成褐煤。

当泥炭层继续下沉和顶板加厚时，在地热和顶板的静压力作用下，使煤的变化逐渐脱离了成岩作用的范畴，而进入变质作用阶段。煤质除继续进行物理作用（失水、压紧）和物理化学作用（胶体老化）外，煤的各组分相互作用逐渐显著，结果形成了化学组成上不含糖类和形态上不含植物残骸的典型褐煤。

溶剂萃取（抽提）是研究泥炭化学组成及褐煤化学组成的一种常用方法。

泥炭化学组成分离方法见图1-1。

根据这个分离系统，可将泥炭先后分成下列组分：

1. 沥青A；
2. 稀酸水解物（半纤维素、果胶、糖类）；
3. 沥青C；
4. 腐植酸（黄腐酸、黑腐酸、棕腐酸）；

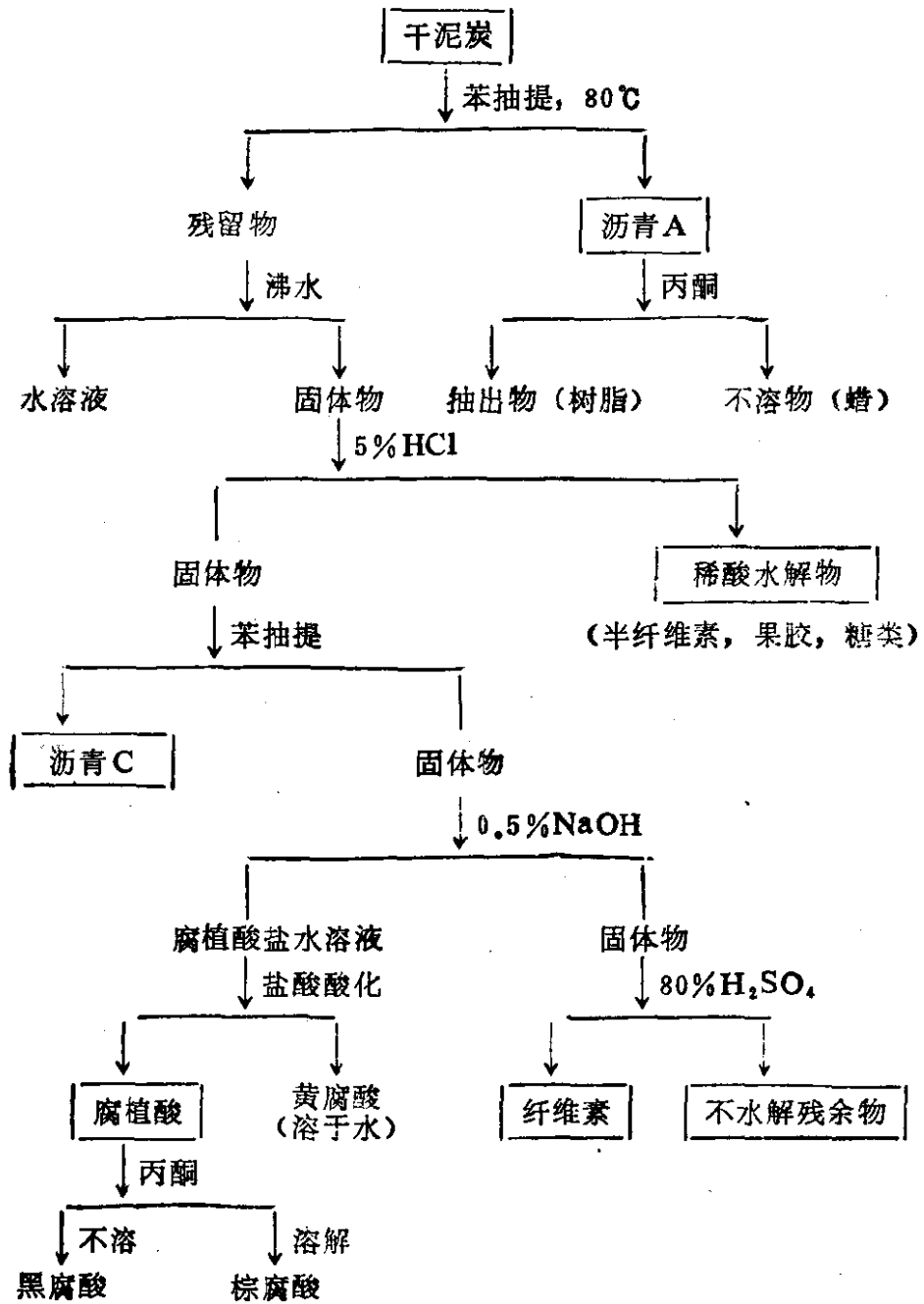


图 1-1 泥炭化学组成分离系统图

5. 纤维素;

6. 不水解残余物。

常压下用中性有机溶剂从泥炭中抽提出的物质称为沥青A, 在工业上即可制取泥炭蜡。

由于成煤植物组成的不同，泥炭中泥炭蜡的含量也有很大变化，有些泥炭中蜡含量可达20%^[1]。因泥炭水分、灰分均很高，所以其工业提取价值远不如褐煤。

目前在世界上只有苏联生产部分泥炭蜡，并建有泥炭研究所，专门从事泥炭的研究开发工作。

褐煤化学组成分离方法见图1-2。

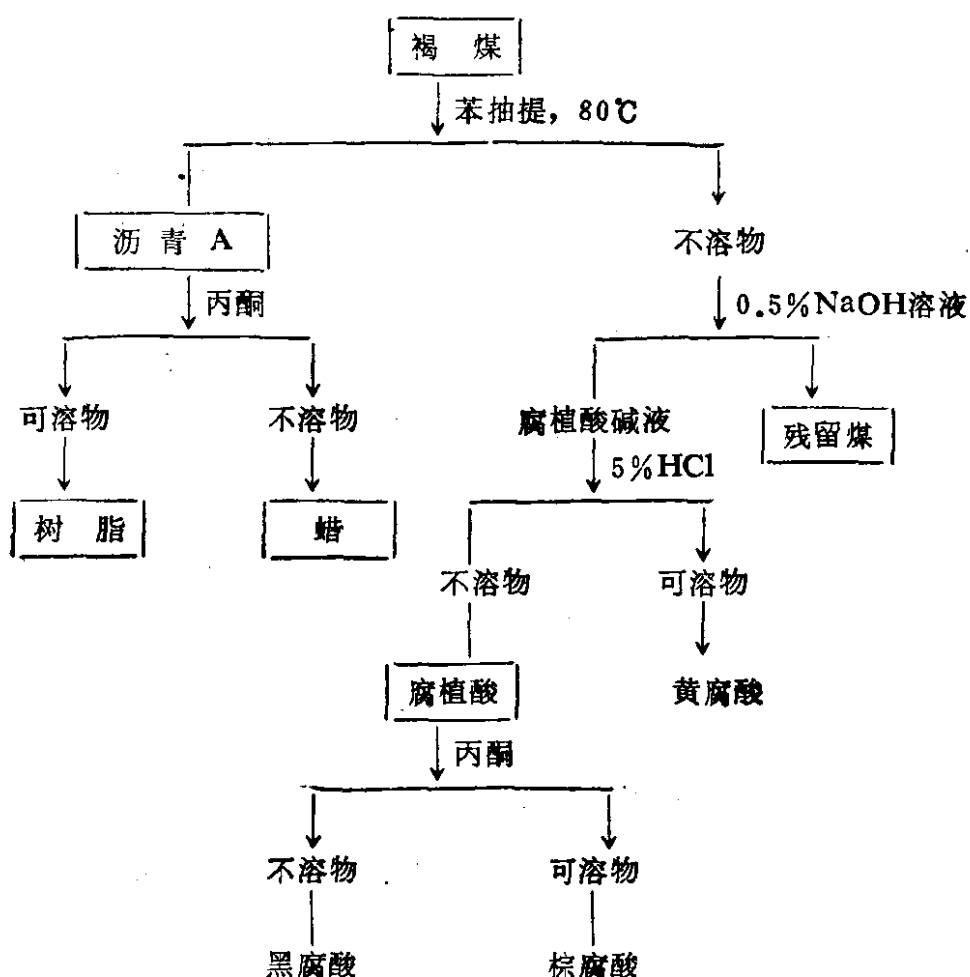


图 1-2 褐煤化学组成分离系统图

褐煤与泥炭的区别是，褐煤不含半纤维素、果胶、糖类等水溶性物质；褐煤中含有既不溶于有机溶剂也不溶于碱溶液的物质，称为腐植质，它与未分解的矿物质一起留在残留

煤中。褐煤与泥炭的共同点是，它们都含有可溶于碱的腐植酸和可溶于有机溶剂的沥青A。但在腐植酸和沥青A的化学组成和性质上也有一些差别。泥炭和褐煤中均含有一定的甾族化合物（可生产甾体激素），主要分布于泥炭蜡和褐煤蜡的树脂组分中。

随着煤化程度的增高，沥青含量和腐植酸含量逐渐减少，到烟煤阶段，已不再含有腐植酸。年轻烟煤不含或只含少量的沥青。

从褐煤沥青A中可制取褐煤蜡。

用有机溶剂（如苯、甲苯、汽油等）萃取褐煤所得萃取物一般称为粗蒙旦蜡，即粗褐煤蜡。

根据褐煤的外表特征，可划分为土状褐煤、暗褐煤和亮褐煤三种。另外还有一种特殊形态的褐煤-木褐煤，它有很明显的木质结构，化学组成上除含有腐植酸、腐植质和蜡之外，还有木质素和纤维素等物质。

国外煤质资料表明，褐煤蜡主要存在于部分第三纪褐煤中，尤其是年轻褐煤中。

若原始成煤植物中含有较多的蜡质，结果就会形成高含蜡量的褐煤，用以提取褐煤蜡。

由于不同产地的原始成煤植物组成不同，褐煤中褐煤蜡含量变化很大，且蜡的组成也有较大差别。一般由棕榈科植物演变而成的褐煤含有较高的褐煤蜡。

因此，在选择生产褐煤蜡的原料褐煤时，需要注意以下两点：

1. 从经济上考虑，褐煤含蜡量*应较高。国外认为，

* 褐煤含蜡量是在实验室里按标准方法用苯在三角瓶萃取器中加热回流萃取来确定的（详见附录I）。

萃取蜡的产率不应低于10% (干基)^[2、3], 而且萃取蜡中的树脂含量不应超过20%。根据我国多年实际生产情况, 可因地而异, 一般来说, 萃取蜡的产率5% (干基) 左右, 在经济上是可行的。

2. 褐煤的含蜡量及组成主要由原始成煤植物种类所决定, 因此, 对某一确定产地的褐煤, 在实验室按标准方法测得的含蜡量是一定的, 一般不能用化学方法再将其含蜡量提高。当然, 煤经气化后, 由CO和H₂合成制费-托蜡(Fischer-Tropsch Wax)另当别论。

第二节 世界上富蜡褐煤资源概况

世界上富蜡褐煤储量不多, 而且分布地区很不均匀。民主德国是世界上富蜡褐煤储量最丰富的国家, 主要分布在哈尔茨山东部的奥伯勒布林根, 属于第三纪沥青褐煤矿床。这些褐煤的含蜡量很高, 一般在10~15% (干基), 甚至高达18% (干基)^[4]。

E.彼得^[5]对德国的一些褐煤用苯进行了萃取试验, 所得结果列于表1-1。

苏联富蜡褐煤的储藏量占世界第二位, 主要在德涅泊尔煤田^[6]。它分为几个矿区, 其中乌克兰的亚历山大矿区被认为是最有前途的生产褐煤蜡的矿区。目前该区的萨缅诺夫斯克工厂生产粗褐煤蜡所用的原料褐煤含粗蜡在8~12% (干基), 个别地区高达18%, 其中蜡质部分很高(70~85%), 树脂含量为20~42%^[6、7]。

南乌拉尔煤田集中了苏联最大的褐煤矿藏, 且大部分适于露天开采。其中最大的煤矿为巴什基里的巴巴耶夫、伏罗希洛夫和库涅加兹, 还有屋列别尔的秋尔加伍, 哈巴罗夫斯

表 1-1 德国褐煤的萃取试验结果

褐 煤 产 地	产 率 ^① %	熔 点 ℃	树脂含量 %
民主德国			
勒布林根	13.3~15.7	71~74	14.7
纳赫特施德特	17~18	78~81	14~16
纳赫特施德特	11.4	79~80	15~17
比特菲尔德	3.6	70~80	74
阿姆斯特夫	7.2	73	28
盖色尔塔乐	3.0	74	27
多伊本	5.5~7.9	76~77	23~25
联邦德国			
博尔肯	5~9	—	—
博尔肯	14~19	73	11~16
海姆施德特	4.6	78~79	27
罗德格鲁伯	2.8	73.5	52
沃尔夫斯海姆	7.5	63~65	50
波恩霍尔夫茨	7.8	85~90	70
第登博根	1.5	73	62
格罗萨尔米罗德	4.4~5.7	—	51
格楞豪森	5.7	—	有光泽的树脂
萨尔茨豪森	1.7	—	
博艾特赛德	2	—	
福格尔斯堡	4.6~6.6	—	
麦色乐施夫珂乐	2.7~3.6	65~66	27

① 用苯萃取。

克和耶马-涅麦特尔等矿区。煤层厚度 105m，平均为 30~60m。煤的全水分为 30~60%，有时达 68%。巴巴耶夫煤的灰分低 ($A_d = 20\%$)，而秋尔加伍和克列夫里夫等煤的灰分属于中等 ($A_d = 20\sim 28\%$)。现将巴巴耶夫、伏罗希洛夫和秋

表 1-2 苏联一些矿区煤的粗褐煤蜡产率

矿 区	粗 褐 煤 蜡 产 率 ^① , %
秋 尔 加 伍	13.9
伏 罗 希 洛 夫	14.2
巴 巴 耶 夫	15.3

① 以苯作溶剂。

尔加伍三个矿区的煤样用苯萃取的结果列于表1-2。

美国矿务局在1945年对褐煤调查后指出，在阿肯色州和加利福尼亚州阿马多郡的伊昂有含蜡量高的褐煤。这些褐煤用苯萃取结果列于表1-3〔5〕。

表 1-3 美国褐煤的萃取

褐 煤 产 地		产 率 ^①	溶 点
州	郡	%	℃
阿肯色斯	克 莱	2.5	—
	达 拉 斯	7.8	80~83
	温 泉	9.5	78~82
	温 泉	11.1	78~82
	奎 奇 塔	6.3	81~84
	奎 奇 塔	6.7	80~82
	奎 奇 塔	6.9	80~82
	波因塞特	7.6	78~81
	萨 林	5.7	81~85
	萨 林	9.4	79~83
加利福尼亚	阿 马 多	14.2	80~83
	阿 马 多	7.1	78~82
	阿 马 多	7.0	77~81

续表

褐煤产地		产率 ^①	熔 点
州	郡	%	℃
北达科他	伯 利	1.2	—
	迪 韦 德	1.3	—
	沃 德	1.3	—
	威 廉 斯	1.6	—
得克萨斯	哈里斯顿	1.7	—
	米 拉 姆	1.7	—
华盛顿	金	2.0	—

① 用苯萃取。

第三节 我国富蜡褐煤资源概况

我国褐煤资源相当丰富，占全国煤炭储量的17.2%，主要分布在10个省（区），其中又以内蒙古自治区、黑龙江、吉林、辽宁和云南省的储量最大。

我国褐煤主要生成于第三纪和侏罗纪，只有河北省万全煤田的褐煤生于白垩纪。从储量看，以侏罗纪生成的较多，从矿点分布看，以第三纪生成的分布面较广。

我国褐煤的主要特性是：（1）水分含量较高，年轻褐煤全水分可达35~40%以上，但侏罗纪年老褐煤全水分一般不超过35%；（2）绝大多数都属于煤化程度较深的年老褐煤，只有云南省以年轻褐煤为主；（3）褐煤硫分多在1~2%之间；（4）发热量 $Q_{gr, v, ad}$ *多在16700~20880J/g之间。褐煤的干燥无灰基高位发热量 $Q_{gr, v, ad}$ 一般为25121~

* $Q_{gr, v, ad}$ ——表示恒容高位空气干燥基发热量。

30145J/g; (5) 褐煤元素组分中碳含量较低, 氢、氧含量较高, C_{daf} 一般为65~76%, O_{daf} 为15~30%, H_{daf} 多为4.5~6.5%左右, 氮含量比烟煤为高, N_{daf} 约为1~2.5%左右;

(6) 褐煤灰分中由于 Al_2O_3 含量普遍较低, 而CaO含量较高, 因此, 它的煤灰熔点较低, 软化温度 t_2 多在1250℃以下, 有的甚至低于1200℃, 故在气化和燃烧过程中, 褐煤较易结渣而不利于固定床固态排渣炉子的正常操作, 但吉林舒兰、梅河和山东黄县等早第三纪褐煤的 T_2 温度很多在1350℃以上;

表 1-4 我国部分褐煤的蜡含量

产 地	粗褐煤蜡产率 ^② , %(干基)
云 南 省	
寻甸金所	8.78
寻甸魏所	6.46
寻甸先锋	5.12
曲靖濠浒 (C_2)	6.91~7.61 ^①
丽江汝南	6.95
玉溪平滩	6.73
双 江	6.23
澜沧勐滨	6.12
龙陵大坝	6.52
保 山	5.39
吉 林 省	
舒兰丰广	3.1 ^①
内 蒙 古	
翁牛特旗宋家营	5% ^①
广 西	
钦州稔子坪	5.01 ^①

① 用苯萃取。

② 用苯-乙醇作萃取溶剂。