

七一查

可燃性頁岩 化学加工工学

苏联 A·Γ·連巴舍夫斯基著

版刊

北 京 石 油 学 院 讲 义

可燃性頁岩 化学加工工程

苏联 A.Γ.連巴舍夫斯基著

錢家麟 賈寬和譯 顧伯鐸校訂

石油工業出版社

內 容 提 要

本書是北京石油學院蘇聯專家 А·Г·連巴舍夫斯基結合中國實際情況而寫的，內容具體實用。

本書主要敘述干餾的方法，各種內熱式、外熱式頁岩干餾爐的流程及其優缺點；書中特別對撫順式頁岩干餾爐和愛沙尼亞式干餾爐的優缺點作了詳細的比較。並有專章談到干餾氣中有價值產物的冷凝和回收，其中主要談到氣體汽油、~~氮~~和吡啶鹼的回收問題。最後談到頁岩焦油加工的各种方法，以及頁岩汽油、里格羅因、柴油等的精制方法。

本書可供高等及中等學校有關專業學生及廠礦中工程技術人員參考。

А. Г. РЕМБАШЕВСКИЙ

ТЕХНОЛОГИЯ ХИМИЧЕСКОЙ

ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ

根據北京石油學院蘇聯專家 А·Г·連巴舍夫斯基講義稿翻譯

統一書號：15037·161

可燃性頁岩化學加工工學

錢家麟 賈寬和譯

顧伯鏗校訂

*

石油工業出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業部十號樓）

北京市書刊出版業營業證可證出字第083號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

787×1092¹/₂₇開本 * 印張9²/₇ * 插頁4 * 178千字 * 印1—26,00冊

1956年11月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.50元

前 言

這本書是我在“列寧格勒蘇維埃工業大學”數年內講授“可燃性頁岩化學加工學”及 1954—1956 年在北京石油學院人造石油教研室講授該課時的講義。

在本書里作者試圖第一次地編寫關於可燃性頁岩現代化學加工工藝的教程，並指出頁岩加工的發展途徑。

在編寫這份教材時北京石油學院翻譯陳魯生同志給了很大的幫助，作者在這裡向她表示感謝。

亞·連巴舍夫斯基

目 录

前 言	
緒 論	5
第一章 可燃性頁岩的生成	8
第二章 矿区的地質	11
第三章 可燃性頁岩的物理性質	15
硬度	16
顏色	16
比重	17
导热性和热焓	18
热值	18
第四章 可燃性頁岩的化学性質	19
油母的元素組成	19
油母的溶解度	22
油母的結構	24
頁岩的灰分	27
第五章 热对頁岩油母的作用	29
第六章 頁岩油母分解的机理	52
第七章 可燃性頁岩油母的氧化	53
第八章 可燃性頁岩的加工工艺学	62
第九章 低溫干餾(半焦化)	64
外热式爐	68
内热式爐	78
I. 用气体作热載体的干餾爐	78
II. 用固体作热載体的干餾爐	108
III. 用液体作热載体的干餾爐	116

現代的可燃性頁岩干餾工業用爐	117
發生式爐	118
隧道式爐	137
第十章 可燃性頁岩干餾氣體中有價值的揮發產物的冷凝和回收	145
回收	145
氮的回收	157
1. 飽和器法	158
2. 不用飽和器法	159
吡啶鹼的回收	164
輕油的回收	176
第十一章 頁岩焦油及其組成	184
1. 烴類	185
2. 含氧化合物	189
3. 含氮化合物	193
4. 含硫化合物	202
第十二章 頁岩焦油的加工	208
波羅的海頁岩焦油的加工	212
1. 汽油及其精制	214
2. 拖拉機燃料(里格羅因)及其精制	220
3. 柴油及其溶劑精制	222
4. 重油	226
某地頁岩焦油的加工	228
1. 連續釜	237
2. 減壓管式裝置	239
3. 常壓管式裝置	242
4. 間歇式單獨釜焦化裝置	243
5. 化學精制	246



緒 論

世界上可燃性頁岩(горючие сланцы)的蘊藏量大体上可用下列数据来表示:

美国.....	4000 亿吨
德国.....	1170 亿吨
苏联(根据不完整的数据).....	600 亿吨
瑞典.....	100 亿吨
英国.....	90 亿吨
中华人民共和国(撫順).....	54 亿吨

这些数字是很不完整的,因为在法国、奥地利、南斯拉夫、保加利亚、加拿大、秘魯、澳洲和非洲也都有可燃性頁岩的矿区,关于这些国家里的蘊藏量还没有可靠的报导,这里没有列入。

把可燃性頁岩拿来加工的最早的嘗試是在十六世紀末。1596年德国建立了一个工厂,用澤弗里多夫(Зеефельдов)产地的頁岩来制造魚石脂(ихтиол)^①。但是頁岩加工工業到1830年才得到了广大的發展,这是由于当时找出了从頁岩焦油制造石臘的方法,而石臘是生产臘燭的原料,同时,頁岩焦油又是生产照明灯油所必須的原料。当时,由于技术的改进,臘燭(特别是用灯)照明得到的应用,因而也就刺激了頁岩加工工業的發展。例如由于照明用油和石臘的大量需要,在英国,頁岩加工工業得到了很大的發展,他不仅充分滿足了本国对这些产品的需要,而且还大量地出口,运到欧洲大陆的国家。这时候德国的頁岩加工工業也得到了

① Ихтиол 为一种油狀液体,能治皮膚病。——譯者

廣泛的發展，到 1849 年其照明用油的產量每年已達 16 000 噸。到 1862 年法國從頁岩制得的照明用油達每年 4750 噸。而在西班牙則達 6000 噸。在英國當時有 50 個可燃性頁岩加工工廠。但是，後來自從上一個世紀 70 年代起，由於石油工業的開始發展，頁岩加工工業便不能和走上市場的便宜的俄國和美國的煤油相競爭了，頁岩加工工業被迫停止發展，繼而減低生產，最後陷於停頓。只是在英國由於改變了頁岩加工的工藝過程（除了製造焦油外，同時還生產硫酸銨）才把頁岩加工工業保存下來。但並沒有向前發展而只是保持了原有的規模。

第一次世界大戰以後的年代，應該被認為是頁岩加工工業發展史上新的轉折點。由於汽車運輸業、航空業的發展以及拖拉機數目的增長，對液體馬達燃料的需要不斷增加，這樣，在許多不產石油的國家面前便提出了一個問題：建立自己的人造液體燃料工業，而特別是利用可燃性頁岩來生產液體馬達燃料。例如瑞典在第一次世界大戰期間和輸出石油的國家斷了聯繫，經過長期的研究，於 1918 年在拉涅（Ланние）建成了第一個可燃性頁岩加工的試驗工廠，之後於 1925 年在基涅-克列伐（Кинё-клева）又有一個試驗性的工廠投入了生產。

日本自己沒有石油資源，在其侵佔中國東北的期間，對撫順的可燃性頁岩進行加工，所建立的撫順一廠在 1931—1932 年的產量達到以下的數字：

原油·····	63 000—72 000 噸
石臘·····	12 600 噸
硫酸銨·····	16 000 噸

在一廠東原油車間改建和西原油車間建成後，日本侵略者在 1942 年自一廠獲得了 371 000 噸頁岩原油。

在愛沙尼亞，頁岩干餾工業也得到了廣泛的發展。1940 年其頁岩開采量達 1 886 000 噸，制取頁岩油達 174 100 噸，愛沙尼亞

的可燃性頁岩加工集中在科特拉-雅爾維(Кохтла-Ярве)的国家頁岩干餾工厂和三个在基維利(Кивийли)及西拉苗吉(Силламяги)的屬於外国股份公司的工厂。科特拉-雅爾維的工厂用的是宾恰(Пинча)式發生爐,而基維利和西拉苗吉的工厂則用隧道式爐和达維森式(давидсон)迴轉爐。

爱沙尼亞可燃性頁岩加工的产品不仅可供应国内需要,同时还有出口。

苏联頁岩加工工業的發展就完全不一样了。革命前在俄国沒有頁岩加工工業。十月社会主义革命以后,由于对可燃性頁岩的物理、化学性質的長期的科学研究工作,找出了它們的合理的加工方法。在苏联,低溫干餾以及目的在于制取高热值煤气的可燃性頁岩的加工过程得到了廣泛的發展,低溫干餾方面表现在爱沙尼亞社会主义共和国的頁岩干餾的企業的發展,高热值煤气則供列宁格勒城市煤气之用。

在苏联还有大量的可燃性頁岩用做动力燃料。

第一章 可燃性頁岩的生成

可燃性頁岩是高度矿化的有机矿物，在生成上屬於腐泥岩，并是腐泥岩長期变化的产物。

有一系列的地質标志可以証明腐泥矿物是水生的，并且可以說明动植物的有机体的殘余是其形成的来源。

形成腐泥岩的有机体是浮游生物和海底生物。

在腐泥的形成中浮游的和海底的藍、綠水藻有着特別重大的意义，它們死去以后即紧密地沉积在水底。在腐泥岩的形成中水蚤亞目、輪虫綱、纖毛虫綱以及多細胞的軟體动物、昆虫的幼虫等也起了显著的作用。

所有这些有机体的特点是脂肪和蛋白質含量很高，而纖維素和木質素含量不多。

所有这些生物死亡以后即沉到水底，在氧气很少的情况下，長期地受各种微生物的作用，而变成所謂腐泥膠（пелоген）。腐泥膠含水不少于 95%，它是一簇簇的、棉絮似的、暗黑色的、具有膠体結構的物質。

在腐泥膠中实际上已看不出原始物料的定形体（форменные элементы），原始物料已成为好像是均勻的物質。腐泥膠的堆积是一个連續的过程，該过程一直进行到在水池底沉积的条件發生变化为止。腐泥膠变成腐泥的过程是在乏氧細菌的作用下进行的，这个过程表现在元素組成的改变上，就是碳含量增加而氧含量減少。

表 1 中列有苏联两个湖的腐泥膠和腐泥的組成。

从腐泥膠变到腐泥，其元素組成的变化是由于族組成的变化主要是由于腐泥膠中多縮戊醣和纖維素有一部分分解了。瀝青和

木質素全部轉到腐泥中去，而腐泥中的腐植酸和不溶性的殘余物比在腐泥膠中為多。

表 1

元素組成	白 湖		卡洛姆諾 (КОЛОМНО) 湖	
	腐泥膠深度 5 公分	腐 泥 深 度 45公分	腐泥膠深度 5 公分	腐 泥 深 度 45公分
C	52.10	53.03	53.82	55.61
H	6.08	6.94	7.01	7.64
O	37.03	35.07	32.96	28.64
N	3.5	4.3	5.1	6.2
S	0.98	0.68	1.10	0.92
C/H	8.5	7.6	7.6	7.2

腐泥膠是沉積着的腐泥的上層，是簇狀的物質；而腐泥却具有凝膠的稠度，在越深的地方稠度越大，直至膏質的稠度。

腐爛過程是腐泥的一個特點，此過程和細菌的活動有關，結果是使其中有機質的含量急遽下降而礦化程度增加。在“腐爛”的過程中族組成的變化仍然很大，這是由於多縮戊醣和纖維素被微生物破壞了，同時使木質素、腐植酸和瀝青的含量增加，這樣便使腐泥中碳的含量增加而氧的含量下降。變化的下一階段是腐泥變成腐泥煤，這一階段是在埋藏於礦物層下面的條件下進行的。此階段的特点是腐植酸去羧基而變成腐植質。臘、脂肪和樹脂的變化產物和腐植質比較起來只佔次要的地位。

它們受解脂酵母的作用而變成甘油和其他的醇類以及脂肪酸。脂肪的脂肪酸很穩定，在年青的腐泥中可以分析得出。但在古老的腐泥中只能和鹼的酒精溶液一起煮沸才能發現（但也不是一定可以發現的），而且量也很少。在腐泥變成腐泥煤的時候脂肪酸由於疊合的結果完全變成不溶性的化合物。

腐泥煤內的有機質常常是完全均勻的，其基質完全沒有結

構，並且不含任何定形体。但是也還有這樣的腐泥煤，在其組成中仍發現有定形体，例如角質薄皮、孢子等。此外，腐泥煤的有機質以及腐泥的有機質中總是或多或少地含有礦物質。這些礦物質可能是非可燃性有機岩（акаустобиолит），即死植物和死動物的有機物質完全分解後剩下的無機殘留物，例如貝殼的碳酸鈣、硅藻土——硅藻類的硅酸骨骼等。礦物質也可能是被水帶到水池中，呈懸浮狀態或為溶液，然後在遠離岸邊的地方沉澱下來，如粘土或者是硬水中的鹽類。

如果礦物腐泥煤的有機質是均勻的，並且不含定形体，而礦物雜質也不多，也就是說當形成腐泥以及後來形成腐泥煤的過程中可以認為沒有礦物質被帶入水池中，或者它們溶解了，或者被腐植酸、硫酸離子等作用而浸漬出來，這樣形成的少灰分的煤叫做藻煤。

如果在腐泥煤的有機質的組成中裹入了大量的定形体，有時一層一層地混雜着，例如角質薄皮，那末這種中間形式的煤叫做半藻煤。

有時在很大的程度上，由水藻所形成的煤中有小孢子（микроспоры），這種煤叫做燭藻煤。

如果礦物煤的有機質很均勻，完全不含其他有機的定形体（即完全和藻煤相似），但裹入了大量的礦物質（33%以上），則此種腐泥煤叫做可燃性頁岩。

由此可見，從岩相上看來可燃性頁岩和腐泥煤（藻煤）形成一個系統，其區別只是在於前者含礦物質較多。

顯然，可以想到，在個別情況下會有這樣的腐植煤，其礦物質的含量遠超過 33%。事實上這種腐植煤是存在的，它被稱為碳質頁岩（углистый сланец）。

可燃性頁岩和碳質頁岩間的差別和腐泥煤與腐植煤間的一般差別一樣，即前者中氫的含量較後者為多。

可燃性頁岩总是埋藏在沉积岩 (осадочная порода) 中, 和矿物水成岩一層一層地交錯着。

可燃性頁岩之所以具有層狀的性質是因为有机質和矿物質的沉积条件相互交替地發生的緣故。最常見的可燃性頁岩通常是一層層的埋藏于矿中, 層数可自 1—2 層至 50 層不等, 厚度由 0.4—4.5 公尺或 4.5 公尺以上。

可燃性頁岩这个概念應該加以明确, 它应被看做是具有下列特征的可燃性矿物(可燃性有机岩):

1. 片理(сланцеватость) 即在受打击时, 能或多或少地按層分裂成薄片;

2. 在其有机質——油母——中, 沒有能被有机溶剂抽提出来的瀝青, 或者瀝青的含量不超过 1—2 %;

3. 在可燃性頁岩內, 有机質(油母)分散在泥灰岩或粘土的介質中, 其碳和氢的比例最大不超过 10;

4. 低温干餾所得的焦油应是液态烴和一些酸性的和中性的含氧化合物、含硫化合物和含氮化合物。

有些可燃性頁岩的油母經热处理(340—395°C)后能变成溶于有机液体的瀝青, 为了和瀝青岩 (битуминозная порода) 加以区别, 有时可燃性頁岩也叫做热解瀝青頁岩 (пиробитуминозный) (或称油母頁岩)。

第二章 矿区的地質

前面已經談到, 可燃性頁岩埋藏在沉积岩和矿物水成岩層交錯着, 以及可燃性頁岩成層的性質是由于沉积有机物質和沉积矿物質的条件相互交替地發生的緣故; 頁岩矿中可燃性頁岩常常有好几層, 其層数可由 1—2 層到 50 層不等, 厚度从 0.4

到4.5公尺或4.5公尺以上。

可燃性頁岩的矿床的分佈面积也大小不一，它可以达几万平方公里，也可以很小而只有几百平方公里。

可燃性頁岩矿分佈在各种不同的地質層中，例如有的頁岩矿属于古生代的志留紀、泥盆紀、石炭紀和二疊紀，有的属于中生代的三疊紀、侏罗紀和白堊紀，有的則属于新生代的第三紀和第四紀。

有名的含油母很多的苏联波罗的海可燃性頁岩（列宁格勒区和爱沙尼亞社会主义共和国的頁岩）属于最古老的志留紀，这里的頁岩埋藏在石灰質和硅質地層中。属于石炭紀和二疊紀的有英国苏格蘭的頁岩和澳大利亞頁岩——鱗瀝青（тасмани́т），而属于第三紀的有著名的中华人民共和国的撫順頁岩和美国的科罗拉多（колорадо）頁岩。

地質年代不能決定可燃性頁岩內油母的性質，因为常常發現同一層的頁岩，不仅其油母含量不同，而且其組成也不一样。例如科罗拉多的頁岩和中华人民共和国撫順的頁岩同屬第三紀，比較年青，但前者油母含量很高，焦油产率也很高，而后者却大不相同，油母含量不大且焦油产率也很小。苏联吉克吉奧涅姆頁岩（диктиономовый сланец）和庫克尔西頁岩（кукерский сланец）都属于古老的志留紀，但油母中的氧含量大不相同，因之前者的焦油产率远較后者为少。

在大多数情况下，頁岩矿床差不多是水平的，或者稍有傾斜，埋藏的深度也比較淺。但也有一些矿区，由于显著的断層作用，远不是水平的，而且埋藏在数千公尺之下，苏联在波罗的海可燃性頁岩矿区的基础之上發展了强大的頁岩加工工業，前面已經談到，这个矿区属于古老的古生代志留紀的沉积，这个矿埋藏在两个建造（ярус）中。下面的建造即所謂吉克吉奧涅姆頁岩，而上面的建造即庫克尔西頁岩。庫克尔西頁岩被很厚的石灰質和吉

克吉奧涅姆頁岩隔開，所以，在地質的意義上吉克吉奧涅姆頁岩要比庫克爾西頁岩老。

吉克吉奧涅姆頁岩為暗褐色，略具分層的性狀，質軟，而其中之礦物質基本上是黏土物質，和典型的含同量碳的腐泥生成物比較時，吉克吉奧涅姆頁岩含氮多，達2.00—2.62%，而含氫較少。

吉克吉奧涅姆頁岩分佈在葛芬蘭灣東邊很遠的地方，而進入列寧格勒地區。吉克吉奧涅姆頁岩的儲量比庫克爾西頁岩大好多倍。吉克吉奧涅姆頁岩的大致的工業組成可用下列數據表示〔波羅的海帕爾迪斯基港(Палдиски)產地的樣品〕：

$$W^n = 1.50; A_{\text{обш}} = 78.89; \text{有機質} = 19.61\%;$$

$$\text{熱值 } Q_6^n = 1278 \text{ 仟卡/公斤.}$$

上面的庫克爾西建造，由七層組成，由下而上以 A、B、C、D、

表 2

組 分	以新開採的試樣為基準	以空氣乾燥試樣為基準
W	12.2	1.5
A _{обш}	37.9	45.6
有機質	49.9	52.9
Q	3200—3500	4200—4500

表 3

取 樣	C	H	O+N	S	Cl
A 層	77.49	9.13	10.92	1.78	0.68
B 層	76.25	9.10	12.57	1.58	0.50
C 層	76.47	9.20	11.82	1.87	0.64
D 層	76.87	9.32	11.17	2.01	0.63
E 層	76.93	9.30	11.01	2.22	0.54

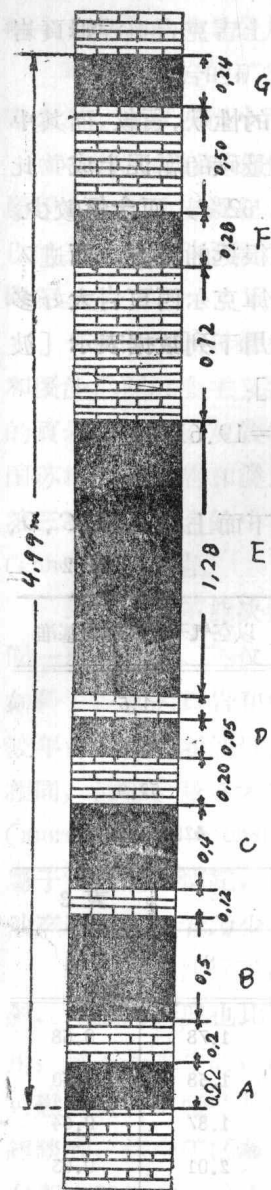


圖 1 愛沙尼亞科特拉-雅爾維區頁岩層断面圖

E、F 和 G 表示。

頁岩層和石灰岩交錯着。

在矿区最厚的地方，即在科特拉-雅爾維區，頁岩層的断面圖如圖 1 所示。

庫克爾西頁岩的平均組成如表 2 所示。

在表 3 中列有庫克爾西各層可燃性頁岩的油母的組成。

中国現在最大的可燃性頁岩产地是撫順附近的煤-頁岩矿区，这个矿区西自古城子河起，东到龍鳳坎村，南以丘陵为界，北达渾河，其总面积約有 60 平方公里（东西 17 公里，南北 4 公里）。煤和頁岩層呈东西向，向北呈 30° 的傾斜。形成煤田基础的地層是中生代的片麻岩系層，而其頂板則是第三紀和第四紀的沉积層，再上面即是表土。煤田層在下面，在煤田層上面的是可燃性頁岩層和粘土質的綠色頁岩。

撫順的煤-頁岩矿由渾河河畔的断層、东洲河畔的断層及古城子河畔的断層所切断和区划为由东南向西北的正断層。煤層在矿区的西部最厚，达 120 公尺是世界上从未見过的。在东边有 15 公尺厚。平均厚度为 36 公尺。淺处的煤露天采掘，深处的用坑內采掘法采掘。位于煤層上的可燃性頁岩層的厚度达 135 公尺，其儲量，如前所述，达 54 亿吨。煤-頁岩矿的断面如圖 2 所示。根据日本人不完全的数据，工