

北京石油学院讲义

煤和油母頁岩的化学

北京石油学院人造石油教研室燃料化学小组編

石油工业出版社



北 京 石 油 学 院 讲 义

煤和油母頁岩的化学

北京石油学院人造石油教研室燃料化学小组編

石 油 工 业 出 版 社

內 容 提 要

本書以煤为主,介紹关于煤和頁岩的組成、結構、性質,从而探討煤在高温干餾和低温干餾等几个主要煤加工工艺过程中的化学基础。內容共包括煤和油母頁岩的生成,岩相組成和物理性質,工业分析及元素分析,化学組成及結構,煤和油母頁岩的热分解及其产品,煤风化、自燃和煤的分类几部分。

本書主要对象是高等石油院校人造石油专业的学生,有关从事煤綜合利用的工作人員也可参考。

一書号: 15037·783

煤 和 油 母 頁 岩 的 化 学

北京石油学院人造石油教研室燃料化学小組編

石油工业出版社出版

(社址:北京六鋪炕石油工業部內)

北京市書刊出版業營業許可證出字第033号

石油工业出版社印刷厂印刷

新华書店科技发行所发行

各地新华書店經售

850×1168 $\frac{1}{16}$ 开本 * 印张9 $\frac{1}{2}$ * 230千字 * 印2,001—3,210册

1959年9月北京第1版第1次印刷

1961年3月北京第1版第2次印刷

定价(10)1.55元

前 言

本書編写的目的在于給讀者介紹关于煤的組成、結構、性質等方面的基本知識，以及煤在高温干餾、低温干餾等几个主要煤加工工艺过程中的化学基础。編写时在取材方面，曾力求选取結合我国实际情况的材料，但由于時間匆促，資料收集得还不够充分，而且在“煤化学”这門科学領域里，有許多理論性的問題还在研究和爭鳴中，尚未取得最后的結論，因而对某些观点和材料，未能一一編入，希望讀者对本書多多提出宝贵意見并提供資料。

本書是在我院A.Г.連巴舍夫斯基专家的“固体燃料化学”講义以及我院、浙江大学、天津大学、大連工学院等院校历年来所編的“燃料化学”講义的基础上，作了一定补充和修改而編写成的。参加編写的除我院人造石油教研室教师而外，还有西安石油学院教师郭昭泉同志。

北京石油学院人造石油教研室燃料化学小組編

目 录

前 言

緒 論	1
-----------	---

第一章 煤和油母頁岩的生成	8
---------------------	---

第一节 生成煤和油母頁岩的原始物質	8
-------------------------	---

一、煤和油母頁岩系由植物生成的証明	8
-------------------------	---

二、植物的进化和地史上的主要成煤期	9
-------------------------	---

三、高等植物及低等植物	9
-------------------	---

四、植物的化学組成	11
-----------------	----

第二节 煤和油母頁岩的生成过程	12
-----------------------	----

一、煤和油母頁岩生成的一般概念	12
-----------------------	----

二、腐植煤的生成过程	15
------------------	----

三、残植煤的生成过程	19
------------------	----

四、腐泥煤的生成过程	21
------------------	----

参考文献	28
------------	----

第二章 煤和油母頁岩岩相組成和物理性質	29
---------------------------	----

第一节 研究煤岩相組成的方法	29
----------------------	----

第二节 腐植煤的显微組成	30
--------------------	----

一、定型体	30
-------------	----

二、基質	34
------------	----

第三节 腐植煤显微組成和粗視拼分的关系	36
---------------------------	----

一、显微組成和粗視拼分間的关系	36
-----------------------	----

二、粗視拼分的工艺性質	39
-------------------	----

三、显微組成的合理分类	41
-------------------	----

第四节 煤岩学研究和工艺利用的关系	44
-------------------------	----

第五节 腐泥煤和残植煤的显微特征	47
------------------------	----

一、腐泥煤的显微特征	47
------------------	----

二、残植煤的显微特征	47
第六节 煤和油母頁岩的物理性質	48
一、比重	48
二、顏色	50
三、光澤	51
四、机械强度	51
五、耐热性	52
六、导热性和比热	52
参考文献	55
 第三章 煤和油母頁岩的工业分析和元素分析	56
第一节 煤和油母頁岩的工业分析	57
一、水份	57
二、灰份	62
三、揮发份和固定碳	70
第二节 煤及油母頁岩有机物的元素分析	75
一、碳	76
二、氢	76
三、氧	77
四、氮	77
五、硫	78
第三节 分析結果的表示方法和基準的換算	82
参考文献	86
 第四章 煤和油母頁岩的化学組成和結構	87
第一节 泥炭的化学組成	88
第二节 褐煤的化学組成	93
第三节 泥炭瀝青和褐煤瀝青的組成及性質	94
第四节 腐植酸的結構和性質	97
一、腐植酸和腐植物質的一般概念	97
二、腐植酸的物理性質和胶体性質	99

三、腐植酸的化学組成結構和化学性質	101
第五章 烟煤的化学組成和結構	111
一、石墨的結構和性質	112
二、研究煤結構的化学方法	116
三、关于煤胶体結構的概念	136
四、研究煤結構的物理方法	142
第六节 油母頁岩的化学組成和結構	144
参考文献	150
 第五章 煤和油母頁岩的热分解及其产品	152
第一节 不通氧气情况下煤和油母頁岩的热加工 —— 煤和油母頁岩的干餾及其产品	152
一、腐植煤在干餾过程中的反应机理	153
二、油母頁岩的热性質——油母的热分解机理	172
三、煤和油母頁岩的低溫干餾	180
四、煤的高溫干餾	209
第二节 有氧气情况下煤和油母頁岩的热加工 煤和油母頁岩的气化和燃烧	227
一、煤和油母頁岩的气化和燃烧	227
二、气化和燃烧过程的反应机理	231
三、对气化和燃烧用煤的要求	235
第三节 有液体介質存在情况下煤的热加工 煤的热溶解和破坏加氢	244
一、煤的热溶解	244
二、煤的破坏加氢	248
参考文献	259
 第六章 煤和油母頁岩的风化及自燃	261
第一节 煤和油母頁岩的风化	261
一、腐植煤在风化时物理性質上的变化	261
二、腐植煤在风化时化学性質和工艺性質上的变化	261

三、油母頁岩油母的风化	264
第二节 煤和油母頁岩的自燃	265
一、腐植煤的本性对自燃的影响	266
二、外界条件对腐植煤自燃的影响	267
三、油母頁岩的自燃	268
第三节 自燃过程机理的假說	268
第四节 防止风化和自燃的方法	271
第五节 測定煤的自燃傾向的方法	272
参考文献	275
第七章 煤的分类	276
第一节 煤的分类意义和原則	276
第二节 煤的总分类和局部分类	277
第三节 各国煤的分类方案	278
第四节 我国煤分类的情况	283
参考文献	288

緒 論

煤是一种固体可燃矿产；而油母頁岩从广义來說，亦是煤的一种，即高灰份的腐泥煤。

煤首先是意味着热源和动力，工厂热源、发电、交通运输、家庭煮飯、取暖等都离不了煤。随着工业的发展，煤的用途愈来愈为广泛。內燃机的发明和发展，对液体燃料的需要量和質量日益提高。但無論在世界上其他国家或在我国，目前主要作为液体燃料的原料——石油，在可燃矿产儲量中所佔比例很小，从世界情况来看，如果煤佔99%，則石油不超过1%。虽然液体燃料主要还是从石油制取，但把煤經過各种加工方法取得液体燃料，即人造石油工业的发展，已經成为当前我国国民經济中的一项重要任务。我国石油工业部門在党中央的正确领导下于1958年以来認真貫徹了天然石油和人造石油同时並举的方針，并已取得了显著成績。

从煤制取人造石油的方法，工业上有三种：即低温干餾、合成、高压加氫。此外从煤經各种气化方法而取得的气体，既可以作为燃料，又是一种重要的化工原料，如具有一定比例的一氧化碳和氫的混合物，即是合成油、合成高級醇的原料。

無論在高温干餾、低温干餾、高压加氫或气化过程中，除得到主要产品以外，还得到大量有价值的化学副产品。表1所示乃是这些工艺过程的产品及其利用的途径。

由表可見，煤不仅是热和动力的来源，而且是冶金工业，特别是化学工业的重要原料。而把煤直接作为燃料，亦即把这些化学原料付之一炬，是对資源的极大浪費。煤的綜合利用，就是根据以上情况提出来的，即不仅使煤作为燃料，也作为化学工业的原料。从下面的一个例子中更能具体說明煤綜合利用的重大意义。

—干—	—低溫干餾— —焦油— —水— —氣— —焦— —半— —提煉液體燃料、酚、石蜡、瀝青等 —藥品、枕木防腐劑、氮肥原料 —氣體燃料、有機合成原料 —發電站及民用燃料、氣化原料及冶金
—加—	—高溫干餾— —焦— —高溫焦油— —粗— —苯— —氣— —煉焦煤氣— —冶金及鑄造 —染料及制藥原料 —藥品及合成原料 —氮肥原料 —氣體燃料及有機合成原料
—氣—	—汽— —油— —滑— —潤— —剩— —余— —煤— —氣— —液體燃料及有機合成原料 —液體燃料 —機械潤滑 —氣體燃料及有機合成原料
—化—	—汽— —水— —發— —生— —爐— —煤— —氣— —原— —料— —氣— —從— —它— —可— —制— —取— —合— —成— —液— —體— —燃— —料— —如— —汽— —油— —柴— —油— —潤— —滑— —油— —等— —合— —成— —化— —學— —品— —如— —甲— —醇— —氨— —等— —氫— —作— —為— —加— —氫— —原— —料— —以— —及— —硬— —化— —油— —脂— —等— —用—
—燃—	—熱— —蒸— —汽— —煤— —灰— —發— —電— —動— —力— —及— —取— —暖— —密— —鑿— —業— —及— —機— —械— —熱— —加— —工— —用—
—特— —殊— —加— —工—	—石— —墨— —電— —極— —潤— —滑— —劑— —研— —磨— —劑— —耐— —火— —材— —料— —電— —阻— —發— —熱— —體— —乙— —炔— —及— —有— —機— —合— —成— —原— —料— —離— —子— —交— —換— —劑— —脂— —（— —淨— —水— —劑— —）

例如1957年我国全年产煤量为一亿三千万吨，其中一亿一千八百万吨用于直接燃烧，占92.2%。这里，重要的是浪费了大量贵重的液体燃料、化工原料和产品。

试以一亿吨烟煤为例。一亿吨烟煤如果通过低温干馏，设其焦油收率对原料平均为8%，则可得低温煤焦油八百万吨，而从这些煤焦油中可得到粗酚约二百多万吨及数以几百万吨计的液体燃料。酚是众所周知的重要化工原料；另外，低温煤气中含有氨，一般氨含量为0.5—1.7克/米³，若煤气产量按内燃式炉1000—1200米³/吨煤计算，则可回收硫铵40—150多万吨，从而可增产粮食30—120多亿斤。若用低温干馏和破坏加氢的联合方法，则由一亿吨烟煤可得汽油、煤油、柴油六百多万吨。若以中温干馏的方法加工，则可得中温焦油七百万吨和四十九万多吨精苯，这些精苯可制卡普隆(尼隆66)三十三万吨，相当于四千六百七十万担棉花，可制衬衫二十亿件。

由上可见，只要我们的综合利用推迟一天，就有成千上万吨的贵重的化工原料和液体燃料损失于灰燼之中。因此，实行煤炭综合利用是刻不容缓的要事。

从资源情况来看，我们在煤的储藏量、品种、性质和地区分布等方面都有得天独厚的优异条件。

根据1957年资料，全世界煤储藏量估计约15万亿吨，几个主要产煤国家的煤储藏量如表2所示。

表2

苏联.....	8.6万亿吨
美国.....	1.7万亿吨
中国.....	1.5—2万亿吨①
英国.....	0.17万亿吨
加拿大.....	0.088万亿吨
西德.....	0.085万亿吨

① 根据最近的统计，我国煤估计储量比这个数字还大得多。

我国煤的旧有估计储量占世界总储量的十分之一左右，仅次于苏联和美国，而居世界第三位，假设年产五亿吨，可开采2000—3000年。

按煤质情况来看，我国煤绝大多数都比较年轻，烟煤占总储量的84%（按工业储量）。无烟煤较少。在烟煤中，高挥发分的烟煤又占烟煤总量的3/4，含油率很高，一般为8%—10%。

很多地区的煤含油率在12%以上，最高的达到20%，具体情况如表3所示。这对发展化学工业，特别是煤炼油工业，提供了优越的条件。

我国煤炭的分布是比较普遍的，几乎各个省份都有煤，全国2000多个县中已经有1000多个县发现有煤，就以探明的情况来

我国几个主要煤矿煤质概况

表 3

产 地	挥 发 分, %	焦油产率, %
抚顺露天	48.36	17.76
老虎台	44.70	19.60
阜新平安	37.26	6.62
营城	40.82	7.94
鹤西, 穆陵	32.02	11.67
鹤岗兴安台	38.60	17.39
双鸭山东	30.11	10.07
开滦林西	28.97	9.05
开滦赵各庄	44.15	18.92
大同一矿	32.35	9.39
淮南蔡家岗	35.88	15.37
萍乡高坑	29.95	7.97
贾旺	34	10—17
新汶	40—46	13—20
枣庄	34—39	7—10

看，藏量最大的有山西、河北、内蒙古自治区、河南、陕西、甘肃和东北各省，其他省、自治区都有或多或少的蕴藏，没有煤的地区，有些是由于还没有进行勘探工作，因而情况不明。

关于油頁岩的儲量，根据旧有資料，各国情况大体如表 4 所示。

表 4

美国	4000 亿吨
德国	1170 亿吨
苏联	600 亿吨
中国	210 亿吨
瑞典	100 亿吨
英国	90 亿吨(可采儲量不到 7 亿吨)

实际上，现在我国油母頁岩的儲量已大大超过以上数字。

油母頁岩是炼油的好原料，丰富的油母頁岩儲量相当于增加了若干亿吨石油的可采儲量，也提供了大量的氮肥资源。

辽宁撫順、广东茂名、甘肃窑街和河南吴城的油母頁岩含油率較低，一般为 4—6%。吉林樺甸、吉林罗子沟的油母頁岩含油率較高，一般为 7.15—11%，湖南邵阳油母頁岩含油率达 14%，黑龙江依兰县达建河、东宁县东宁盆地的油母頁岩含油率达 9—17%，云南禄劝县发现的油母頁岩含油率达 20% 以上。

我国煤炭和油母頁岩儲量是如此丰富，以及分布是如此普遍，給发展地方工业，使石油工业遍地开花及煤炭的綜合利用創造了极有利的条件。

丰富的资源，必須在开采出来以后才能加以利用。如前所述，和英国比較我国煤炭的儲量要比它大 7 倍，但从开采情况来看，以往，我国要落后許多，如表 5 所示。

我国原是用煤最早的国家之一，早在紀元前就用来冶炼銅和烧瓷器，由于长期地受到封建社会和帝国主义的統治和压迫，我国的煤矿事业在解放前始終得不到发展，1949 年年产量仅 3243 万吨。解放后，经过几年的恢复发展到 1952 年产煤 6649 万吨，到第

一个五年计划的最后一年(1957年)产量已达到了13000万吨,第一个五年计划期间平均每年增加15.1%。

表 5

年 产, 万 吨	美 国	英 国	中 国	苏 联
1954	37,969	22,788	8,366	24,370
1955	44,770	22,509	9,830	27,670
1956	48,300	22,600	11,036	30,500
1957	46,760	22,720	13,000	46,530
1958	38,700	21,600	27,000	49,600

在1958年的跃进中,我国煤炭产量亦一跃而到达年产27000万吨,在57年产量的基础上翻了一番,于是超过了英国,而居世界煤产量第三位。这样,给进一步发展我国国民经济创造了极有利的条件。前面已经指出,煤炭在社会主义建设事业中的地位是极其重要的,它不仅要满足冶金工业,电力工业,化学工业,石油工业,机械工业,交通运输业以及其它工业的需要,而且还必须支援农业,满足大量生产化学肥料的需要,并供给农业机械化以足够的动力燃料,因而党中央又把“煤”列为我国今年发展生产的四大指标“钢、煤、粮、棉”之一。

恩格斯写过:“生产决定科学的产生和发展”,随着煤用途的日益广泛,人们就需要对煤的知识有进一步的了解。在最早的时候,煤仅作为动力燃料使用,因而对煤的认识只停留在发热量等一般性质就够了,到后来,人们利用煤制造冶金焦,为了解决为什么有的煤在隔绝空气加热时(即干馏时)能结成良好的焦炭,而有的煤则不能,于是在煤的研究方面开辟了新的领域。目前煤的利用又扩展到制取液体燃料,以及作为有机化学工业原料等方面,因而人们不仅要知道煤的一般性质,而且应深入研究煤的化

学組成、結構等問題。因为只有这样，才能解决生产上提出的許多技术問題，而且为煤更合理、有效地綜合利用找出方向。

第一章 煤和油母頁岩的生成

第一节 生成煤和油母頁岩的原始物質

一、煤和油母頁岩系由植物生成的証明

煤是由什么东西生成的呢？这是一个极有意义的問題，一直到中世紀末期人們还認為煤和其他岩石一样，自从地球生成以来，就有煤的存在。他們認為煤是由石头变来的，石头所以变成煤，和它們是否和自然界中的煤液相接触有关，到1763年，著名的俄国学者 М·Ф·罗蒙諾索夫 (Ломоносов) 在他的作品“地层論”中才指出“既然矿物煤和泥炭相似，那末当然它們是泥炭生成”。

泥炭是什么东西呢？泥炭是一种植物腐敗的产物，在泥炭中，我們甚至以肉眼可以看出植物的根部或树皮等。

一直到十九世紀，由于显微鏡的应用，发现無論煤或泥炭，在显微鏡下都保存着一些植物原有的部分，根据这些物質明显地可以看出煤是由植物生成的。

从化学学来看也可以証明，煤是由植物生成的，在密閉的大煤田中，有时可以看到断立着的树干已經变成了堅致而放光彩的煤，个别的煤块保存着树的构造，在煤层頂板也常可遇到树木其他部分的化石。

現在，煤由植物生成已完全成为定論，在其他可燃性岩石的生成中（如油母頁岩）植物也是起着主要的作用。但除了植物外尚有动物有机体参加。

М·Ф·罗蒙諾索夫不仅指出煤和泥炭相似，並指出煤是由原始泥炭层在地下火的作用下生成的。这一点很重要，他說：“泥炭

中的水分穿过頂板逸出，于是准备了轉变成煤的条件，以后由于頂板的重量，被压紧的物質被灼热着，在沒有空气沒有火焰的情况下，煤就保留了下来”。以上，說明了煤生成过程的本質。

二、植物的进化和地史上的主要成煤期

既然煤由植物生成，那末煤的生成一定在地球上有了植物以后而不是自从地球生成以来就有的，具体造煤情况如表1—1所示。地球上最先出現的植物是藻类，随着气候条件的变化，藻类在和气候斗争中並沒有死去，而將本身改造成为新的更完善、更稳定的形式，于是由藻类演进而为苔蘚类，繼而又演进而为蕨类植物（蕨类植物借孢子繁殖，故又称孢子植物）、裸子植物，一直到目前的被子植物。有三个时期气候温暖，潮湿，植物特別繁盛，因而形成了地史上的主要成煤期，这三个时期就是：

古生代的石炭二疊紀	造煤植物主要是孢子植物
中生代的侏羅紀，白堊紀	造煤植物主要是裸子植物
新生代的第三紀	造煤植物主要是被子植物

三、高等植物及低等植物

植物基本上可分为两大类，即低等植物和高等植物。代表低等植物的主要是藻类，生长于陆地、湖泊或海洋中，大多数处于浮游状态，順水飘流，所以称之为浮游生物；高等植物和低等植物不同点，首先是其构造复杂，根、茎、叶分明。蕨类植物、种子植物都属于高等植物。

植物都由細胞构成，細胞由細胞膜和原生質（即内含物）組成，細胞膜的主要組成成分有纖維素、木質素和半纖維素。細胞内含物由蛋白質、脂肪和碳水化合物組成，也常含有叶綠素、酵母树脂等一类物質的混合物。高等植物的表皮部由木栓細胞組成，新的枝芽和所有叶子均为特殊的物質角質所包复。在叶子表层上有茸毛，厚膜等，它由树脂和树蜡組成。在松树及其他針叶类的