

Физико-химическая характеристика горючих сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки (Республика Азербайджан)

Кейкавус Юсифович АДЖАМОВ*,
Сакит Рауф оглы РАСУЛОВ**,
Эльвира Анверовна ГУСЕЙНОВА***,
Сабина Музаяддин кызы ГАСАНОВА****

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Республика Азербайджан, Баку

Актуальность. Горючие сланцы относятся к наиболее богатым источникам химического сырья, так как представляют собой сложный органо-минеральный комплекс: высокое содержание в них летучих веществ при относительно малом содержании нелетучей горючей массы в остатке является основой для получения не только энергии, но и синтетических жидких топлив. Кроме значительных запасов нефти, Азербайджан обладает также и богатыми месторождениями горючих сланцев, расположенных главным образом в восточной части республики, а также у подножия Большого Кавказа. В общей сложности в Азербайджане имеются около 60 месторождений, которые особенно распространены в северо-западной части Шемахино-Гобустанского синклинория. Горючие сланцы среднего коуна Гобустана установлены на площадях Джангичай, Боян-Ата и др. Среди наиболее крупных – месторождение Джангичай. Оно расположено в 60 км западнее г. Баку на площади 8 км²; сланценосная толща залегает в низах коуна и содержит пласты горючих сланцев мощностью до 5 м, суммарная площадь пластов горючих сланцев 11,05 км². Также следует отметить месторождения Большой и Малый Сияки, суммарная площадь которых составляет 22–25 км².

Цель работы: исследование физико-химических характеристик горючих сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки.

Методология исследования. В ходе исследований горючих сланцев были определены их зольность (ГОСТ 11022–95), влажность (ГОСТ 11014–2001), элементный состав (ASTM D-3178), содержание летучих (ГОСТ 6382–2001), теплота сгорания (ГОСТ 147–2013), содержание органической составляющей и минеральных компонентов.

Результаты. В ходе исследований сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки был установлен их элементный, минеральный и компонентный состав. Наибольшее количество органического углерода характерно для сланцев месторождения Большой Сияки. Было выявлено, что в основном химический состав исследуемых образцов сланцев представлен оксидами кремния (35,89–36,94 %), кальция (21,88–22,95 %), железа (17,34–17,62 %) и серы (13,9–18,08 %). Отмечена высокая ценность твердого остатка сланцев месторождений Большой и Малый Сияки, Джангичай как сырья для производства неорганических веществ, а также смолы – как сырья для нефтехимии. Характер углеводородного состава исследуемых сланцев позволил сделать вывод о том, что химический состав сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки соответствует керогенному типу II.

Выводы. Сделан вывод о том, что с учетом характера исследуемых сланцев месторождений Большой и Малый Сияки, Джангичай их использование в качестве энергетического топлива путем прямого сжигания будет неэффективным, а получение бессернистых моторных топлив из сланцевых масел возможно только после достаточно дорогого процесса сероочистки. Поэтому в качестве основного направления дальнейших исследований предлагается переработка горючих сланцев в комплексе с получением продуктов нефтехимического синтеза.

Ключевые слова: горючие сланцы, месторождения Джангичай, Большой и Малый Сияки, смола, твердый остаток, кероген.

Введение

В последние десятилетия наблюдается рост количества исследований, посвященных возможностям комплексного использования горючих сланцев как резервного источника энергетического сырья, мировые запасы которого могут в определенной мере компенсировать дефицит энергоресурсов и удовлетворить потребности нефтехимии. При сравнении характеристик твердых горючих ископаемых можно сделать вывод, что горючие сланцы относятся к наиболее богатым источникам химического сырья [1–4]. Среди всех известных твердых горючих ископаемых они занимают особое место, так как представляют собой сложный органо-минеральный комплекс: высокое содержание в них летучих веществ при относительно малом содержании нелетучей горючей массы в остатке является основой для получения не только энергии, но и синтетических жидких топлив.

Несмотря на значительные запасы нефти, Азербайджан обладает также и богатыми месторождениями горючих сланцев (рис. 1), расположенных главным образом в восточной части республики, а также у подножия Большого Кавказа. В общей сложности в Азербайджане имеются около 60 месторождений, которые особенно распространены в северо-западной части Шемахино-Гобустанского синклинория, первые сведения о которых были опубликованы в работах В. В. Вебера [5]. Горючие сланцы среднего коуна Гобустана установлены на площадях Джангичай, Боян-Ата и др. [6]. Среди наиболее крупных – месторождение Джангичай. Оно расположено в 60 км западнее г. Баку на площади 8 км²; сланценосная толща залегает в низах коуна и содержит пласты горючих сланцев мощностью до 5 м, суммарная площадь пластов горючих сланцев 11,05 км² [1, 5]. Также следует отметить месторождения Большой и Малый Сияки, суммарная площадь которых составляет 22–25 км².

Сланцы Большой и Малого Сияки, а также Джангичай обладают сланцеобразной текстурой и различным минеральным составом. В рамках данной работы представлены сравнительные результаты исследований физико-химической характеристики горючих сланцев этих месторождений.

Методика эксперимента

В ходе исследований горючих сланцев были определены их зольность (ГОСТ 11022–95), влажность (ГОСТ 11014–2001), элементный состав (ASTM D-3178), содержание летучих (ГОСТ 6382–2001), теплота сгорания (ГОСТ 147–2013).

Как и все виды твердого топлива, горючие сланцы состоят из двух частей – органических веществ и минеральных компонентов. В данной работе для определения потенциального содержания смол в горючих сланцах использовал-

* adjamovkeykavus@gmail.com

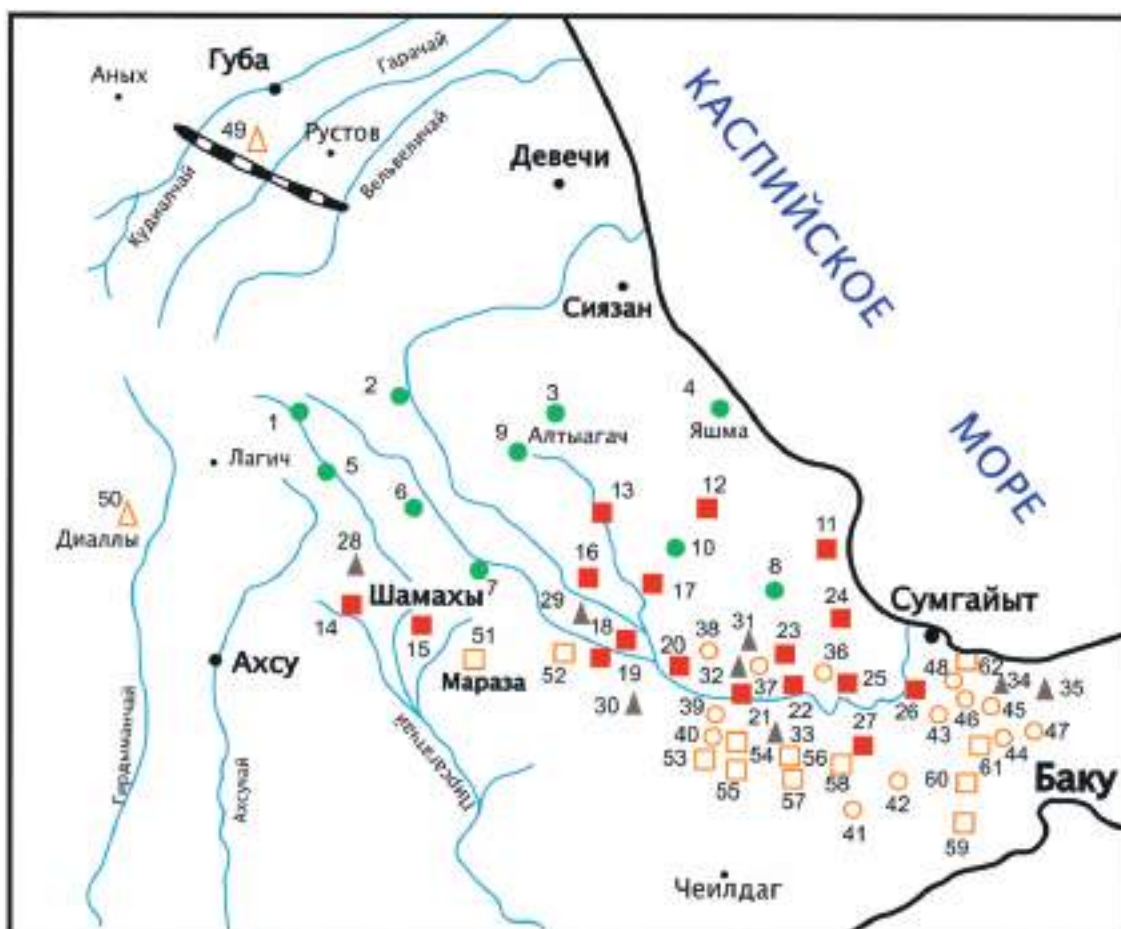
** rasulovsakit@gmail.com

*** <https://orcid.org/0000-0002-1548-3143>

**** elvira_huseynova@mail.ru

***** <https://orcid.org/0000-0003-0297-1516>

***** sabuna75@mail.ru



- **Верхний мел.** 1 – Зарат-Хейбери; 2 – Сарыдашчай; 3 – Башыхлы; 4 – Заратская синклиналь; 5 – Талышнури; 6 – Астраханка; 7 – Хильмилли (верхний майкоп); 8 – Куркачидаг (верхний майкоп);
Нижний мел. 9 – Алтыгагач; 10 – Кемийдаг (верхний майкоп)
- **Средний коун.** 11 – Яшма (меотис); 12 – Чаркишлак; 13 – Амбизляр; 14 – Шамахи (верхний майкоп); 15 – Арабшалбаш (верхний майкоп); 16 – Агдере (верхний майкоп); 17 – Шахандаг; 18 – Тува; 19 – Караджюзлю (верхний майкоп); 20 – Малый Сияки (верхний майкоп, конк); 21 – Джангичай; 22 – Кечалляр; 23 – Нижнекендская синклиналь; 24 – Агбурунская синклиналь; 25 – Пирикешкюль; 26 – Гейтепе (верхний майкоп, меотис); 27 – Учтепе (верхний майкоп, конк, меотис)
- ▲ **Верхний майкоп.** 28 – Ангехаран; 29 – Герадиль; 30 – Шаибляр; 31 – Киблядаг; 32 – Джангидаг; 33 – Бояната (меотис); 34 – Орджандаг (конк, меотис); 35 – Фатмайы (конк, меотис)
- **Конк.** 36 – Исламдаг (меотис); 37 – Маяш (меотис); 38 – Большой Сияки (меотис); 39 – Сунгур (меотис); 40 – Байгушская (меотис); 41 – Шорбулаг (меотис); 42 – Гараэйбат (меотис); 43 – Гездек (меотис); 44 – Зигилпири; 45 – Масазыр (меотис); 46 – Качелдаг; 47 – Бинагады (меотис); 48 – Сарай (меотис)
- ▲ **Верхний сармат.** 49 – Губинское; 50 – Диаллинское
- **Меотис.** 51 – Джебирли; 52 – Ахудаг; 53 – Байгушты; 54 – Алакишлак; 55 – Гаракишлак; 56 – Сарыдаш; 57 – Гырдаг; 58 – Космалидаг; 59 – Аташка; 60 – Шабандаг; 61 – Хырдалан; 62 – Джорат

Рисунок 1. Схематическая карта проявлений горючих сланцев Азербайджана. Масштаб 1 : 1000000; в скобках указан возраст отложений, с которым связано проявление горючих сланцев).

Figure 1. Scheme of occurrences of oil shales of Azerbaijan. Scale 1: 1,000,000; the age of the deposits is given in parentheses, which is associated with the occurrence of oil shale.

ся анализ Фишера. Для его проведения горючие сланцы измельчались на лабораторной мельнице, из них выбиралась фракция 0,1 мм и в течение 12 ч сушилась в токе азота при 105 °С. Анализ Фишера проводится на стандартной установке ISO 647 [7]; 50 г горючего сланца помещается в реторту и при 520 °С нагревается 80 мин. Продукты разложения собираются в приемнике. Газы, полученные при разложении, собираются в емкости и подвергаются хроматографическому анализу. Остаток определяется по разности взвешивания реторты до и после анализа.

Химический анализ газа проводился на хроматографе Hewlett-Packard (HP 6890). Для хроматографического анализа анализируемый газ подавался со скоростью 25 мл/мин. Температура в колоннах 30 °С, в детекторе и инжекторе 100 °С. В 1-й колонне

диаметром 3 мм и длиной 6 м анализируется фракция газа C_3-C_4 . В этой колонне в качестве носителя применяется хромсорб-фосфор, пропитанный смесью из 80 %-ного 2-(этоксиэтил)адипината и 20 % ди(2-этилгексил)себагината. Во второй колонке выделяются CO_2 и углеводороды C_2 , в третьей колонке, заполненной молекулярными ситами 5Å, выделяются CH_4 и CO .

Элементный анализ сланцев, а также образующихся смолы и остатка проводили по методике ASTM D-3178 [8]. При этом анализе определяется количество общего углерода. В минеральной основе горючих сланцев почти всегда присутствуют карбонаты, количественным определением которых можно установить содержание органического углерода в составе сланца. Количество неорганического углерода определяли следующим образом. К навеске горючего сланца добавляли 5н HCl и выдерживали на водяной бане. Выделяющийся при этом CO_2 поступал в поглотительную емкость с насыщенным раствором $Ba(OH)_2$. Количество неорганического углерода рассчитывали гравиметрическим методом, исходя из образовавшегося при этом $BaCO_3$.

Для определения химического состава керогена применялась экстракция избирательными растворителями. Для этого горючие сланцы измельчались, отбиралась фракция < 250 мкм, которая в течение 10 ч при температуре 105 °С продувалась азотом. После от нее отбиралось 250 г сланцев, которые помещали в аппарат Сокслета и при температуре, близкой к температуре кипения растворителя (200 °С), проводили экстракцию. В качестве растворителя использовался N-метилпирролидон. Экстракция проводилась до изменения цвета растворителя. После этого экстракт отфильтровывался под вакуумом. Далее экстракт обрабатывался гексаном и толуолом. В гексане растворялись мальтены, а в толуоле асфальтены.

Для того чтобы определить состав мальтенов, использовался детекторный хроматограф HP 5890, в качестве сорбента использовался метилсиликон «PONA».

Условия хроматографического анализа: газ-носитель – гелий (1 мл/мин), температура в детекторе 290 °С, в инжекторе 250 °С, в термостатной печи, располагающейся в хроматографической колонке, начальная температура 25 °С, конечная температура 300 °С, скорость нагрева 5 °С/мин.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные результаты технического анализа образцов горючих сланцев приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, количество органического углерода среди исследуемых образцов возрастает в следующей последовательности:

Таблица 1. Технический анализ исследуемых сланцев.

Table 1. Technical analysis of the studied shales.

Показатели	Данные технического анализа		
	Большой Сияки	Джангичай	Малый Сияки
Органический углерод, мас. %	27,6	20,7	21,25
Плотность, кг /м ³	2223	2250	2241
Влажность, мас. %	2,72	2,84	2,76
Содержание летучих, мас. %	29,95	22,63	23,48
Зола, мас. %	74,64	71,54	71,3
Теплота сгорания, кДж/кг	10 014	9850	10 017

Таблица 2. Химический состав части сланцев.

Table 2. The chemical composition of shales.

Компоненты	Количество, мас. %		
	Большой Сияки	Джангичай	Малый Сияки
SiO ₂	35,89	36,940	36,200
Fe ₂ O ₃	17,62	17,340	17,580
CaO	21,88	22,950	22,200
MgO	1,10	0,680	1,300
K ₂ O	0,99	1,080	1,040
TiO ₂	1,41	0,880	1,430
MnO	1,20	0,450	0,970
CuO	0,39	0,310	0,520
ZnO	0,89	0,140	0,770
SO ₃	14,29	18,080	13,900
P ₂ O ₅	1,32	1,126	1,219
Co	0,04	0,018	0,031
MoO	2,98	0,004	2,840

Таблица 3. Результаты анализа газов.

Table 3. Results of gas analysis.

Продукты	Содержание, %		
	Большой Сияки	Джангичай	Малый Сияки
CO	0,25	0,23	0,22
CO ₂	2,11	1,81	2,29
CH ₄	1,92	1,46	2,03
C ₂ H ₄	1,81	1,32	1,74
C ₂ H ₆	1,25	1,14	1,33
C ₃ H ₆	1,26	1,05	1,17
C ₃ H ₈	0,91	0,59	0,67
C ₄ H ₈	1,52	1,46	1,70
C ₄ H ₁₀	2,65	1,83	2,47
H ₂ S	0,80	0,70	0,77

*Содержание приводится в массовых процентах, а состав газа – в объемных процентах.

*The content is given in wt %; gas composition – in v/v %.

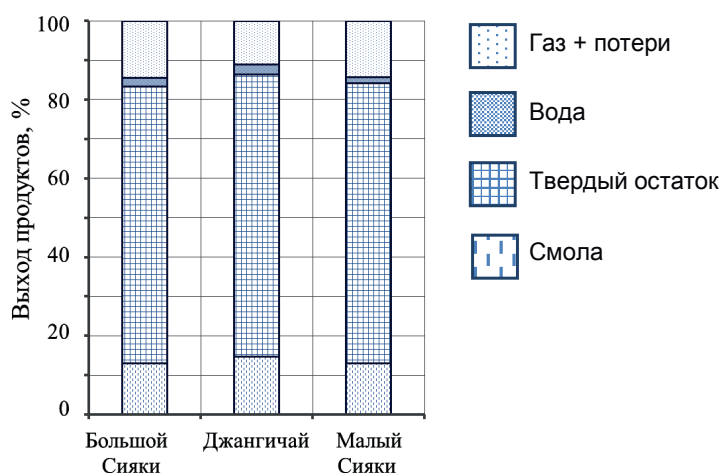


Рисунок 2. Распределение продуктов согласно результатам анализа Фишера.
Figure 2. Distribution of products according to Fisher analysis.

Таблица 4. Результаты элементного анализа исходных сланцев, смолы и твердого остатка.
Table 4. The results of elemental analysis of the initial shale, resin and solid residue.

Элементный анализ	Содержание, мас. %			
	C	H	N	S
Сланец				
Большой Сияки	29,25	3,02	0,96	1,61
Джангичай	21,93	2,56	0,92	3,24
Малый Сияки	22,51	2,60	0,92	1,59
Смола				
Большой Сияки	79,20	11,10	1,25	1,20
Джангичай	77,46	11,31	1,24	1,53
Малый Сияки	78,30	11,18	1,15	1,10
Твердый остаток				
Большой Сияки	17,10	1,20	0,87	1,10
Джангичай	17,76	1,01	0,86	1,48
Малый Сияки	17,21	1,08	0,88	1,02

Таблица 5. Состав фракций экстракта.
Table 5. The composition of the fractions of the extract.

Компоненты	Большой Сияки		Малый Сияки		Джангичай	
	мас. %	Молекулярная масса	мас. %	Молекулярная масса	мас. %	Молекулярная масса
Экстракт						
В том числе:						
масла	74,9	582	72,5	495	74,5	630
асфальтены	14,9		15,3		14,4	
деасфальтены	5,1		4,4		4,7	
Компоненты экстракта, масла	74,9	—	72,5	—	74,5	—
В том числе:						
алканы	23,7	—	23,1	—	23,8	—
ароматические углеводороды	7,5	390	6,9	385	7,3	390
полярные углеводороды	43,7	360	42,5	356	43,4	360

Таблица 6. Количество органического углерода (ОУ) и факторы А и С сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки.
Table 6. The amount of organic carbon (OC) and factors A and C of the shales of the Dzhangichai, Bolshoy and Malyi Siyaki deposits.

Месторождение	ОУ, мас. %	Фактор	
		A	C
Джангичай	20,7	0,72	0,61
Большой Сияки	27,6	0,71	0,62
Малый Сияки	21,25	0,70	0,60

Джангичай (20,7 мас. %) > Малый Сияки (21,25 мас. %) > Большой Сияки (27,6 мас. %).

Идентичная зависимость была отмечена и для показателей теплоты сгорания исследуемых образцов, что находится в полном соответствии с содержанием в них органического вещества (углерода).

Плотность, зольность и содержание летучих горючих сланцев также зависят от их состава. Среди исследуемых образцов горючих сланцев наибольшая плотность была отмечена для образца месторождения Джангичай, которая составляла 2250 кг/м³. Это значение связано с низким содержанием органического вещества в сланцах данного месторождения. Указанная взаимосвязь выражена рядом эмпирических формул [9].

При анализе золы горючего сланца был определен состав минеральной части сланца (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что в основном элементный состав исследуемых образцов сланцев представлен, мас. %: оксидами кремния (35,89–36,94 %), кальция (21,88–22,95 %), железа (17,34–17,62 %) и серы (13,9–18,08 %). Также в незначительном

количестве присутствуют оксиды магния (0,68–1,3 %), калия (0,99–1,08 %), титана (0,88–1,43 %), марганца (0,45–1,2 %), цинка (0,14–0,89 %), фосфора (1,126–1,32 %), кобальта (0,018–0,04 %) и молибдена (0,004–2,98 %).

Результаты анализа Фишера горючих сланцев Большой и Малого Сияки, а также Джангичай представлены на рис. 2, состав газа в табл. 3, а элементного анализа сланца, смолы и твердого остатка – в табл. 4. Обращает на себя внимание высокое содержание в исследуемых образцах твердого осадка, который является востребованным сырьем во многих областях, в том числе в производстве портландцемента, удобрений. Кроме этого, в образцах горючих сланцев, было установлено содержание до 12,9–14,8 % смолы, которая считается альтернативным источником природных углеводородов, заменителем нефти [10].

По данным элементного анализа [11], количество общего углерода в составе исследуемых образцов составило 29,25 % для сланца Большой Сияки; 21,93 % для Джангичайского сланца; 22,51 мас. % для сланца Малого Сияки, из которых 1,64 %, 1,23 %, 1,26 мас. % соответственно, как установлено, приходится на долю карбонатов и, очевидно, входит в состав минеральной составляющей. Органический углерод составляет 27,6 % для сланца Большой Сияки, 20,7 % для Джангичайского сланца и 21,25 мас. % для сланца Малого Сияки и вместе с водородом, азотом и органической серой образует основу керогена. Выход смолы при анализе Фишера составляет 13,02 %, 14,75 % и 12,89 мас. % соответственно. Смола в основном состоит из углерода и водорода в примерном соотношении 7 : 1 для всех образцов, некоторого количества азота и органической серы.

Очевидно, что часть органического углерода остается в твердом остатке, в том числе и вследствие реакций уплотнения. Твердый остаток беден водородом (отношение углерода к водороду составляет 17 : 1), некоторая часть которого расходуется на образование пирогенетической воды и газообразных углеводородов в результате декомпозиционных реакций. Химический состав газов отличается высоким содержанием метана и превалярованием алканов над алкенами.

Как известно, сведения о количестве и качестве органической части горючего сланца можно получить исходя из типа керогена (I – морской; II – смешанный; III – континентальный). Выход экстракта составил: для сланца Большой Сияки – 6,1 %, Малый Сияки – 5,9 %, Джангичай – 6,4 %. Основную часть всех трех экстрактов составляют масла. Результаты экстракции сланцев показаны в табл. 2 [8]. Основную часть растворенных в гексане экстрактов составляют полярные углеводороды. Исследования [8] показали, что в керогенах горючих сланцев углеводороды состоят из 20 атомов углерода и имеется 534 различных соединения, в том числе около 221 ароматических изопреноидов алканового ряда, включая трипентиноидные соединения с 80 алифатическими углеводородами. Среди определенных соединений фенолы составляют 6–7 %, нитрилы 5–6 %. Выход экстракта из Джангичайского сланца 6,6 %, из сланца Большой Сияки 8,5 %, из сланца Малый Сияки 7,1 %. Составы экстрактов из всех трех сланцев представлены в табл. 5.

Хроматографический анализ алкановой фракции из экстракта показал, что в основном присутствуют нормальные алканы, причем во всех трех экстрактах наибольшее количество приходится на фракции C_{15} – C_{28} [1, 8].

В работах [1, 8] также приведены данные ИК-спектроскопии сланцев до деминерализации и после. На основании измерения интенсивности полосы поглощения при 2930 см^{-1} , 2860 см^{-1} , 1710 см^{-1} , 1630 см^{-1} на спектре деминерализованного керогена были рассчитаны факторы А и С. Полосы поглощения при 2930 см^{-1} и 2860 см^{-1} принадлежат симметрическим и асимметрическим колебаниям CH_2 -группы, а полосы поглощения при 1710 см^{-1} и 1630 см^{-1} карбонил-карбок-сильным и $\text{C}=\text{C}$ -колебаниям ароматических колец соответственно [12].

Результаты оценки спектров, а также соответствующие показатели, полученные для горючих сланцев месторождений Большой и Малый Сияки, а также Джангичай приведены в табл. 6.

Для алифатических групп фактор А находится по формуле:

$$A = \frac{I_{2930} + I_{2860}}{I_{2930} + I_{2860} + I_{1630}}.$$

Для карбонил-карбок-сильных групп фактор С:

$$C_{\text{фактор}} = \frac{I_{1710}}{I_{1710} + I_{1630}}.$$

Как видно из данных табл. 6, факторы А и С внутри типов имеют близкие значения. Поэтому при термическом распаде распределение n-алканов имеет приблизительно одинаковую картину. Полученные численные значения и схожее распределение нормальных алканов позволяют сделать вывод о том, что химический состав исследуемых сланцев хорошо согласуется с керогенным типом II [13]. Так как использование высокосернистых сланцев в качестве энергетического топлива путем их прямого сжигания неэффективно, а получение бессернистых моторных топлив из сланцевых масел возможно только после достаточно дорогого процесса сероочистки, в качестве основного направления дальнейших исследований предлагается переработка горючих сланцев в комплексе с получением продуктов нефтехимического синтеза [14–17].

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований сланцев месторождений Джангичай, Большой и Малый Сияки был установлен их элементный, минеральный и компонентный состав. Установлено, что наибольшее количество органического углерода характерно для сланцев месторождения Большой Сияки. Было выявлено, что в основном минеральная часть исследуемых образцов сланцев представлена оксидами кремния (35,89–36,94 %), кальция (21,88–22,95 %), железа (17,34–17,62 %) и серы (13,9–18,08 %). Отмечена высокая ценность твердого остатка сланцев месторождений Большой и Малый Сияки, Джангичай как сырья для производства неорганических веществ, а также смолы – как сырья для нефтехимии.

Характер углеводородного состава исследуемых образцов сланцев позволил сделать вывод о том, что химический состав сланцев месторождений Большой и Малый Сияки, Джангичай хорошо согласуется с керогенным типом II.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гасанова С. М., Аджамов К. Ю., Юсифзаде А. А. Исследования в области использования горючих сланцев Азербайджана // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 2. С. 29–31.
2. Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П., Эйвазов Т. С. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый Стан, РАН, 2001. 192 с.
3. Добрянский А. Ф. Горючие сланцы СССР. М.: Гостоптехиздат, 197. 232 с.
4. Лapidус А. Л., Стрижакова Ю. А. Горючие сланцы – альтернативное сырье для химии // Вестник РАН. 2004. № 9. С. 823–829.
5. Горючие сланцы Азербайджана. Баку. Изд-во Института геологии АН Азербайджана, 1998. 124 с.
6. Эпик И. Л. О перспективах использования битуминозных песков // Горючие сланцы. 1984. Т. 1, № 1. С. 104–106.
7. Стрижакова Ю. А., Усова Т. В. Современные направления пиролиза горючих сланцев // Химия твердого топлива. 2009. № 4. С. 8–13.
8. Керимов Х. М., Гасанова С. М. Пиролиз и определение кинетических параметров разложения горючих сланцев // Геотехнологические проблемы нефти и газа: науч. труды. 2010. Т. VII. С. 326–332.
9. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. Под редакцией Погребнова Н.И., Тяжнова А. В., Шабарова Н. В. 1978. Т. 13. С. 87–89.
10. Лиштван И. И., Фалюшин П. Л., Крайко В. М., Ануфриева Е. В., Смолячкова Е. А. Состав и свойства горючих сланцев Туровского месторождения Беларуси // Химия твердого топлива. 2009. № 2. С. 3–6.
11. Ефимов В. М., Петухов Е. Ф., Дойлов С. К., Кундель Х. А. Некоторые особенности термической переработки кукурсита в промышленных условиях // Химия твердого топлива. 1981. № 1. С. 56–64.
12. ASTM D-3178-84. Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke, 1994.
13. Геология и геохимия нефти и газа / под ред. Б. А. Соколова. М.: Изд-во МГУ, 2004. 415 с.
14. Гасанова С. М., Аджамов К. Ю., Юсифзаде А. А. Использование продуктов, полученных из Джангичайского сланца Азербайджана // Изв. вузов Азербайджана. 2011. № 6. С. 18–21.
15. Pastarus J.-R., Sabanov S. A method for securing working mining block stability in Estonian oil shale mines // Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Engineering. 2005. Vol. 11(1). P. 59–68.
16. Krichko A. Hydrogenation of oil shale and Polymers // Oil Shale. 2000. Vol. 17, № 3. P. 271–285.
17. Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. Product of fuel shale pyrolysis // Coke and Chemistry. 2015. Vol. 58, № 4. P. 143–146. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15040079>

Статья принята в редакцию 22 апреля 2019 г.

Physico-chemical characteristics of oil shale deposits Dzhangichay, Bolshoy Siyaki and Maliy Siyaki (Republic of Azerbaijan)

Keykavus Yusifovich ADZHAMOV*,
Sakit Rauf ogly RASULOV**,
Elvira Anverovna GUSEINOVA***,
Sabina Muzayaddin GASANOVA****

Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Republic of Azerbaijan

Relevance. Oil shale is one of the richest sources of chemical raw materials, as it is a complex organic-mineral complex: a high content of volatile substances in them with a relatively low content of non-volatile combustible mass in the residue is the basis for obtaining not only energy, but synthetic liquid fuels as well. In addition to significant oil reserves, Azerbaijan also has rich deposits of oil shale located mainly in the eastern part of the republic, as well as at the foot of the Greater Caucasus. In total, there are about 60 deposits in Azerbaijan, which are especially common in the northwestern part of the Shemakhino-Gobustan synclinorium. Combustible shales of the middle koun of Gobustan are located in the Dzhangichay, Boyan-Ata and other areas. The Dzhangichay deposit is one of the largest ones. It is located 60 km west of Baku within the area of 8 km²; the shale-bearing stratum lies at the bottom of the koun and contains oil shale strata with a thickness of up to 5 m; the total area of oil shale stratum is 11.05 km². It should also be noted Bolshoy and Maliy Siyaki deposits; the total area of them is 22–25 km².

Purpose: to study the physico-chemical characteristics of oil shale deposits Dzhangichay, Bolshoy and Maliy Siyaki.

Research methodology. During the study of oil shale, their ash content (GOST 11022–95), humidity (GOST 11014–2001), elemental composition (ASTM D-3178), volatile content (GOST 6382–2001), and calorific value (GOST 147–2013) were determined, the content of the organic component and mineral components.

Results In the course of studies of the shales of the Dzhangichay, Bolshoy and Maliy Siyaki deposits, their elemental, mineral and component composition was determined. The greatest amount of organic carbon is characteristic of shales of the Bolshoy Siyaki deposit. It was found that mainly the chemical composition of the studied shale samples is represented by oxides of silicon (35.89–36.94%), calcium (21.88–22.95%), iron (17.34–17.62%) and sulfur (13.9–18.08%). The high value of the solid residue of the shale of the Bolshoy and Maliy Siyaki, Dzhangichay deposits as raw materials for the production of inorganic substances, as well as resins as raw materials for the petrochemical industry, is noted. The nature of the hydrocarbon composition of the studied shales allowed us to conclude that the chemical composition of the shales of the Dzhangichay, Bolshoy and Maliy Siyaki deposits corresponds to kerogen type II.

Conclusions. Taking into account the nature of the shales in the Bolshoy and Maliy Siyaki, Dzhangichay deposits, their use as energy fuel by direct combustion will be ineffective, and the production of sulfur-free motor fuels from shale oils is possible only after a rather expensive desulfurization process. Therefore, the processing of oil shale in combination with the production of petrochemical synthesis products is proposed as the main direction of further research.

Keywords: oil shale, deposits Dzhangichay, Bolshoy and Maliy Siyaki, resin, solid residue, kerogen.

REFERENCES

- Gasanova S. M., Adjamov K. Yu., Yusifzade A. A. 2013, Research in the field of the use of oil shale in Azerbaijan. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil Processing and Petrochemistry], no. 2, pp. 29–31. (In Russ.)
- Blokhin A. I., Zaretskiy M. I., Stel'makh G. P., Eyvazov T. S. 2001, *Novyye tekhnologii pererabotki vysokosernistykh slantsev* [New technologies for processing high-sulfur shales], 192 p.
- Dobryanskiy A. F. 1990, *Goryuchiye slantsy* [Oil shales], 232 p.
- Lapidus A. L., Strizhakova Yu. A. 2004, Oil shale is an alternative raw material for chemistry. *Vestnik RAN* [Herald of the Russian Academy of Sciences], no. 9, pp. 823–829. (In Russ.)
- 1998, *Goryuchiye slantsy Azerbaydzhana* [Oil shales of Azerbaijan]. Baku, 124 p.
- Epik I. L. 1984, *O perspektivakh ispol'zovaniya i bituminoznykh peskov* [On the prospects of use of oil-bearing sand]. *Oil shales*, vol. 1, no. 1, pp. 104–106.
- Strizhakova Yu. A., Usova T. V. 2009, Modern trends in the pyrolysis of oil shales. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], no. 4, pp. 8–13. (In Russ.)
- Kerimov KH. M., Gasanova S. M. *Piroliz i opredeleniye kineticheskikh parametrov razlozheniya goryuchikh slantsev* [Pyrolysis and determination of the kinetic parameters of the decomposition of oil shale]. *Geotechnological problems of oil and gas: scientific works*, vol. VII, pp. 326–332.
- 1978, *Geologiya mestorozhdeniy uglya i goryuchikh slantsev SSSR* [Geology of coal deposits and oil shale of the USSR], vol. 13, pp. 87–89.
- Lishtvan I. I., Falyushin P. L., Kraiko V. M., Anufrieva E. V., Smolyachkova E. A. 2009, Composition and properties of oil shale of the Turovsky deposit in Belarus. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], no. 2, pp. 3–6. (In Russ.)
- Efimov V. M., Petukhov E. F., Doylov S. K., Kundel H. A. 1981, Some features of the thermal processing of kukersite in industrial conditions. *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], no. 1, pp. 56–64. (In Russ.)
- 1994, ASTM D-3178-84. Test Method for Carbon and Hydrogen in the Analysis Sample of Coal and Coke.
- 2004, *Geologiya i geokhimiya nefti i gaza* [Geology and geochemistry of oil and gas], ed. by B. A. Sokolov. Moscow, 415 p.
- Gasanova S. M., Adjamov K. Yu., Yusif-zade A. A. 2011, Use of products obtained from the Dzhangichay shale of Azerbaijan. *Izvestiya vysshikh tekhnicheskikh uchebnykh zavedeniy Azerbaydzhana* [Transactions of Azerbaijan Institutes of Technology], no. 6, pp. 18–21.
- Pastarus J.-R., Sabanov S. 2005, A method for securing working mining block stability in Estonian oil shale mines. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences. Engineering, vol. 11(1), pp. 59–68.
- Krichko A. 2000, Hydrogenation of oil shale and Polymers. *Oil Shale*, vol. 17, no. 3, pp. 271–285.
- Nazarenko M. Yu., Kondrasheva N. K., Saltykova S. N. 2015, Product of fuel shale pyrolysis. *Coke and Chemistry*, vol. 58, no. 4, pp. 143–146. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15040079>

The article was received on April 22, 2019

* adjamovkeykavus@gmail.com

** rasulovsakit@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-1548-3143>

*** elvira_huseynova@mail.ru

 <https://orcid.org/0000-0003-0297-1516>

**** sabuna75@mail.ru