

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ
НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА
МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Мурадова П.А.¹, Литвишков Ю.Н.¹, Аббасов О.Р.²

¹Министерство науки и образования Республики Азербайджан,
Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева
AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 113: muradovaperi@rambler.ru

²Министерство науки и образования Республики Азербайджан,
Институт геологии и геофизики AZ1143, Баку, просп. Г. Джавида, 119

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF OIL SHALES OF SOME DEPOSITS IN EASTERN AZERBAIJAN
BY THE METHOD OF MICROWAVE IMPACT

Muradova P.A.¹, Litvishkov Yu.N.¹, Abbasov O.R.²

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after M.F. Nagiyev, Ministry of Science and Education of Azerbaijan
AZ1143, Baku, H. Javid Ave., 113: muradovaperi@rambler.ru

²Institute of Geology and Geophysics, Ministry of Science and Education of Azerbaijan
AZ1073, Baku, H. Javid Ave., 119

Keywords: Oil shale,
thermolysis, microwave
radiation, microwave
penetration depth,
chromatographic analysis

Summary. East Azerbaijan contains huge oil shale reserves, which according to available data amount to several billion tons. Among the deposits with large predicted resources, Guba, Jangichay and Diyally are of particular importance. Despite its widespread use worldwide, especially for producing oil and gas hydrocarbons and thermal power, oil shale, found in more than 100 areas in East Azerbaijan, is still not used. The prospect of obtaining the listed products from oil shale requires the study of their thermal properties, including the patterns associated with the decomposition of kerogen in various temperature ranges. An attempt to thermolysis shale samples from some deposits of East Azerbaijan using microwave irradiation was made in this study. A high absorption rate and penetration depth of ultra-high-frequency electromagnetic radiation into the mass of the studied samples were established, which made it possible to predict a high degree of extraction of organic high-molecular and gaseous components in a shorter exposure time compared to traditional heating. The group composition of high-molecular organic products and gaseous compounds was studied using liquid-adsorption column chromatography in combination with gas chromatographic analysis of thermally desorbed components. The characteristics of the group composition of the organic part of the samples of oil shale from the studied deposits are presented, distributed by fractions as saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA).

© 2024 Earth Science Division, Azerbaijan National Academy of Sciences. All rights reserved.

Введение

Из-за значительной истощенности сырьевых запасов нефти и природного газа в настоящее время внимание уделяется разработке альтернативных источников углеводородов, в частности, горючих сланцев, которые как по значительному объему и распространению месторождений, так и по относительно высокому содержанию органической составляющей следует рассматривать в качестве перспективных источников для получения углеводородного сырья (Зеленин, Озеров, 1983; Стрижакова, 2008; Стрижакова, Усова,

2006; Стрижакова и др., 2006; Лapidус и др., 2017; Рудин, Серебрянников, 1988). Кроме того, уникальный состав органического вещества горючих сланцев позволяет использовать их не только в качестве энергоносителей, но и как источник ценных химических продуктов (Aliyev et al., 2018; Aliyev et al., 2022).

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, запасов горючих сланцев в мире существенно больше, чем запасов нефти и природного газа (Череповский, 1988).

Таблица 1

Мировые ресурсы природных энергоносителей

Доказанные мировые ресурсы	
Углеводороды	Мировые ресурсы, млрд. т
Каменный уголь	1035
Горючие сланцы	825
Нефть	240
Природный газ	194

В Азербайджане сосредоточены огромные запасы горючего сланца, которые по имеющимся данным составляют около нескольких миллиардов тонн (Aliyev and Abbasov, 2020). Среди более 100 определенных на данный момент проявлений (выходов) горючих сланцев по прогнозным ресурсам наблюдаются также таковые, как Губинское, Джангичайское и Дияллинское, которые высоко оцениваются и классифицируются как месторождения (Aliyev and Abbasov, 2019; Алиев и др., 2000; Abbasov et al., 2025).

Исследование природы горючих сланцев, извлекаемых из 16 месторождений Азербайджана, и сопоставление их с характеристиками сланцев 15 месторождений стран ближнего и дальнего зарубежья позволяет отнести первые к категории наилучших среди низкокалорийных горючих сланцев (Алиев и др., 2002).

Так, сланцы месторождений Азербайджана выгодно отличаются по ряду качественных и количественных параметров, в частности, содержанием органического вещества (5-32%), серы (0,3-1,2%), зольностью (65-84%) и теплотой сгорания (3-14 МДж/кг), что намного превосходит аналогичные свойства низкокалорийных горючих сланцев месторождений Германии, КНР, Румынии и др. (Алиев, Белов, 2003; Aho et al., 2013; Aliyev and Abbasov, 2020).

В настоящее время основным способом извлечения органических продуктов из нефтегазоносных сланцев является их термическая обработка с использованием традиционных источников нагрева, в том числе различных теплоносителей, электронагрева и т.д. (Стрижакова, Усова, 2008; Стрижакова и др., 2010; Лапидус и др., 2018; Лапидус и др., 2020). Существенным недостатком данных способов является большая протяженность во времени (низкая скорость) термической обработки сланцев до полного извлечения органической массы, занимающая несколько часов, вследствие чего происходят нежелательные процессы коксования, влияющие на выход извлекаемой жидкой части углеводородов и образование оксидов углерода на завершающей стадии нагрева.

В последние годы в лабораторной и производственной практике все более широкое применение находят нетрадиционные способы энергетического воздействия физических полей на технологические среды, основанные, например, на использовании микроволнового электромагнитного излучения (Литвишков и др., 2015; 2019; Muradova et al., 2018). В связи с тем, что скорость и способ нагрева сланцев являются важнейшими факторами, влияющими на выход и свойства извлекаемых органических продуктов, в данной работе предпринята попытка термолитиза горючих сланцев из некоторых месторождений Азербайджана, в частности, Губинского в Губинском, Джангичайского в Гобустанском и Дияллинского в Исмаиллинском районах при воздействии высокоскоростного источника сверхвысокочастотного (СВЧ) микроволнового излучения.

Экспериментальная часть

Исследования воздействия микроволнового излучения на образцы сланцев проводились на установке, сконструированной на базе лабораторной микроволновой печи марки «Sanyo EM-G5593V (Panasonic)» с объемом резонатора 23 л. Выходная мощность магнетрона варьировалась в диапазоне 200-800 Вт при рабочей частоте 2450 МГц. Контроль температуры образцов в резонаторе печи осуществлялся дистанционным инфракрасным пирометром марки «СЕМ DT-8858» со шкалой измерения температуры (50-1300°C).

Экспозиция измельченных до фракции 1-5 мм образцов осуществлялась в размещенном в резонаторе печи прозрачном для микроволнового излучения кварцевом реакционном сосуде емкостью 100 мл, снабженном входной и газоотводной линией.

Для предотвращения окислительного превращения термически десорбированных органических продуктов в воздушной атмосфере микроволновый нагрев образцов проводился в редуцированном потоке азота, подаваемого со скоростью 100-150 мл/мин.

Установка оснащена системой конденсации и улавливания жидких продуктов термолитиза. Газообразные продукты улавливались в змеевиковой ловушке, охлаждаемой в сосуде Дьюара, заполненном твердым диоксидом углерода.

Во избежание неожиданного перегрева образцов в резонаторе печи устанавливалась шунтирующая емкость с циркулирующей дистиллированной водой.

Разделение жидкой части десорбированных углеводородов на компоненты осуществлялось методом жидкостно-адсорбционной хроматографии (saturates, aromatics, resins and asphaltenes) с использованием колонки с силикагелем марки

«КСК». Сложная углеводородная смесь разделялась при этом на четыре аналитические группы соединений: насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены (ASTM).

Качественно-количественный анализ газообразной составляющей десорбированных соединений проводился на хроматографе марки «ЛХМ-8 МД» (колонка $l=3,6$ м, $d_{\text{вн}}=3$ мм, заполненная фазой «Porapak QS»), при программированном нагреве термостата в диапазоне температур $30\div 65^{\circ}\text{C}$ со скоростью подъема температуры $3\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Обсуждение результатов

Как известно, эффективность воздействия СВЧ излучения на неоднородные по своему составу технологические среды, к которым, в частности, относятся горючие сланцы, в значительной степени определяется их термотрансформационными свойствами, т.е. уровнем поглощения энергии генерируемого электромагнитного поля (ΔP_x) и трансформации ее в теплоту (Валитов и др., 1984; Бердонос и др., 2000; Бурлуцкий, Калеева, 2011). При этом независимо от параметров электромагнитного излучения, результатом измерения будет среднее значение потери его мощности:

$$\Delta P_x = \frac{c \cdot m \cdot \Delta T}{0.24 \tau} \text{ (Дж/с)} \quad (1)$$

где: 0.24 – тепловой эквивалент работы, m – масса исследуемого образца, (г); c – удельная теплоемкость образца (кДж/кг·К); ΔT – измеряемое приращение температуры образца (К); τ – время экспозиции в микроволновой печи (с).

При оценке эффективности воздействия микроволнового излучения немаловажное значение имеет глубина его проникновения в объем образцов. Эмпирическое определение глубины проникновения электромагнитной волны в состав образцов заключается в выявлении такой толщины слоя среды δ_E , при которой обеспечивается практически полное поглощение воздействующей энергии СВЧ излучения (Еремин, Сюняев, 2016; Pavlenok et al., 2010; Даминев и др., 2002; Abramovitch et al., 1991; Бикбулатов и др., 2002):

$$\delta_E \approx \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2\epsilon'(\sqrt{1+tg^2\delta}-1)}} \quad (2)$$

Здесь: δ_E – расстояние, на котором амплитуда вектора напряженности электрического поля E_0 уменьшается в e раз ($e \approx 2,7$ – основание натурального логарифма), ϵ' – действительная часть относительной диэлектрической проницаемости материала катализатора, $tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, λ – длина СВЧ волны.

На рис. 1 представлена гистограмма, иллюстрирующая зависимость потери мощности микроволнового излучения образцами горючего сланца, взятыми из залежей Губинского, Джангичайского, и Дияллинского месторождений. Видно, что диэлектрические потери излучения для образцов всех месторождений имеют достаточно высокий уровень, что способствует достижению температурного режима их микроволнового термолиза.

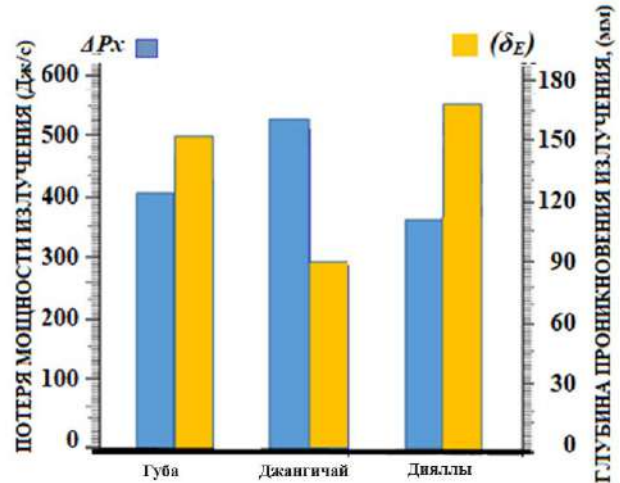


Рис. 1. Потери мощности СВЧ-излучения при микроволновом воздействии на образцы горючих сланцев, отобранных из месторождений Губа, Джангичай и Дияллы, и глубина проникновения излучения в их шихту. Условия экспозиции образцов: количество загрузки – 50 г.; мощность магнетрона – 600 Вт; рабочая частота – 2450 МГц; время экспозиции – 10 мин.; скорость потока N_2 – 120 мл/мин.

Установлено, также, что величина глубины проникновения излучения в объем образцов превышает линейные размеры шихты, размещенной в резонаторе микроволновой печи, что обеспечивает отсутствие радиального градиента температуры при трансформации СВЧ излучения в теплоту.

Исследование динамики возрастания температуры образцов (рис. 2), при варьировании мощности излучения и времени экспозиции в резонаторе печи, позволило выявить различие скорости их нагрева, что, вероятно, связано с различием диэлектрических потерь в минеральной, неорганической составляющей сланцев, состав которой определяется собственно месторождением и доминирует над органическим веществом – керогеном. Так, для достижения температуры сланцевой шихты, необходимой для полной десорбции органической составляющей ($400\text{-}600^{\circ}\text{C}$), в случае Дияллинского месторождения необходимо воздействие излучения мощностью 800 Вт и время экспозиции ~20 минут, в то время как для микроволнового термолиза сланцев Джангичайского и Губинского место-

рождений необходим подъем мощности излучения до ~600 Вт.

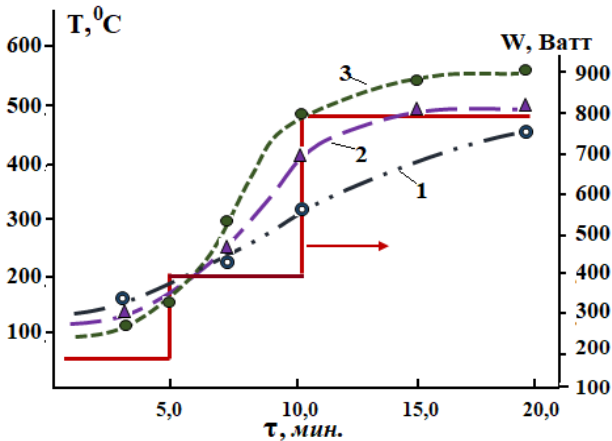


Рис. 2. Динамика возрастания температуры образцов горючих сланцев Дияллинского (1), Губинского (2) и Джангичайского (3) месторождений при варьировании мощности микроволнового излучения и времени экспозиции в резонаторе печи. Условия экспозиции образцов: количество загрузки – 50 г; рабочая частота – 2450 МГц; скорость потока N₂ – 120мл/мин.

После завершения экспозиции в резонаторе печи наблюдается относительно большое различие в потере веса исследуемых образцов. Максимальная потеря веса за счет десорбции углеводородных компонентов происходит после микроволновой обработки образцов, взятых из месторождения Джангичай. Следует также отметить, что образцы сланцев этого месторождения характеризуются наибольшим соотношением десорбированной жидкой фазы к газообразной.

Учитывая данное обстоятельство, с практической точки зрения представляло целесообразным проведение дальнейших экспериментов по микроволновому термолизу с образцами Джангичайского месторождения. Так, было установлено, что потеря веса при десорбции связанных с органической частью сланца углеводородных компонентов происходит стадийно (рис. 3). При этом наблюдаются три основные температурные области потери веса образцов.

В первой области воздействия излучения в течение 5 минут экспозиции (при температуре ~200°C) с образованием воды происходит десорбция первичных газообразных компонентов, таких как C₁-C₄, CO и CO₂ (небольшое количество H₂S не исключается).

Продолжение экспозиции образцов в течение последующих 5 минут приводит к повышению температуры до ~400°C, и при этом наблюдается конденсация тяжелой составляющей углеводородных компонентов в ловушке. Для исследованного образца термическое битумообразо-

вание происходит при температуре около 400°C. Это очень хорошо коррелируется с критической температурой образования битума в мировых сланцах (340-360°C, Abbasov, 2023), включая эстонские (380°C, Shi et al., 2017). На завершающей стадии микроволнового воздействия на образцы происходит повышение их температуры до 600°C и выше. Эту стадию можно рассматривать как образование сланцевой нефти и газа вместе с коксом за счет распада более прочных связей C–C. Более подробно, после разложения органической части, содержащей относительно слабые связи C–N, C–S и C–O при температурах до 400°C, разложение органических компонентов с прочными связями C–C происходит при более высоких температурах в соответствии с требованием высокой энергии активации. По нашему мнению, сланцы Джангичай обладают более высоким потенциалом нефтегенерации, чем углеводородные газы. Что касается коксообразования, то этот процесс происходит за счет обильного выделения ароматического углерода при 500-600°C. Это объясняется тем, что алифатические соединения в органической части сланцев могут сохраняться при температуре около 500°C (Abbasov, 2023). В диапазонах выше этой температуры различные процессы, такие как поликонденсация ароматических углеводородов, ароматизация циклоалканов и реакция монооксида углерода с водой, могут отрицательно влиять на концентрацию водорода.

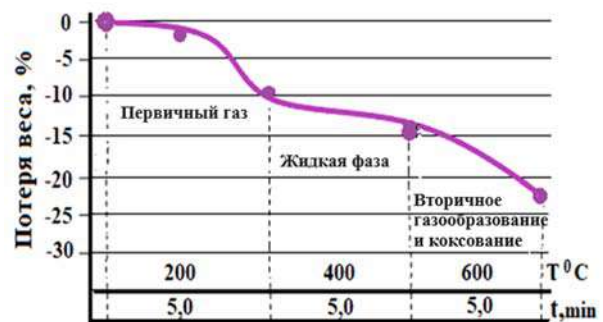


Рис. 3. Динамика потери веса образца горючего сланца месторождения Джангичай в результате десорбции газообразных и жидких органических компонентов. Условия: мощность магнетрона – 600 Вт, масса образца фракции 3-5 мм – 50 г

В таблице 2 приводятся результаты SARA-анализа группового состава десорбированных органических продуктов из образцов сланцев, в процентах от их массы.

Видно, что образцы сланцев всех трех месторождений характеризуются достаточно высоким соотношением органической составляющей (20-23%) к общей массе образцов.

При этом максимальное количество извлеченных при микроволновом термоллизе насыщенных углеводородов содержится в образцах горючих сланцев Губинского месторождения, в то время как образцы Джангичайского месторождения характеризуются относительно высоким общим содержанием органических соединений, а также содержанием ароматических и смолообразных продуктов.

В таблице 3 приведены результаты газохроматографического анализа газообразной части, десорбируемой в начальной стадии микроволнового воздействия на образцы горючих сланцев.

Видно, что в сравнении с образцами горючих сланцев Дияллинского и Губинского месторожде-

ний, образцы месторождения Джангичай характеризуются минимальным содержанием сероводорода и относительно высоким содержанием водорода.

Заключение

Таким образом, на основе совокупности представленных данных можно сделать вывод, что богатые органической частью сланцы некоторых изученных месторождений Восточного Азербайджана указывают на высокие перспективы получения углеводородов нефти и газа, а метод микроволновой термообработки, применяемый в этом исследовании, является эффективным, альтернативным методом исследования помимо горючих сланцев и других органических пород.

Таблица 2

Содержание в образцах сланцев органических продуктов, десорбированных при воздействии микроволнового излучения мощностью 600-800 Вт, при частоте магнетрона 2.45 ГГц. Количество использованных образцов – 50 г.

Образец сланца месторождения	Содержание органических продуктов, % (масс)			
	Насыщенные углеводороды	Ароматика	Смолы	Асфальтены
Губа	3.2	5.2	8.7	3.5
Джангичай	2.7	8.5	8.8	3.1
Дияллы	2.2	6.5	8.6	3.2

Таблица 3

Содержание в образцах сланцев газообразных продуктов, десорбированных при воздействии микроволнового излучения мощностью 600-800 Вт, при частоте магнетрона 2.45 ГГц. Количество использованных образцов – 50 г.

Образец сланца месторождения	Содержание газообразных продуктов, % (масс)				
	Монооксид углерода (CO)	Диоксид углерода (CO ₂)	Сероводород (H ₂ S)	Метан (CH ₄)	Водород (H ₂)
Губа	0.6	0.8	1.3	2.5	1.5
Джангичай	0.5	0.4	0.7	3.1	2.3
Дияллы	0.8	1.6	1.8	2.2	1.7

ЛИТЕРАТУРА

- Алиев Ад.А., Белов И.С., Алиев Г.М.А. Горючие сланцы миоцена Азербайджана. Азерб.Нефт.Хозяйство, No. 5, 2000, с. 7-11.
- Алиев Ад.А., Белов И.С., Ибадзаде А.Д. Горючие сланцы Азербайджана (геология, геохимия и использование). Труды ИГ НАНА, No. 30, 2002, с.5-24.
- Алиев Ад.А., Белов И.С. Горючие сланцы. В кн.: Геология Азербайджана, Том VI – Полезные ископаемые, Nafta-Press. Баку, 2003, с. 518-531.
- Бердонос С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике. Химическая технология, No. 3, 2000, с. 2-8.
- Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Кузеев И.Р. и др. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения. Башкирский химический журнал, Том 9, No. 1, 2002, с.57-62.

REFERENCES

- Abbasov O.R., Baloglanov E.E., Yolchuyeva U.J., Khuduzade A.I., Akhundov R.V. Factors controlling the formation and oil generating potential of the middle Eocene organic-rich shales of eastern Azerbaijan. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Vol. 77, No. 1, 2025, A020724, <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2025v77n1a020724>.
- Abbasov O.R. Oil shale of Azerbaijan: Formation condition, distribution patterns, geochemical characteristics and assessment of prognostic resources. Doctor of Science Dissertation (Earth Sciences), Baku, Azerbaijan, 2023, 351 p. (in Azerbaijani).
- Abramovitch R., Abramovitch D., Iyanar K., Tamareselvy K. Application of microwave energy to organic synthesis: improved technology. Tetrahedron Letters, Vol. 32, No. 39, 1991, pp. 5251-5254, [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)92356-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92356-6).
- Aho G.D. All oil shales are not the same. International Oil Shale Symposium. Tallinn, 2013, 20 p.

- Бурлуцкий Д.С., Калеева Ж.Г. Изменение физических свойств материалов в результате экспериментального воздействия шарового электрического разряда, полученного с помощью сверхвысокочастотного излучения. *Современные наукоемкие технологии*, No. 5, 2011, с. 22-32.
- Валитов Р.А., Дюбко С.Ф., Макаренко Б.И., Кузьмичев В.М., Мериакри В.В. Измерения на миллиметровых и субмиллиметровых волнах. Радио и связь. Москва, 1984, 296 с.
- Еремин М.В., Сюняев Д.А. Температурная зависимость глубины проникновения магнитного поля при наличии дисперсии у параметров порядка сверхпроводимости и волн зарядовых плотностей. *Письма в ЖЭТФ*, Том 103, Вып. 3, 2016, с. 209-213.
- Зеленин Н.И., Озеров И.М. Справочник по горючим сланцам. Недра. Ленинград, 1983, 248 с.
- Лapidус А.Л., Шпирт М.Я., Малиновская Ю.А., Мовсумзаде Э.М., Худяков Д.С. Горючие сланцы – перспективное сырье для переработки твердых горючих ископаемых. *Химия твердого топлива*, No. 6, 2017, с. 15-21.
- Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С. Переработка горючих сланцев Волжского бассейна. *Химия твердого топлива*, No. 2, 2018, с. 6-13.
- Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С., Жагфаров Ф.Г. Исследование пека и кокса, полученных из смолы полукоксования высокосернистых горючих сланцев Волжского бассейна. *Химия твердого топлива*, No. 1, 2020, с. 26-29.
- Литвишков Ю.Н., Гасанкулиева Н.М., Зульфугарова С.М., Мурадова П.А., Шакунова Н.В., Кашкай А.М., Марданова Н.М. Исследование характеристических параметров СВЧ-поглощающих носителей активной массы катализаторов для реакций, стимулируемых микроволновым излучением. *Нефтепереработка и нефтехимия, Научно-технические достижения и передовой опыт*, No. 4, 2015, с. 33-37.
- Литвишков Ю.Н., Мурадова П.А., Третьяков В.Ф. Микроволновый синтез Ni-Co-Cr/Al₂O₃/Al-катализаторов с наноструктурированным активным компонентом и их активность в реакции деалкилирования толуола с водяным паром. *Наногетерогенный катализ*, Том 4, No. 1, 2019, с. 64-69.
- Рудин М.Г., Серебрянников Н.Д. Справочник сланцепереработчика. Химия. Ленинград, 1988, 256 с.
- Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. Недра. Москва, 2008, 192 с.
- Стрижакова Ю.А., Усова Т.В., Третьяков В.Ф. Горючие сланцы – потенциальный источник сырья для топливно-энергетической и химической промышленности. *Вестник МИТХТ*, No. 4, 2006, с. 76-85.
- Стрижакова Ю.А., Усова Т.В. Процессы переработки горючих сланцев. История развития. Технологии. Недра. Москва, 2008, 120 с.
- Усова Т.В., Козлов А.М., Лapidус А.Л., Мовсумзаде Э.М., Стрижакова Ю.А. Каталитическая конверсия Кашпирских горючих сланцев. *Нефтепереработка и нефтехимия*, No. 8, 2010, с. 3-8.
- Череповский В. Ф. Месторождения горючих сланцев мира. Наука. Москва, 1988, 263 с.
- Abbasov O.R. Azərbaycanın yanar şistləri: əmələgəlmə şəraiti, yayılma qanunauyğunluqları, geokimyəvi xüsusiyyətləri və proqnoz resurslarının qiymətləndirilməsi. *Elmlər doktorluğu dissertasiyası (Yer elmləri)*, Bakı, Azərbaycan, 2023, 351 s.
- Abbasov O.R., Baloglanov E.E., Yolchuyeva U.J., Khuduzade A.I., Akhundov R.V. Factors controlling the formation and oil generating potential of the middle Eocene organic-rich shales of eastern Azerbaijan. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 77, No. 1, 2025, A020724, <http://dx.doi.org/10.18268/BSGM2025v77n1a020724>.
- Aliyev A.A. and Abbasov O.R. Distribution patterns, organic geochemistry and mineralogy of oil shales in Azerbaijan. *Gornyi Zhurnal*, No 8, 2020, pp. 13-18, <https://doi.org/10.17580/gzh.2020.08.02>.
- Aliyev A.A. and Abbasov O.R. Mineralogical and geochemical proxies for the Middle Eocene oil shales from the foothills of the Greater Caucasus, Azerbaijan: Implications for depositional environments and paleoclimate. *Mineralia Slovaca*, Vol. 51, No. 2, 2019, pp. 157-174.
- Aliyev A.A., Abbasov O.R., Aghayev A.M., Khuduzade A.I., Hasanov E.H. Mineralogy, geochemistry and paleoweathering characteristics of Paleogene-Miocene oil shales in Azerbaijan. *SOCAR Proceedings*, No. 1, 2022, pp. 24-36, <https://doi.org/10.5510/ogp20220100625>.
- Aliyev A.A., Abbasov O.R., Ibadzade A.J., Mammadova A.N. Genesis and organic geochemical characteristics of oil shale in Eastern Azerbaijan. *SOCAR Proceedings*, No. 3, 2018, pp. 4-15, <https://doi.org/10.5510/OGP20180300356>.
- Aliyev Ad.A., Belov I.S., Aliyev H.M.A. Miocene oil shales of Azerbaijan. *Azerbaijan Oil Industry Journal*, No. 5, 2000, pp. 7-11 (in Russian).
- Aliyev Ad.A., Belov I.S., Ibadzade A.J. Oil shale of Azerbaijan (geology, geochemistry and use). *Proceedings of Geology Institute Nat., Acad.of Sciences of Azerbaijan*, No. 30, 2002, pp. 5-24 (in Russian).
- Aliyev Ad.A., Belov I.S. Oil shale. In.: *Geology of Azerbaijan. Vol. VI. Mineral resources*. Nafta-Press. Baku, 2003, pp. 518-531 (in Russian).
- ASTM D 4124 – 09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. ASTM International. West Conshohocken. Pennsylvania, 2009, 8 p.
- Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. Microwave radiation in chemical practice. *Chemical technology*, No. 3, 2000, pp. 2-8 (in Russian).
- Bikbulatov I.Kh., Daminev R.R., Kuzeev I.R. et al. Reactor for endothermic processes under the action of microwave radiation. *Bashkir Chemical Journal*, Vol. 9, No. 1, 2002, p. 57-62.
- Burlutskiy D.S., Kaleeva Zh.G. Changes in the physical properties of materials as a result of experimental exposure to a ball electric discharge obtained using microwave radiation. *Modern science-intensive technologies*, No. 5, 2011, pp. 22-32 (in Russian).
- Cherepovsky V. F. Oil shale deposits of the world. Nauka. Moscow, 1988, 263 pp. (in Russian).
- Daminev R.R., Bakhonin A.V., Kuzeev I.R., Bikbulatov I.Kh., Rakhmankulov D.L., Shulaev N.S., Bakhonina E.I. Reactor for carrying out endothermic processes under the influence of microwave radiation. *Bashkir chemical journal*, Vol. 9, No.1, 2002, p. 57-62 (in Russian).
- Eremín M.V., Sunyaev D.A. Temperature dependence of the magnetic field penetration depth in the presence of dispersion in the order parameters of superconductivity and charge density waves. *Letters to JETP (Journal of Experimental and Theoretical Physics)*, Vol. 103, No. 3, 2016, pp. 209-213 (in Russian).
- Shi J., Ma Y. et al. Characteristics of Estonian oil shale kerogen and its pyrolysates with thermal bitumen as a pyrolytic intermediate. *Energy and Fuels*, Vol. 31, No. 5, 2017, pp. 4808-4816, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00054>.
- Lapidus A.L., Shpirt M.Ya., Malinovskaya Yu.A., Mовсумзаде Э.М., Khudyakov D.S. Oil shale – a promising raw material for processing solid fossil fuels. *Chemistry of solid fuel*, No. 6, 2017, pp. 15-21 (in Russian).
- Lapidus A.L., Beilina N.Yu., Khudyakov D.S. Processing of oil shale of the Volga basin. *Chemistry of solid fuel*, No. 2, 2018, pp. 6-13 (in Russian).
- Lapidus A.L., Beilina N.Yu., Khudyakov D.S., Zhagfarov F.G. Study of pitch and coke obtained from the resin of semi-coking of high-sulfur oil shales of the Volga basin. *Chemistry of Solid Fuel*, No. 1, 2020, pp. 26-29 (in Russian).

- Abramovitch R., Abramovitch D., Iyanar K., Tamareselvy K. Application of microwave energy to organic synthesis: improved technology. *Tetrahedron Letters*, Vol. 32, No. 39, 1991, pp. 5251-5254, [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)92356-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92356-6).
- Aho G.D. All oil shales are not the same. *International Oil Shale Symposium*. Tallinn, 2013, 20 p.
- Aliyev A.A. and Abbasov O.R. Distribution patterns, organic geochemistry and mineralogy of oil shales in Azerbaijan. *Gornyi Zhurnal*, No. 8, 2020, pp. 13-18, <https://doi.org/10.17580/gzh.2020.08.02>.
- Aliyev A.A. and Abbasov O.R. Mineralogical and geochemical proxies for the Middle Eocene oil shales from the foothills of the Greater Caucasus, Azerbaijan: Implications for depositional environments and paleoclimate. *Mineralia Slovaca*, Vol. 51, No. 2, 2019, pp. 157-174.
- Aliyev A.A., Abbasov O.R., Aghayev A.M., Khuduzade A.I., Hasanov E.H. Mineralogy, geochemistry and paleoweathering characteristics of Paleogene-Miocene oil shales in Azerbaijan. *SOCAR Proceedings*, No. 1, 2022, pp. 24-36, DOI: 10.5510/OGP20220100625
- Aliyev A.A., Abbasov O.R., Ibadzade A.J., Mammadova A.N. Genesis and organic geochemical characteristics of oil shale in Eastern Azerbaijan. *SOCAR Proceedings*, No. 3, 2018, pp. 4-15, <https://doi.org/10.5510/OGP20180300356>.
- ASTM D 4124 – 09. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. *ASTM International*. West Conshohocken. Pennsylvania, 2009, 8 p.
- Muradova P.A., Zulfugarova S.M., Graser E., Strekov A.S., Litvishkov Y.N. Microwaves induced thermolysis of petroleum under contact with heterogenous catalysts. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 90, No. 3, 2018, pp. 393-397, <https://doi.org/10.1002/cite.201700010>.
- Shi J., Ma Y. et al. Characteristics of Estonian oil shale kerogen and its pyrolysates with thermal bitumen as a pyrolytic intermediate. *Energy and Fuels*, Vol. 31, No. 5, 2017, pp. 4808-4816, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00054>.
- Pavlenok A.V., Boiko A.A., Poddenezhny E.N. Synthesis of nano-structured powders ZnO using microwave energy. In: *Abstracts book of International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko: Modern problems of surface chemistry and physics*, Kyiv, 18-21 May 2010, pp. 222-223.
- Litvishkov Yu.N., Gasangulieva N.M., Zulfugarov S.M., Muradova P.A., Shakunova N.V., Kashkai A.M., Mardanova N.M. Study of characteristic parameters of microwave-absorbing carriers of active mass of catalysts for reactions stimulated by microwave radiation. *Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and advanced experience*, No. 4, 2015, pp. 33-37 (in Russian).
- Litvishkov Yu.N., Muradova P.A., Tretyakov V.F. Microwave synthesis of Ni-Co-Cr/Al/Al₂O₃ catalysts with nanostructured active component and their activity in the reaction of toluene dealkylation with water vapor. *Nanoheterogeneous catalysis*, Vol. 4, No. 1, 2019, pp. 1-6 (in Russian).
- Muradova P.A., Zulfugarova S.M., Graser E., Strekov A.S., Litvishkov Y.N. Microwaves induced thermolysis of petroleum under contact with heterogenous catalysts. *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 90, No. 3, 2018, pp. 393-397, <https://doi.org/10.1002/cite.201700010>.
- Pavlenok A.V., Boiko A.A., Poddenezhny E.N. Synthesis of nano-structured powders ZnO using microwave energy. *Abstracts book of International Symposium devoted to the 80th anniversary of Academician O.O.Chuiko: Modern problems of surface chemistry and physics*, Kyiv, 18-21 May 2010, pp. 222-223.
- Rudin M.G., Serebryannikov N.D. *Handbook of the shale processor*. Chemistry. Leningrad, 1988, 256 p. (in Russian).
- Strizhakova Yu.A. *Oil shale. Genesis, compositions, resources*. Nedra. Moscow, 2008, 192 p. (in Russian).
- Strizhakova Yu.A., Usova T.V., Tretyakov V.F. Oil shale is a potential source of raw materials for the fuel, energy and chemical industries. *Bulletin of Moscow State Academy of Fine Chemical Technology named after M.V. Lomonosov*, No. 4, 2006, pp. 76-85 (in Russian).
- Strizhakova Yu.A., Usova T.V., Processes of oil shale processing. *History of development*. Technologies. Nedra. Moscow, 2008, 120 p. (in Russian).
- Strizhakova Yu.A., Usova T.V., Kozlov A.M., Lapidus A.L., Movsumzade E.M. Catalytic conversion of Kashpir oil shale. *Oil refining and petrochemicals*, No. 8, 2010, pp. 3-8 (in Russian).
- Valitov R.A., Dyubko S.F., Makarenko B.I., Kuzmichev V.M., Meriakri V.V. *Measurements on millimeter and submillimeter waves*. Radio and communication. Moscow, 1984, 296 p. (in Russian).
- Zelenin N.I., Ozerov I.M. *Handbook of oil shale*. Nedra. Leningrad, 1983, 248 p. (in Russian).

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ВОСТОЧНОГО АЗЕРБАЙДЖАНА МЕТОДОМ МИКРОВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Мурадова П.А.¹, Литвишков Ю.Н.¹, Аббасов О.Р.²

¹Министерство науки и образования Республики Азербайджан, Институт катализа и неорганической химии им. М.Ф.Нагиева AZ1143, Баку, просп. Г.Джавида, 113: muradovaperi@rambler.ru

²Министерство науки и образования Республики Азербайджан, Институт геологии и геофизики AZ1143, Баку, просп. Г. Джавида, 119

Резюме. В Восточном Азербайджане сосредоточены огромные запасы горючего сланца, которые по имеющимся данным составляют несколько миллиардов тонн. Богатые органической частью сланцы некоторых изученных месторождений Восточного Азербайджана указывают на высокие перспективы получения углеводородов нефти и газа. Среди месторождений с большими прогнозными ресурсами особое значение имеют Губинское, Джангичайское и Дияллинское. Несмотря на широкое применение во всем мире, особенно для получения нефтегазовых углеводородов и теплоэлектроэнергии, горючий сланец, обнаруженный более чем в 100 объектах Восточного Азербайджана, до сих пор не используется. Перспектива получения перечисленных продуктов из горючих сланцев требует изучения их термических свойств, в том числе закономерностей, связанных с разложением керогена в различных температурных диапазонах. Известны некоторые методы, применяемые для проведения подобных исследований. В данном исследовании была предпринята попытка термолитиза образцов сланцев некоторых месторождений Восточного Азербайджана на основе микроволнового воздействия. Установлены высокая скорость поглощения и глубина проникновения сверхвысокочастотного электромагнитного излучения в массу исследуемых образцов, что позволило прогнозировать высокую степень извлечения органических высокомолекулярных и газообразных компонентов за меньшее время экспозиции по сравнению с традиционным нагревом. Методом жидкостно-адсорбционной

колончатой хроматографии в сочетании с газохроматографическим анализом термически десорбированных компонентов исследован групповой состав высокомолекулярных органических продуктов и газообразных соединений. Приведена характеристика группового состава органической части образцов горючих сланцев исследуемых месторождений, распределенной по таким фракциям, как насыщенные, ароматические углеводороды, асфальтены и смолы.

Ключевые слова: Горючие сланцы, термоллиз, СВЧ-излучение, глубина проникновения микроволнового излучения, хроматографический анализ

MİKRODALĞALI TƏSİR ÜSULU İLƏ ŞƏRQİ AZƏRBAYCANIN BƏZİ YATAQLARININ YANAR ŞİSTLƏRİNİN TERMOQRAVİMETRİK TƏDQIQI

Muradova P.A.¹, Litvişkov Yu.N.¹, Abbasov O.R.²

¹Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin M.F.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ1143, Bakı, H. Cavid pr., 113: muradovaperi@rambler.ru

²Azərbaycan Elm və Təhsil Nazirliyinin Geologiya və Geofizika İnstitutu
AZ1073, Bakı, H. Cavid pr., 119

Xülasə. Şərqi Azərbaycanda nəhəng şist ehtiyatları var ki, bu, məlum olduğu kimi, mövcud məlumatlara görə bir neçə milyard ton təşkil edir. Böyük proqnozlaşdırılan ehtiyatlara malik yataqlar arasında Quba, Cangıçay və Diyallı xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bütün dünyada, xüsusilə neft və qaz karbohidrogenləri və istilik enerjisi istehsalı üçün geniş istifadə olunmasına baxmayaraq, 100-dən çox sahədə aşkar edilməsinə baxmayaraq Şərqi Azərbaycanda neft şistindən hələ də istifadə olunmur. Belə ki, sadalanan məhsulların neft şistindən əldə edilməsi perspektivi onların istilik xassələrinin, o cümlədən, müxtəlif temperatur diapazonlarında kerogenin parçalanması ilə bağlı qanunauyğunluqların öyrənilməsi zərurəti yaranır. Belə tədqiqatların aparılması üçün istifadə edilən bəzi məlum üsullar mövcuddur. Bu tədqiqatda Şərqi Azərbaycanın bəzi yataqlarından mikrodalğalı sobanın təsiri ilə şist nümunələrinin termolizinə cəhd edilmişdir. Mikrodalğalı elektromaqnit şüalanmanın tədqiq olunan nümunələrin kütləsinə yüksək udma dərəcəsi və nüfuz dərinliyi müəyyən edilmişdir ki, bu da ənənəvi istiliklə müqayisədə daha qısa ekspozisiya müddətində üzvi yüksək molekulyar və qazlı komponentlərin yüksək dərəcədə çıxarılmasını proqnozlaşdırmağa imkan verir. Bundan başqa, yüksək molekulyar ağırlıqlı üzvi məhsulların və qazlı birləşmələrin qrup tərkibi maye adsorbsiya sütununun xromatoqrafiyasından istifadə etməklə, termik desorbsiya olunmuş komponentlərin qaz xromatoqrafik analizi ilə birlikdə tədqiq edilmişdir. Tədqiq olunan yataqlardan doymuş, aromatik, asfaltın və qatranlar kimi fraksiyalar arasında paylanmış neftli şist nümunələrinin üzvi hissəsinin qrup tərkibinin xüsusiyyətləri verilmişdir.

Açar sözlər: Neft şisti, termoliz, mikrodalğalı radiasiya, mikrodalğalı şüalanmanın nüfuz dərinliyi, xromatoqrafik analiz