B3442

PhD fokozat elnyerésére benyújtott értekezés tézisei

Néhány hazai olajpala oldható szerves anyagának jellemzése, olajpaláink és barnakőszeneink kénmegoszlása

József Attila Tudományegyetem Egyetemi Könyvtár SZEGED

Pápay László

Szeged, 1996

BEVEZETÉS

Az elsősorban energiahordozóként és vegyipari nyersanyagként használt, szerves anyagban különösen gazdag üledékes kőzetek igen fontos szerepet töltenek be mindennapi életünkben. Közülük hazai olajpaláink geokémiai minősítése több mint két évtizede, barnakőszeneink genetikai vizsgálata egy évtizede a JATE Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszék (ÁGKT) kutatási tevékenységei között szerepel.

Az olajpalák, így a magyarországiak –ez utóbbiakat alginitnek is nevezik mivel jelentős mennyiségű algamaradványokat tartalmaznak– szerves anyagának legnagyobb része szerves oldószerekben oldhatatlan. Ez az ún. kerogén. Ennek a szerves geopolimernek a minél részletesebb megismerése főleg a szénhidrogén-ipar számára fontos. A kerogén evolúciós folyamatainak pontosabb megismeréséhez járulnak hozzá a szerves oldószerekben oldható szerves anyag (bitumen), illetve a kerogén hőkezelésekor keletkezett, részben szintén szerves oldószerekben oldható termékek összetételére vonatkozó ismeretek.

E kutatások mellett az ÁGKT-n 1985-től elkezdődtek hazai barnakőszeneink komplex geokémiai vizsgálatai, mely munkáknak egy részét a kéntartalommal kapcsolatos mérések képezték. A kőszenek egyik fő minőségrontó sajátsága a kéntartalom. Többek között ez a forrása az országhatárokat nem ismerő, környezetünket károsító, egyre savasabb pH-jú "savas esőknek". Jóllehet az egyes országokban a levegő fő szennyező anyagainak rangsora eltérő, de valamennyinél igen előkelő helyen szerepelnek a különböző kénvegyületek.

A PhD fokozat megszerzése céljából összeállított munka az utóbbi 15 évben végzett, a fentebb vázolt két kutatási területen elért eredményeimet tartalmazza. Meg kell említenem, hogy ezen összefoglalás elkészítése a MOL Rt. és jogelődje, a Központi Földtani Hivatal és a Magyar Állami Földtani Intézet korábbi kutatási megbízásai, valamint az 1993-95 évre elnyert OTKA T 007445 sz. pályázatom nélkül nem jöhetett volna létre.

CÉLKITŰZÉSEK

Az üledékes kőzetek közé tartozó olajpalák magas szervesanyag-tartalma különösen alkalmas arra, hogy akár vele, akár a belőle elkülöníthető kerogénnel laboratóriumban olyan kísérleteket végezzünk, melyek elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt fontosak.

A kerogén hatalmas mennyisége, valamint azon tulajdonsága miatt, hogy belőle a körülményektől függően, az ún. érési folyamatok során olaj és/vagy gáz képződhet, több évtizede főleg a szénhidrogén ipar számára igen lényeges és szinte kimeríthetetlen kutatási terület. Jelenlegi ismereteink szerint ez a szerves geopolimer a korábbi biomassza különböző alkotóinak adott lelőhelyenként változó arányú keverékéből jön létre. Nagyfokú változékonysága, összetett felépítése miatt a cél csupán az lehetett, hogy e bonyolult anyag egyes sajátságait az adott lehetőségek között minél részletesebben, szerves geokémiai oldalról megismerjük.

Mivel az oldható szerves anyag mennyisége és jellege részben a környezeti hatások, részben a szülőanyag, a kerogén típusának függvénye, egyik kutatási célkitűzésem a pulai olajpala oldható szerves anyagának vizsgálata volt. Elsőként az olajpala bitumen frakcióinak anyagát határoztam meg főbb vegyület csoportok szerint. Ezt követően az olajpala, illetve az olajpala-kerogén hőkezelésekor keletkezett bitumenek és olajok összetételét elemeztem, hogy további információt kapjunk a lényegesen nagyobb betemetődési mélységből származó –szénhidrogén-kutató fúrások mintáiból izolált– kerogének genetikai kérdéseinek pontosabb megismeréséhez. Kutatási célkitűzésem közé tartozott továbbá, néhány hazai olajpalából hőkezeléssel előállított olaj jellemzése, ill. a pulai olajpala bitumenek szimulált érési folyamatainak nyomonkövetése. A fenti kisérletekkel hazai anyagokon modelleztük, a kerogén érésekor lejátszódó –Tissot és munkatársai által megfigyelt– folyamatokat.

Szerves anyagban különösen gazdag üledékes kőzeteinknek –mint kiváló laboratóriumi kísérleti nyersanyagoknak– a gyakorlati hasznosítása azonban még a kutatási oldalnál is fontosabb. Bár olajpaláinkat mezőgazdasági célokra, barnakőszeneinket energiahordozóként használják elsősorban, mégis a nyolcvanas évek végétől a kilencvenes évek közepéig tartó brikettálási kísérletekben mindkét anyagot felhasználták. (Az igen kedvező eredmények ellenére a további vizsgálatok, a kísérleteket végző Központi Bányászati Fejlesztési Intézet /KBFI/ átszervezése miatt –remélhetőleg csak átmeneti ideig– szünetelnek.) Harmadik kutatási célkitűzésem az olajpalák és a barnakőszenek kéntartalmának és a kén különböző kötésformák közötti megoszlásának megismerése volt, ami környezetvédelmi szempontból fontos.

Alginitbányáink esetében a kénvizsgálatok a megnyitást megelőző kutató fúrások rétegsorainak összeskén elemzésére korlátozódtak. E hiányt pótolta a pulai és gércei bányából gyűjtött minták kénmegoszlásának meghatározása.

Barnakőszeneinknél a rendelkezésre álló széntermékek minőségi kataszteri adatai, beleértve a kén adatokat is, mindig az adott időben végzett elemzési eredményeket rögzítik,

így az egyes bányamezők kimerülésével és újak nyitásával a vizsgálandó nyersanyag is változik. Az elmúlt két évben hozott, több szénbánya bezárásával kapcsolatos döntés miatt e munka a kb. 200 db saját mérés alapján mementóként rögzíti az elmúlt évtizedben (még) működő barnakőszén-bányák egy részének kénmegoszlási adatait.

A fenti kutatási célok megvalósítása érdekében végzett munkám kettős tagozódású:

a) néhány hazai olajpala oldható szerves anyagával kapcsolatos témakör: "A pulai olajpala bitumenek és az olajpala szerves anyagából termikus degradációkor keletkezett oldható termékek vizsgálata" c. egyetemi doktori értekezés (1980) és e kutatásokat folytatva az egyes folyamatok részleteit feltáró munkák.

b) alginitbányáink és barnakőszén-bányáink egy részéből származó nyersanyagok minősítése kénmegoszlásuk alapján.

ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A bitumenek kivonását Soxhlet extraktorban kloroformmal ill. benzol:aceton: metanol 70:15:15 arányú elegyével végeztük. A különböző hőmérsékleten és ideig tartó hőkezelés, hőfokszabályzóval ellátott Heraeus-típusú kemencében történt, az oxigén nyomaitól megtisztított nitrogén gázáramban.

Az oldható szerves anyagok minőségi összetételének pontosabb megismerésére kromatográfiás (oszlop-, vékonyréteg-, gázkromatográfiás) módszereket használtunk. A frakciók csoport-összetételének meghatározása infravörös (UNICAM SP 200, Specord 75, FT-IR Bio-Rad Digilab Divison FTS-65A/896), Raman (FT-Raman Bio-Rad Digilab Divison FT-Raman), ill. magmágneses rezonanciaspektroszkópia (NMR JEOL C-60 HL) segítségével történt, a szén-, hidrogén-, nitrogéntartalom (CHN-1 Analyser) és esetenként az elemi összetétel meghatározása mellett.

A hazai olajpalák és barnakőszenek minősítése klasszikus analitikai eljárásokkal (nedvesség-, hamu-, összesszén-, szén-dioxid-tartalom, esetenként elemi összetétel), a kénmegoszláshoz szükséges összeskén-, pirit(+szulfid)kén-, szulfátkén-tartalom meghatározás a megfelelő MSZ ill. MSZ KGST szabványok szerint történtek.

VI. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

1. A pulai olajpalából kivonható extraktumok (Bit-A és BAM-bitumen) összetétele nagyon hasonló egymáshoz, elsősorban oxigéntartalmú hosszú alifás, részben aliciklusos vegyületekből állnak, melyek az alginitet alkotó *Botryococcus braunii KÜTZ.* algák zsírszerű anyagából származnak.

2. a) A pulai olajpala-kerogén termikus degradációs kísérletei TISSOT és munkatársai lebomlási mechanizmus elméletét igazolták. A hőkezelt pulai olajpala és olajpala-kerogén oldható termékeiben kimutatott, az emelkedő hőmérséklet hatására növekvő mennyiségű aromás vegyületek keletkezésének eredete bár nem tisztázott teljesen, valószínű, hogy a kiindulási anyag ásványi mátrixának katalitikus hatása szerepet játszik az aromatizációban.

b) Néhány hazai hőkezelt olajpalából nyert palaolajra jellemző, hogy legnagyobb részük szénhidrogének keveréke, a többi része heteroatomos vegyületekből, elsősorban oxigént tartalmazó vegyületekből áll.

3. A gércei és pulai alginitek kénmegoszlása különbözik ugyan egymástól, de csekély kéntartalmuk és viszonylag magas karbonáttartalmuk alapján – akár mezőgazdasági, akár ipari felhasználás esetén is – a környezetkímélő hazai nyersanyagok közé sorolhatók.

4. a) A magyarországi barnakőszeneket átlagos összeskén-tartalmuk alapján három csoportba – 1) az igen magas (≥4%); 2) a magas (1.5-4%); 3) viszonylag alacsony (≤1.5%) – soroltam. Az elsőbe az ajkai Jókai bánya felső-kréta és a dunántúli eocén barnakőszenek többsége, a másodikba a nógrádi és K-borsodi miocén valamint néhány dunántúli eocén barnakőszén (Mány, Oroszlány-Dobai külfejtés), a harmadikba a vértessomlói oligocén

barnakőszén tartozik. A mátra-, bükkaljai pliocén lignitek az összeskén-tartalmuk (1.4%) alapján látszólag a harmadik csoportba tartoznak, azonban a nedvesség és hamumentes állapotra számolt adataik alapján nem sorolhatók a legalacsonyabb kéntartalmú energiahordozók közé.

b) A vizsgált hazai barnakőszeneinknek a különböző kén kötésformák közötti megoszlás (kénmegoszlás) átlagai –esetenként még egy-egy bányamezőn belül is– tág határok között ingadoznak. A szerves kötésű kén a dunántúli barnakőszenek összeskéntartalmának több mint 50%-át, a nógrádi és K-borsodi barnakőszeneknek 40-55%-át, a ligniteknek ~30%-át képviselik. Bányaterülettől függetlenül kőszeneinkben a pirit (+szulfid)kén-tartalom –melynek képződésekor valószínűleg, hogy a szervetlen összetevők vastartalma fontos szerepet játszik– a teljes kéntartalom ≤20-50%-a között változik. A szulfátkén mennyisége általában <5-10%, kivéve ha a bányaterületen jelentős a pirit bomlása.

A KUTATÁSI EREDMÉNYEK HASZNOSÍTÁSA

Az üledékes szerves anyag legnagyobb részét alkotó kerogén átalakulási folyamatainak minél részletesebb megismerése alapkutatási téma, és e szerves geopolimer sajátságaival kapcsolatos eredmények elsősorban a szénhidrogén-ipar számára fontosak. Hazai olajpalákkal, illetve a belőlük izolált kerogénnel végzett termikus kísérletek is igazolták, hogy a szénhidrogének az üledékek diszperz szerves anyag evolúciójának következtében, termikus átalakulás révén képződtek. Akár a természetes, akár a mesterséges érési folyamatok során olajpaláinkból képződött oldható termékek elemzései, a kerogén evolúciós folyamatainak pontosabb megismeréséhez járultak hozzá.

Környezetvédelmi szempontból vizsgálva szerves anyagban különösen gazdag üledékes kőzeteinket, a kénmegoszlásuk alapadatnak számít. A vizsgált magyarországi olajpalák kénmegoszlás adatai kiindulási és egyben összehasonlítási alapul szolgálnak a Kárpát-medencében található olajpalák hasonló vizsgálatainak folytatásához, egyben lehetőséget adnak a többi külföldi előfordulással való összehasonlításra. Hazai viszonylatban, különösen barnakőszeneinknél azért lényeges a kén kötési formáinak ismerete, mert energetikai célokra történő felhasználásukkor —a külföldi kőszenekhez képest magas kéntartalmuk miatt— környezetszennyező anyagok közé tartoznak, és a kifejlesztett védekezési eljárások közül csak ennek ismeretében választhatók ki a leghatékonyabb módszerek. A kémiai elemzések (az átlagos összeskén-tartalom: 0.5%, a karbonáttartalom: ~20%) alapján a pulai tömeges megjelenésű alginit távlatilag alkalmas lehet a magyar barna(fekete)kőszén-porok brikettezésénél adalék anyagként történő felhasználásra. Ugyanakkor kedvező sajátságai miatt, a gércei és pulai alginitek további mezőgazdasági felhasználása különösen a savanyú talajokon indokolt lenne.

A fenti eredmények tovább bővítették a hazai szerves anyagban különösen gazdag üledékes kőzeteinkről származó szerves geokémiai és geokémiai ismeretanyagunkat.

A kutatási területhez kapcsolódó publikációk jegyzéke

Pápay L. (1982): IR and NMR characterization on oil generated from some Hungarian oil shale at 773 K. – Acta Miner. Petr., XXV/2, 147-156.

Hetényi, M., Gy. Grasselly, L. Pápay (1984): Type and evolution stage of Hungarian oil shale kerogens. – 27th International Geological Congress, Moscow. Section 13. Abstracts, Vol. VII, 54.

Pápay L. (1985): Simulated maturation process of the bitumens of the Pula oil shale. – Acta Miner. Petr., XXVII, 153-164.

Hetényi M., L. Pápay (1986): Type and evolution stage of Hungarian oil shale kerogens. – Acta Miner. Petr., XXVIII, 109-116.

Pápay L. (1987 - 1988): Quality reducing properties of Hungarian brown coals. – Acta Miner. Petr., XXIX, 131-137.

Pápay L. (1993): Distribution of sulfur in Transdanubian (Hungary) and Middle European brown coals. – Acta Geologica Hungarica, Vol. 36/2, 241-249.

Pápay L. (1995): Distribution of sulphur in Transdanubian (Hungary) oil shales. – Oil Shale 12/1, 31-37.

Pápay L. (1996): Szerves anyagban gazdag hazai üledékeink kénmegoszlása. T 007445 sz. OTKA kutatási zárójelentés az 1993-1995 évről

Pápay L. (1996): The distribution of sulphur in Upper Cretaceous brown coals from Ajka (Central Transdanubia, Hungary). – Acta Miner. Petr. (In press.)

Előadások.

Grasselly Gy.–Hetényi M.–Pápay L. (1981): Organic geochemistry of Hungarian oil shales. Geologishe Bundesanstalt, Wien.

Pápay L. (1981): Palaolajok jellemzése IR, NMR vizsgálatok alapján. Magyarhoni Földtani Társulat Alföldi Szervezete, Szeged.

Pápay L. (1981): Hazai olajpaláink bitumenjeinek és palaolajainak néhány sajátsága. Anyagtudomány és anyagtechnológia, Budapest.

Hetényi M.–Pápay L. (1982): A bitumen, mint a szerves anyag evolúciójának közti terméke. Magyarhoni Földtani Társulat Alföldi Szervezete, Szeged.

Hetényi M.–Grasselly Gy.–Pápay L. (1984): A magyarországi olajpala kerogének típusa és fejlődési helyzete. Magyarhoni Földtani Társulat Budapesti Szervezete, Budapest.

Pápay L. (1988): Hazai barnakőszeneink egyik legfőbb minőségrontó összetevője, a kéntartalom. Magyarhoni Földtani Társulat Alföldi Szervezete, Szeged.

Pápay L. (1988): Néhány hazai barnakőszén minőségrontó sajátsága. Az ásványtan, kőzettan, geokémia területén dolgozó tanszékek találkozója I, Miskolc.

Pápay L. (1990): A Borsodi-medence barnakőszeneinek jellemzése a kéntartalom és IR-vizsgálatok alapján. Az ásványtan, kőzettan, geokémia területén dolgozó tanszékek találkozója II, Visegrád.

Pápay L. (1990): A magyarországi barnakőszenek kéntartalma, laboratóriumi meghatározása. MTA Szervesgeokémiai Munkabizottsági Ülés, Veszprém.

Pápay L. (1995): Néhány dunántúli olajpala (alginit) és barnakőszén hatása a környezetre. MTA Szervesgeokémiai Albizottság, Veszprém.

Pápay L. (1996): Hazai barnaszenek kénmegoszlása. Környezetgeokémiai Albizottság MÁFI, Budapest.

Készült:

A József Attila Tudományegyetem

Ásványtani, Geokémiai és Kőzettani Tanszékén

Szeged, 1996