

Jerzy BADAŁ, Julian GRUDZIEN

Charakterystyka czwartorzędowych łupków bitumicznych z Białynina koło Rawy Mazowieckiej

W Białyninie koło Rawy Mazowieckiej stwierdzono w utworach czwartorzędowych pokład łupków bitumicznych. Miejscowość ta położona jest w odległości około 17 km na WNW od Rawy Mazowieckiej, przy szosie Rawa Mazowiecka — Brzeziny. Obecność łupków bitumicznych stwierdzono tu w otworze wiertniczym wykonanym w 1958 r. przez Instytut Geologiczny. Kompletny profil serii organicznej napotkanej w tym otworze został nam udostępniony przez mgr D. Domośławską-Baraniecką, za co składamy podziękowanie.

* * *

Obszar występowania łupków bitumicznych znajduje się około 250 m na wschód od kościoła w Białyninie, w dość szerokiej dolinie niewielkiego potoku. Dla zbadania rozprzestrzenienia łupków bitumicznych wykonano kilkanaście sond, przy pomocy których stwierdzono obecność łupków na obszarze około 5 ha. Dalszego występowania łupków bitumicznych nie można było przebadać sondami, gdyż na głębokości 2–3 m napotymano silnie zawadnione piaski. Na podstawie obserwacji terenowych oraz morfologii wydaje się, że rozprzestrzenienie łupków bitumicznych w Białyninie jest znaczniejsze.

Omawiane łupki bitumiczne występują na ogół płytko, pod kilkumetrową pokrywą glin i piasków. Miąższość ich stwierdzona w wierceniu wynosi 9 m. Przypuszczalnie będzie ona wykazywała znaczne wahania, gdyż łupki te, podobnie jak inne interglacjalne łupki bitumiczne, będą występowały prawdopodobnie w kształcie dość rozległej soczewki. Wykształcone są one przeważnie jako ilaste łupki czarne o podzielnosci liściastej, miejscami z przerostami marglistymi. Zapiaszczenie ich jest zmienne, największe w części środkowej. Poniżej nich występują jasnszare muły, a następnie żwirry. Profil przez serię organiczną przedstawiono na fig. 1.

Pod mikroskopem łupki te ujawniają budowę włóknistą, o teksturze warstwowanej. Często między poszczególnymi włóknami występują

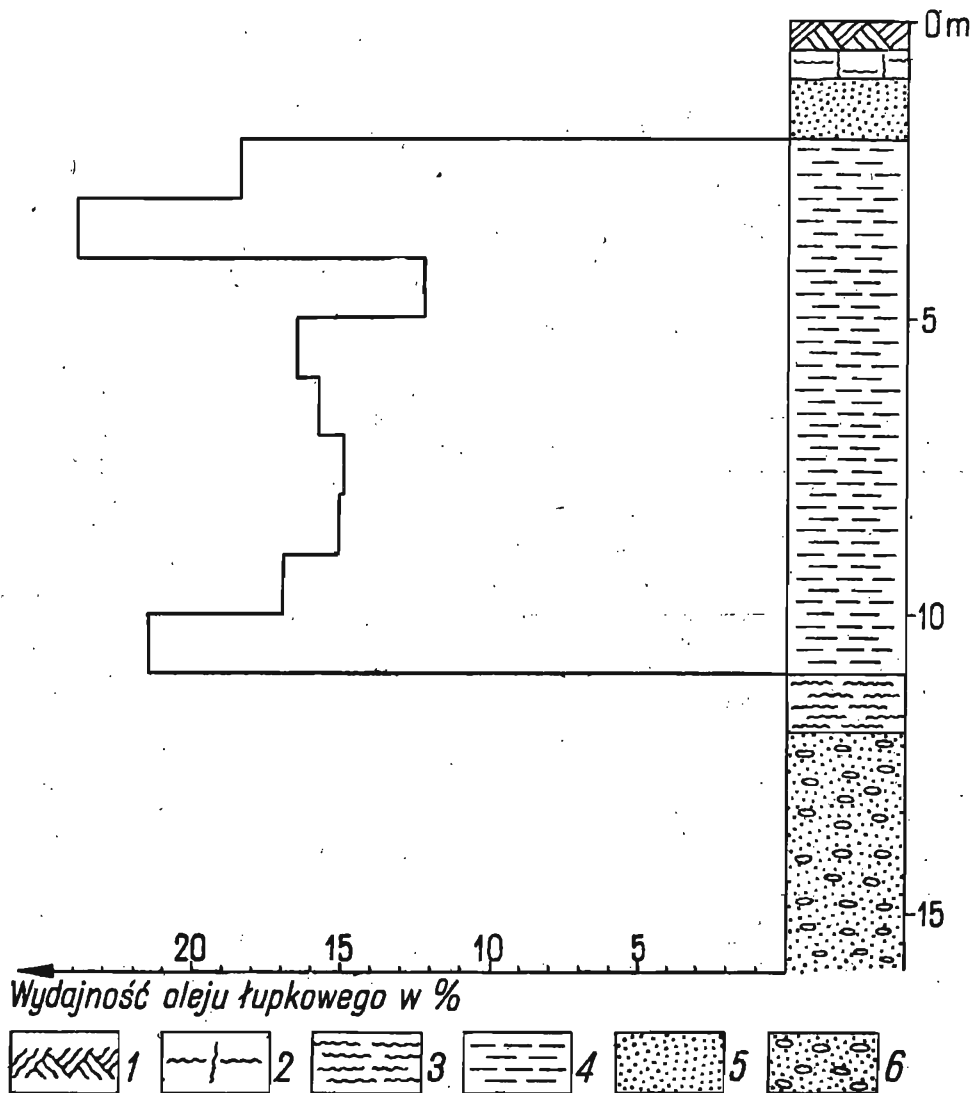


Fig. 1. Profil serii organicznej w Białyninie wraz z wykresem wydajności oleju łupkowego

Profile of organic series at Białynin, combined with the diagram showing yield of shale oil

- 1 — gleba; 2 — glina; 3 — muł; 4 — łupki bitumiczne; 5 — piasek; 6 — żwirtek
 1 — soil; 2 — clay; 3 — silt; 4 — bituminous shales; 5 — sand; 6 — fine gravel

szczeliny, o szerokości dziesiątych milimetra, wskazujące na mały stopień skonsolidowania skały. W przeważającej części składają się one z substancji ilastej, zabarwionej wodorotlenkami żelaza na brunatno. Wśród substancji ilastej występuje nierównomiernie rozmieszczona substancja bitumiczna (pirobituminy). Wykształcona jest ona w postaci

czarnych, okrągłych, a czasami soczewkowatych skupień o wielkości poniżej 0,01 mm. Sporadycznie wśród nich obserwuje się obecność glaukonitu, pirytu, wodorotlenków żelaza oraz minerałów detrytycznych — kwarcu, kwarcytu, muskowitu, cyrkonu i turmalinu. Z minerałów detrytycznych najliczniej reprezentowany jest kwarc (10÷25%) w postaci ziarn (do 0,1 mm, średnio — 0,05 mm) na ogół słabo obtoczonych, a często ostrokrawędzistych. Czasami wykazują one faliste ściemnianie światła. Wodorotlenki żelaza często tworzą niewielkie punktowe skupienia lub też wypełniają szczeliny, względnie pokrywają powierzchnię szczelin. Pozostałe minerały występują w niewielkiej ilości, od kilku do kilkunastu ziarn.

Tabela 1

Wyniki oznaczeń wydajności oleju łupkowego metodą Fischera-Schrödera łupków bitumicznych z otworu wiertniczego w Białyninie

Głębokość w m	Sucha substancja w %					Wilgoć
	olej łupkowy	półkoks	woda rozkładowa	gaz + straty	popiół	
2,0 ÷ 3,0	17,45	55,50	15,55	11,50	40,68	18,29
3,0 ÷ 4,0	23,98	53,66	14,86	7,50	40,10	16,61
4,0 ÷ 5,0	12,27	65,33	6,67	15,73	52,43	16,42
5,0 ÷ 6,0	16,52	60,34	12,94	10,20	47,25	16,15
6,0 ÷ 7,0	15,85	60,20	12,65	11,30	47,00	15,28
7,0 ÷ 8,0	14,93	61,44	12,31	11,32	50,47	15,61
8,0 ÷ 9,0	15,06	57,41	10,95	16,58	45,60	14,65
9,0 ÷ 10,0	16,90	58,10	13,70	11,30	46,42	14,22
10,0 ÷ 11,0	21,55	49,07	15,02	14,36	32,14	16,45
średnio	16,83	59,21	12,93	11,03	45,32	13,86

Dla określenia jakości tych łupków wykonano oznaczenia wydajności oleju łupkowego metodą Fischera-Schrödera wraz z określeniem zawartości popiołu i wilgoci. Oznaczenia te wykonano na próbkach pobieranych w odcinkach 1 metrowych. Wyniki tych oznaczeń przedstawiono w tabeli 1. Wynika z niej, że w spągu i w stropie warstwy obserwuje się największe zawartości pirobituminów sięgające 21÷24%. W części środkowej są one niższe i wahają się w granicach od 12 do 17%. Średnia wydajność oleju łupkowego z całego poziomu łupków bitumicznych w Białyninie wynosi 16,83%.

Z porównania wyników badań petrograficznych i oznaczeń wydajności oleju łupkowego widać, że łupki zawierają kwarc w ilości do 10%, wykazują wyższe zawartości pirobituminów niż łupki zawierające do 25% kwarcu.

Dla oceny chemicznych własności oleju łupkowego, wykonano w piecu laboratoryjnym odgazowanie większej ilości łupków bitumicznych.

Do badań przygotowano średnią próbkę z całego poziomu serii bitumicznej. Poddano ją odgazowaniu w strumieniu przegrzanej (do 550°C) pary wodnej. Budowa i działanie tego pieca jest szczegółowo omówione w opracowaniu J. Badaka i J. Grudnia (1961). Cięższe pary oleju łupkowego wykraplasto w chłodnicy wodnej, a benzyny — elektrostatycznie w odpylaczu Cottrella. Gaz wylewny, po zmierzeniu jego ilości, zbierano w gazometrze, skąd po uśrednieniu jego składu pobierano próbki do analizy chemicznej. Uzyskany w toku odgazowania półkoks analizowano metodą Fischera-Schrädlera, stwierdzając całkowite odgazowanie łupku bitumicznego. Wyniki analizy półkoku wsadowego w % na suchą substancję przedstawiają się następująco:

olej łupkowy	0,00
półkoks	99,67
woda wylewna	0,18
gaz + straty	0,15
wilgoć	0,37
popiół	79,09

Dla zobrazowania procesu wylewania łupków bitumicznych zestawiono bilans wylewania (fig. 2). W toku wylewania uzyskano produkty: olej łupkowy, gaz wylewny i półkoks łupkowy oraz wodę wylewną i suszeniową. Woda wylewna powstaje obok oleju łupkowego i gazu wylewnego przy termicznym rozkładzie substancji bitumicznej, a suszeniowa z wilgoci łupku wsadowego.

Gaz wylewny uzyskano w ilości 116,8 l/kg łupku bitumicznego, co jest wartością wyższą niż w przypadku łupków bitumicznych z Gołkowa. Przebieg wydzielania się gazu w czasie ilustruje wykres na fig. 3. Skład chemiczny gazu wylewnego w % jest następujący:

CO ₂	72,00
C _n H _m	3,00
O ₂	1,20
CO	10,80
H ₂	2,00
CH ₄	8,20
N ₂	2,80

Gaz zawiera znaczną ilość dwutlenku węgla, co znacznie wpływa na obniżenie wartości opałowej oraz podwyższenie ciężaru właściwego. Ten ostatni osiąga wartość 1,232 g/l.

Wyliczona wartość opałowa gazu wylewnego wynosi 1741 kcal/m³. Z otrzymanego więc gazu wylewnego można uzyskać 203,3 kcal/kg. Ilość ta jest niewystarczająca dla samowystarczającego odgazowywania

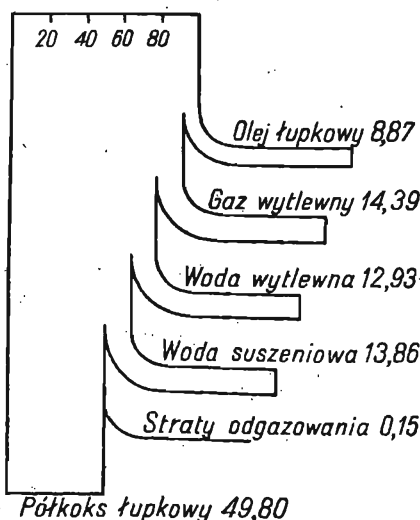


Fig. 2. Bilans wylewania łupku bitumicznego z Białynina
Balance of retorting the bituminous shale from Białynina

łupku bitumicznego na skalę techniczną w piecu tunelowym (wg firmy Lurgi), gdzie zapotrzebowanie ciepła wynosi 400 kcal na 1 kg łupku bitumicznego. W piecu tunelowym gazem uzyskanym z tego łupku bitumicznego można odgazować 0,508 kg łupku. Możliwe, iż przy zastosowaniu odmiennego systemu

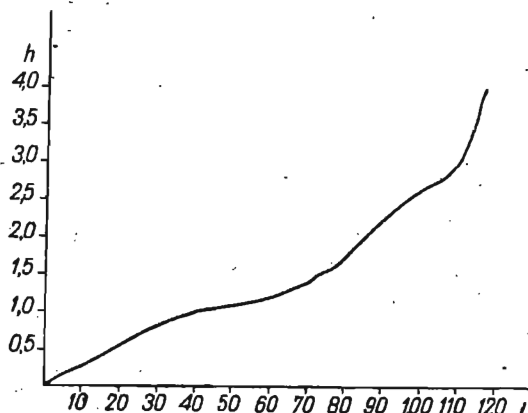


Fig. 3. Wykres otrzymywania gazu wytłewnego z 1 kg łupku bitumicznego

Diagram showing production of retorting gas from 1 kg bituminous shale

Wymaga to dokładnego przeanalizowania. W czasie wytłewania w piecu laboratoryjnym uzyskano 8,87% oleju łupkowego, co w stosunku do wyliczonej średniej stanowi 52,7% teoretycznej wydajności oleju łupkowego. Dla oceny przydatności oleju łupkowego do celów chemicznej przeróbki wykonano jego analizę techniczną (S. Tertil, R. Zieleniewski, J. Grudzień, 1962). Określa ona

ilości i własności produktów typu naftowego, odpowiadające ewentualnym wynikom uzyskanym w skali technicznej. Skład oleju łupkowego oraz własności uzyskanych z niego produktów przedstawiono na tabeli 2. Główne produkty uzyskane z oleju łupkowego są następujące: benzyna (do 200°),

Tabela 4

Skład oleju łupkowego oraz własności uzyskanych produktów

Olej łupkowy (surowy)	$d_4^{250,959}$	t. krzep. +37°C
Skład oleju łupkowego		
benzyna do 200°C	2,17	$d_4^{250,8196}$
nafta 200—300°C	13,72	$d_4^{250,8608}$
olej powyżej 300°C	14,72	$d_4^{250,9280}$ t. krzep. +5°C
parafina (surowa)	13,78	t. krzep. +50°C
związki kwaśne do 260°C	1,78	
związki kwaśne pow. 260°C	4,11	
żywice do 260°C	3,39	
żywice pow. 260°C	20,66	
związki zasadowe	21,17	
asfalt (wytracony eterem naftowym)	1,50	
straty	3,00	

Własności oleju powyżej 300°C

wiskoza w 50°C w cSt	24,02/3,17°E/
wiskoza w 100°C w cSt	6,60/0,87°E/
wskaznik lepkości	+143,7

Własności oleju silnikowego

ciężar właściwy d_4^{25}	0,9287
wiskoza w 50°C w cSt	43,53/5,74°E/
wiskoza w 100°C w cSt	8,39/1,11°E/
wskaźnik lepkości	+86,55

Własności oleju napędowego

liczba cetanowa (wyliczona)	47,5
średnia temperatura wrzenia	296,1°C
ciężar właściwy d_4^{25}	0,8678

olej napędowy i silnikowy, parafina. Łączna ich ilość jest znaczna i wynosi 41,28%, a z uwzględnieniem asfaltu 62,45%. Zawartość związków kwaśnych, a więc fenoli i kwasów organicznych jest stosunkowo niska, odpowiadająca dobrym olejom łupkowym z przywęglowych łupków bitumicznych.

Uzyskano 6,33% oleju silnikowego. Otrzymano go z oleju powyżej 300°C, przez zagęszczenie w próżni i rafinację 10% kwasem siarkowym. Olej napędowy otrzymano przez mieszanie ropy z destylatem próżniowym, wrzącym od 300—250°C/35 mm Hg, uzyskiwanym przy zagęszczeniu oleju powyżej 300°C. Otrzymano go w ilości 19,0%. Własności tych olejów zestawiono w tabeli 2. Wskaźniki lepkości są wysokie, co korzystnie świadczy o surowcu, z którego po odpowiedniej przeróbce winno się uzyskać dobre produkty. Również jakość oleju napędowego, którego liczba cetanowa wynosi 47,5, nie odbiega od jakości olejów napędowych uzyskiwanych z ropy naftowej.

Dość znaczna miąższość, płytkie zaleganie oraz dobra jakość łupków są czynnikami zachęcającymi do ich ewentualnej eksploatacji. Dlatego też konieczne jest określenie wielkości ich zasobów. Uzyskane oleje łupkowe są surowcem, z którego można otrzymać produkty naftowe, głównie olej napędowy, olej silnikowy i parafinę.

Karpacza Stacja Terenowa I.G.
i Zakład Wykorzystania Produktów Ubocznych I.Ch.P.W.
Nadesłano dnia 8 maja 1962 r.

PIŚMIENNICTWO

- BADAK J., GRUDZIEN J. (1961) — Wyniki badań łupków bitumicznych w utworach serii menilitowej obszaru Bezmiechowa-Monasterzec. Biul. Inst. Geol., 154, p. 125—195. Warszawa.
- TERTIL S., ZIELENIEWSKI R., GRUDZIEN J. (1952) — Analiza techniczna prasy smoly z utworów sapropelowych. Prace Główn. Inst. Gór. Komunikat nr 111. Katowice.

Ежи БАДАК, Юлян ГРУДЗЕНЬ

ХАРАКТЕРИСТИКА ЧЕТВЕРТИЧНЫХ БИТУМИНОЗНЫХ СЛАНЦЕВ ИЗ БЯЛЫНИНА БЛИЗ РАВЫ МАЗОВЕЦКОЙ

Резюме

В Бялынине близ Равы Мазовецкой в четвертичных образованиях были встречены битуминозные сланцы. Они залегают в общем неглубоко под глинистым и песчанистым покровом мощностью в несколько метров. Мощность их достигает 9 м. Это преимущественно черные глинистые сланцы с листообразной отдельностью, местами с мергелистыми прослойками. Содержание песка разное, самое большое в средней их части. Ниже распространены илы и гравий. Профиль распространенных в Бялынине образований изображает фиг. 1.

С целью изучения качества этих сланцев определялся методом Фишера-Шредера выход сланцевого масла из метровых интервалов по всему профилю (таблица 1). Из полученных данных следует, что в подошвенной и кровельной частях наблюдается наибольшее содержание пиробитумов, достигающее 21—24%. В средней части профиля содержание более низкое и колеблется в пределах 12—17%. В среднем выход сланцевого масла составляет 16,83%.

Для оценки химических свойств сланцевого масла произведена в лабораторной печи дегазация большего количества битуминозных сланцев. В процессе дегазирования, баланс которого сопоставляется на фиг. 2, в качестве продуктов получены сланцевое масло, первичный газ и полукок, а также подсмольную и сущениевую воду.

Первичный газ получен в количестве 116,8 л/кг битуминозного сланца, его теплотворная способность составляет 1741 ккал/м³. Процесс выделения газа во времени иллюстрирует фиг. 3, а его химический состав приводится в тексте.

Сланцевое масло было получено в количестве 8,87%, что составляет 52,7% теоретического выхода сланцевого масла. Состав сланцевого масла и свойства полученных из него продуктов даются в таблице 2. Основными продуктами являются бензин до 200°, парафин, моторное и газовое масло.

Битуминозные сланцы из Бялынина являются сырьем пригодным для практического использования. Из полученных из них сланцевых масел можно получить нефтепродукты, в основном, газовое масло, моторное масло и парафин.

Jerzy BADAК, Julian GRUDZIEŃ

CHARACTERISTICS OF THE QUATERNARY BITUMINOUS SHALES FROM BIALYNIN, NEAR RAWA MAZOWIECKA

Summary

In the Quaternary deposits at Białynin, near Rawa Mazowiecka, the presence of bituminous shales has been established. As a rule, these latter occur at a shallow depth, beneath the clay and sand cover, several meters in thickness. The shales

are up to 9 m. thick. For the most part, they are developed as argillaceous black shales with leaf-like cleavage, locally with marly interbeddings. Their sand contents change and are greatest in the middle part. Underneath, silts and gravels occur. The profile of the deposit appearing at Białynin is shown in Fig. 1.

In order to define the quality of the shales, determinations of shale oil contents from 1 meter thick sections of the full profile were made by means of the Fischer-Schröder method (Table 1). It results of these determinations that at the bottom and at the top, there occur the greatest quantities of pyrobitumens, up to 21—24%. In the middle part, these are lower, ranging from 12% to 17%. The mean yield of the shale oil is 16,83%.

To determine the chemical properties of the shale oil, degasification of a large quantity of bituminous shales was made in the hot blast stove. After retorting, the balance of which is presented in Fig. 2, the following products were obtained: shale oil, retorting gas and semicoke, as well as both retorting and drying waters.

The retorting gas was obtained as much as 1 kg of bituminous shale; its caloric value is 1741 kcal per cu.m. Course of gas outflow is illustrated in Fig. 3.

The yield of the shale oil was 8,87%, representing 52,7% of the theoretical yield. The composition of the shale oil and the properties of the products derived are shown in Table 2. The main products are: benzine, up to 200°, paraffine, engine oil and diesel oil.

The bituminous shales from Białynin are raw material worthy of practical utilization. The shale oils derived from these shales are base of various petroleum products, especially such as diesel oil, engine oil and paraffine.