

УДК 552.578.3+547.7

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОЛИАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ СИБИРИ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

© 2025 г. И. С. Король^{1,*}, Н.А. Мухортина^{1, **}, Д. И. Чуйкина^{1, ***}, Н.А. Красноярова^{2, ****}

¹ФГБУН Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука,

Томский филиал СО РАН (ТФ ИНГГ СО РАН), 634055 Томск, Россия

²ФГБУН Институт химии нефти СО РАН (ИХН СО РАН), 634055 Томск, Россия

*e-mail: irinakorol@yandex.ru

**e-mail: volkovana@ipgg.sbras.ru

***e-mail: dichuikina@mail.ru

****e-mail: natalex@ipc.tsu.ru

Поступила в редакцию 05.12.2024 г.

После доработки 13.12.2024 г.

Принята к публикации 05.02.2025 г.

Представлены результаты исследований полиароматических углевородов (ПАУ) в горючих сланцах (ГС) месторождений Барзасское (Барзассит) и Будаговское (Сапропелит) и их зольных остатков, полученных при термической деструкции при $T = 300, 500$ и 750°C со свободным доступом кислорода. Комплекс физико-химических методов анализа (экстракция, инфракрасная спектроскопия, высокоэффективная жидкостная хроматография) позволил установить состав приоритетных ПАУ горючих сланцев и проследить изменения, происходящие при термическом воздействии. В результате выполненной работы показано, что выход зольных остатков горючих сланцев находится в зависимости от исходного состава ГС, составляет от 5 до 82 мас. % в зависимости от температуры деструкции. Содержание ПАУ в зольных остатках не превышает 9.5 отн. %.

Ключевые слова: горючие сланцы, полиароматические углеводороды, термическая деструкция, высокоэффективная жидкостная хроматография, инфракрасная спектроскопия, массовый выход, органическое вещество, состав вещества, углеводороды

DOI: 10.31857/S0023117725010123 EDN: КТИАЕ

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальными становятся исследования нетрадиционных источников углеводородов: битуминозных песков, нефтенасыщенных песчаников, природных битумов, горючих сланцев (ГС) и т.д. Рациональное использование альтернативных источников углеводородного сырья невозможно без изучения их состава, свойств, экологической безопасности и экономической целесообразности.

Горючие сланцы определяют как осадочную породу, содержащую органическое вещество невысокой степени преобразованности, мало-растворимую в органических растворителях,

но генерирующую значительное количество жидких продуктов при термической деструкции [1]. В обычных горючих сланцах доля органического вещества составляет 10–30 мас. % от массы, но может достигать 50–70 мас. % для образцов самого высокого качества. Кроме органического вещества, для ГС характерно высокое содержание минеральных веществ, щелочных, щелочноземельных, тяжелых и редких металлов, поэтому систематизация данных по составу органической и минеральной части горючих сланцев повлечет за собой развитие новых направлений сырьевой промышленной базы.

Сапропелитовые угли Барзасского месторождения Кузбасса могут являться сырьем для

получения жидкого топлива, смазочных масел, парафина и др. однако существующие процессы переработки ГС энерго- и ресурсозатратны и экологически небезопасны, поэтому углехимическая продукция неконкурентоспособна по сравнению с нефтехимической. Освоение данного месторождения сталкивается с различными трудностями, связанными, в том числе, с проблемами утилизации отходов сжигания и полуококсования, которые имеют высокую (до 90 отн. %) зольность и большой (до 80 отн. % от исходного сырья) объем [2]. Выходом из этой ситуации может стать кластерный подход при освоении месторождения [3, 4]. Разработка подобных месторождений сопряжена с рисками возгорания залежей горючих сланцев в результате образования пустот и дополнительном доступе кислорода.

Самые известные источники полиароматических углеводородов в природных средах – это продукты горения. Они могут образовываться во время природных и техногенных пожаров, в результате сгорания топлива в котельных или других промышленных циклов. В следствии чего продукты горения могут накапливаться на местах горения в виде золы или переноситься с дымом на большие расстояния [1]. Так как многие из этих соединений обладают канцерогенной и мутагенной активностью, то проблема происхождения и поведения полиароматических углеводородов в окружающей среде весьма актуальна [5]. Доказано, что основная доля в продуктах пирогенетической обработки приходится на фракцию 4–7 ядерных ПАУ, а индикатором служит бензпирен [6]. Наиболее изучен состав ПАУ в почвах после природных пожаров [7]. Сведений о вкладе ПАУ, образовавшихся при горении месторождений горючих сланцев встречаются в литературе редко. Образовавшиеся при горении продукты, в том числе ПАУ, могут переноситься не только воздушными массами, но и грунтовыми водами. Поскольку доказано их канцерогенное воздействие на живые организмы важным является контроль за содержанием полиароматических углеводородов в окружающей среде. Согласно рекомендациям СанПиНа 1.2.3685-21 содержание нафталина в воде не должно превышать 10 мкг/л, а бенз[а]пирена – 0.01 мкг/л, в воздухе – нафталина 0.05 мкг/м³, бенз[а]пирена 0.00015 мкг/м³, в почвах фенантрена 1.0 мкг/кг, антрацена 0.8 мкг/кг, флуорантрена 2.3 мкг/кг, хризена 1.0 мкг/кг, бенз[а]антрацена 1.0 мкг/кг [8].

В экологическом контроле актуальным является определение содержания и особенностей состава ПАУ зольных остатков (ЗО) на участках, пострадавших от пожаров залежей ГС и при использовании их в качестве топлива. При этом важно выявить индикационные ассоциации пирогенных ПАУ для разных типов горючих сланцев.

Цель данной работы – моделирование процессов горения ГС при различных температурах для оценки содержания ПАУ в зольных остатках.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование проводили на примере горючих сланцев Сибирского региона Барзассита, (п. Барзас, Кемеровская область) и Сапропелита (п. Будагово, Иркутская область). Характеристика, выбранных для эксперимента исходных сланцев, представлена в табл. 1.

Для первоначальной оценки состава ГС проводили выделение битумоидов трех типов по следующей схеме. Из раздробленной породы исследуемых образцов хлороформом экстрагировали битумоид А. Для выделения нерастворимого органического вещества (НОВ) раздробленную породу горючего сланца обрабатывали разбавленным раствором HCl до тех пор, пока не прекращалось выделение CO₂. Суспензию отфильтровывали и осадок промывали водой, затем обрабатывали 37%-ной HCl в течение 1 часа, снова отфильтровывали и промывали водой и экстрагировали спирт-бензольной смесью (битумоид Б). Остаток обрабатывали смесью концентрированных HCl и HF в соотношении (1 : 1) и упаривали до влажного состояния при небольшом нагреве. Высущенный остаток снова экстрагировали спирт-бензольной смесью для выделения оставшихся органических компонентов (битумоид С) [9].

Для дальнейшего исследования из битумоидов горючих сланцев были выделены асфальтены, масла и смолы по методике [10]. Технический анализ образцов горючих сланцев проводили по методике [11].

Исходные горючие сланцы были подвергнуты термической деструкции при $T = 300, 500$ и 750°C со свободным доступом кислорода в течении 3 ч. Из исходных ГС и полученных зольных остатков горячей экстракцией смесью растворителей *n*-гексан : хлористый метилен (8 : 2) выделили органическое вещество (ОВ). Методом ЖАХ на оксиде алюминия IV ст. активности по Брокману гексаном получены фракции ПАУ,

Таблица 1. Характеристика образцов горючих сланцев

Параметр/образец	Барзассит	Сапропелит
Место расположения	п. Барзас, Кемеровская обл.	п. Будагово, Иркутская обл.
Мощность пластов	до 10 см буро-черный, листоватый	до 10 см плотный, черный, листоватый
Возраст	средний девон D ₂	средняя-верхняя юра (J ₂₋₃)
Марка	Б ₃ -Д	Б ₃
R ⁰ , %	R ⁰ _{L-Vt} -0.48	R ⁰ _{pvt} -0.41
Атомное соотношение С/Н	0.86	0.61
Атомное соотношение Н/С	1.16	1.65
Зольность, %	39.4	67.4
Карбонаты, %	18.0	28.1
Силикаты, %	21.4	39.3
Выход битумоида А, мас. %	3.9	3.1
Выход битумоида В, мас. %	6.0	1.6
Выход битумоида С, мас. %	4.2	2.8
НОВ, мас. %	46.5	25.1

Таблица 2. Технический анализ исследуемых горючих сланцев

Образец сланца	Содержание, мас. %								
	хлороформенный битумоид (битумоид А)			спирто-бензольный битумоид (битумоид Б)			спирто-бензольный битумоид (битумоид С)		
	A	C	M	A	C	M	A	C	M
Барзассит	6.1	60.4	33.5	17.9	45.8	36.3	2.2	71.1	26.7
Сапропелит	4.5	73.2	22.3	78.3	16.7	5.0	61.4	24.7	13.9

Примечание. А – асфальтены, С – смолы, М – масла.

которые анализировались с использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), на хроматографе *Shimadzu LC-20* (Япония). Условия проведения анализа: 1) одновременное использование диодноматричного и флуоресцентного детектора; 2) колонка обращенно-фазовая, 150×4.6 мм *SupelcoSil LC-PAH*, фаза C18, размер частиц 5 мкм; 3) элюент – смесь ацетонитрила (1 сорт) и биодистиллированной воды. Условия хроматографирования: градиентный режим: ацетонитрил/вода = (50 : 50)–(100 : 0) первые 20 мин, 100% ацетонитрила с 20-й по 40-ю мин анализа. Скорость потока растворителя составляла 1 мл/мин, объем пробы 20 мкл, рабочая температура колонки – 40°C. Время анализа в выбранных условиях 42 мин. Спектры фиксировали в интервале 190–500 нм, с регистрацией сигнала на длине волны 254 нм для количественного определения изучаемых компонентов. В экстрактах исходных ГС и их зольных остатках были количественно определены в порядке выхода на хроматограммах индивидуальные ПАУ, относящихся к числу приоритетных по принципу распространения в окружающей среде и степени канцерогенной и мутагенной опасности. К низкомолекулярным (НМ) относятся: нафталин (Naph), 2-метилнафталин (2-Naph), флуорен (Fl), фенантрен (Phe), антрацен (Ant). К высокомолекулярным (ВМ) относятся: флуорантен (Flu), пирен (Pyr), бенз[a]антрацен (B[a]A), хризен (Chr), бенз[b]-флуорантен (B[b]F), бенз[k]флуорантен (B[k]F), бенз[a]пирен (B[a]P), дibenз[a,h]антрацен (D[a,h]A).

ИК спектры регистрировали на *FTIR*-спектрометре “*NICOLET 5700*” в области 400–4000 см⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Горючие сланцы обогащены неорганическими компонентами (табл. 1), зольность образцов колеблется от 39 до 67 мас. %. Высокая зольность обусловлена наличием минеральных солей, в частности карбонатов и силикатов. Нерастворимое органическое вещества (НОВ) в проанализированных образцах не превышают 47 мас. %.

Из исходных образцов ГС было выделено ОВ: в количестве 28 мг/г в Сапропелите и 17.4 мг/г в Барзассите. По данным элементного анализа битумоиды изучаемых ГС являются сложной смесью углеводородных и гетероорганических соединений, среди которых преобладают структуры с повышенной степенью ароматичности

соотношение Н/С для Барзассита = 1.16, а для Сапропелита – Н/С = 1.65.

Авторами [12] экспериментально установлено, что максимальный выход ПАУ отмечается в интервале 700–800°C, выше 900°C продуктами горения становятся только CO₂ и H₂O. После термического воздействия при $T = 300, 500$ и 750°C содержание ОВ в зольных остатках исследуемых сланцев составило для Барзассита 3, 6, 5 мкг/г соответственно, для Сапропелита – 11, 5, 3 мкг/г. Потери ОВ после термического воздействия в изучаемых образцах находятся в интервале от 17 до 92 мас. % в зависимости от температуры эксперимента.

Определено суммарное содержание ПАУ (Σ ПАУ) в исходных образцах ГС: 354.09 мкг/г для Сапропелита и 472.58 мкг/г для Барзассита. Для зольных остатков, полученных при $T = 300, 500, 750$ °C Σ ПАУ составила для Барзасита 6, 12, 10 мкг/г соответственно, для Сапропелита – 22, 10, 6 мкг/г. В связи с тем, что горение происходило при свободном поступлении кислорода основная масса ОВ деструктировала и продукты горения перешли в воздушную среду. Продукты горения ГС, перешедшие в газовую фазу не анализировались.

В работе [13] показана связь состава ГС и характером их разложения. Для образцов, характеризующихся большим содержанием минеральной части при нагреве происходит более позднее выделение углеводородов, которые могут удерживаться минеральной частью. Кероген, содержащий большие количества кислородсодержащих и алифатических соединений обеспечивает высокий выход смолы, в то время как кероген с высоким содержанием ПАУ склонен к реакциям конденсации, давая высокий выход кокса. Авторами [9, 14] показано, что исходный ГС Барзасского месторождения содержит большее количество конденсированных структур по сравнению с Сапропелитом.

В табл. 3 приведено содержание приоритетных ПАУ в исходном ОВ и в зольных остатках горючих сланцев, полученных при различных температурах.

На количество и состав полиароматических углеводородов влияют такие условия горения, как температурный режим, длительность нагревания, доступ кислорода. Многолетними исследованиями ученых доказано, что значительная часть ПАУ присутствующих в окружающей среде образуется при температуре 500°C, но наиболее интенсивно пиролиз углей, торфов, сланцев идет

Таблица 3. Содержание ПАУ в исходных ГС Барзассит и Сапропелит и их зольных остатках при $T = 300, 500, 750^{\circ}\text{C}$, мкг/л

ПАУ	Барзассит				Сапропелит			
	исходный	300	500	750	исходный	300	500	750
2-метилнафталин (2-MeNaph)	14.55	0.20	0.58	0.11	14.48	0.51	0.55	0.00
Нафталин (Naph)	6.24	0.31	0.82	0.93	6.79	0.71	0.77	0.38
Антрацен (Antr)	6.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
Фенантрен (Phe)	226.84	5.31	2.98	5.28	221.26	13.52	3.68	0.03
Флуорен (Flu)	18.55	0.00	0.00	0.00	4.75	1.71	0.00	0.00
Бен[а]пирен (B[а]P)	1.35	0.00	0.00	0.00	0.01	0.39	0.00	0.00
Пирен (Pyr)	19.75	0.14	0.40	15.88	12.67	0.59	0.00	0.002
Флуорантен (Flt)	125.05	1.74	1.84	8.11	88.04	4.68	1.83	0.013
Бенз[а]антрацен (B[а]A)	43.89	0.00	1.01	13.58	0.00	0.19	0.00	0.003
Бенз[b]флуорантен (B[b]F)	0.31	0.19	0.12	0.00	0.14	0.24	0.26	0
Бенз[k]флуорантен (B[k]F)	1.06	0.23	1.50	0.00	1.01	0.31	1.67	0
Хризен (Chr)	5.62	0.22	2.21	0.00	3.96	0.70	2.63	0.025
Дибенз[а,х]антрацен (D[а,х]A)	2.78	0.00	4.96	0.00	0.98	0.86	0.00	0.00
Σ ПАУ	472.58	8.36	16.41	43.89	354.09	24.40	11.39	0.46
Σ ВМ	199.81	2.53	12.03	37.58	106.80	7.95	6.40	0.04
Σ НМ	272.76	5.83	4.38	6.32	247.29	16,.5	5.00	0.42
Σ НМ/ Σ ВМ	1.37	2.30	0.36	0.17	2.32	2.07	1.06	8.76

при температуре 700°C. При таких температурах образуются незамещенные полиароматические углеводороды [15]. При сжигании угля максимальный выход ПАУ отмечается в интервале 700–800°C. Основными соединениями при этом являются наиболее легкие аценафтен, антрацен, флуорен [16]. Кроме того, при низких температурах преобладают многоядерные соединения, а при росте температуры до 600°C повышается выход 2–4 ядерных ПАУ. Это связывают с тем, что в крупных ароматических структурах разрываются C–C связи, и образуются меньшие по размеру фрагменты [17].

Состав ПАУ в изучаемых зольных остатках зависит от состава исходного ГС и температуры процесса. Органическое вещество исходных ГС обогащено фенантренами, пиренами, хризенами и флуорантенами (табл. 3). При воздействии температур эксперимента изменяется количественный выход этих ПАУ и происходит перераспределение структур. При температуре 300°C значительного перераспределения между низкомолекулярными и высокомолекулярными ПАУ не происходит, соотношение между $\Sigma\text{НМ}$ и $\Sigma\text{ВМ}$ начинает изменяться при $T = 500^\circ\text{C}$, что связано с процессами деструкции ГС [7, 12]. В образце Сапропелита отмечается резкое увеличение $\Sigma\text{НМ}$ ПАУ при температуре 750°C (выход золы 8.54 мас. %) (рис. 1). Поскольку в твердых топливах изначально присутствует некоторое количество ароматических соединений и их содержание зависит от типа, степени метаморфизации и палеотемпературы образования [18], то при температурном воздействии происходит последовательно ароматизация и циклизация соединений, присутствующих в них, и может образоваться большее количество ПАУ по сравнению с исходным образцом [16, 17]. В исследуемых образцах повышенные содержания ПАУ зафиксированы для фенантрена, флуорантена, пирена, хризена. В зависимости от температуры деструкции соотношение между ПАУ изменяется (рис. 1).

Состав ПАУ можно выразить не только абсолютными концентрациями индивидуальных соединений, но и относительными, выраженными в процентах от суммы, таким образом можно представить результаты в виде профиля ПАУ (рис. 2).

По профилям ПАУ можно проследить изменения, происходящие с набором приоритетных индивидуальных соединений при температурах эксперимента, подтверждая, что при процессе термической деструкции увеличивается

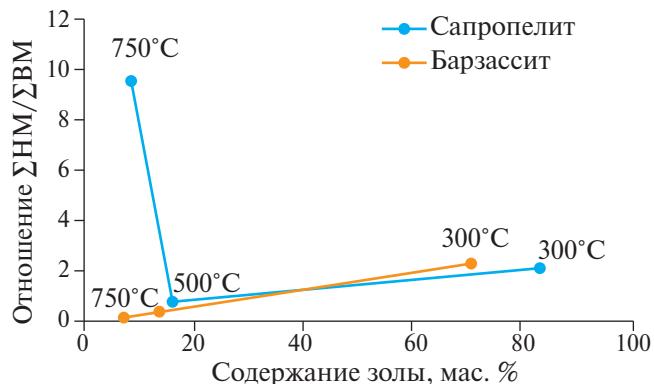


Рис. 1. Зависимость отношения $\Sigma\text{НМ}/\Sigma\text{ВМ}$ ПАУ от зольности ГС.

содержание низкомолекулярных структур в зольных остатках.

Для уточнения и детализации состава органического вещества зольных остатков был проведен ИК-спектральный анализ. Результаты представлены на рис. 3, 4 и в табл. 4.

Соотношение оптических полос ароматических структур по коэффициенту $C_2 = D_{1610}/D_{1465}$, показывает его уменьшение при увеличении температуры процесса деструкции по сравнению с исходным в 3.5 (Сапропелит) и 3.8 (Барзассит) раз. Одновременно происходит увеличение соотношения оптических полос содержания групп $-\text{S}=\text{O}$ по коэффициенту $C_4 = D_{1030}/D_{1465}$ в 2.5 раза для Сапропелита и в 7.54 раз для Барзассита. Для коэффициента $C_5 = D_{1710}/D_{1465}$ характеризующего условное содержание групп $-\text{C}=\text{O}$ при $T = 300^\circ\text{C}$ происходит их увеличение в 1.5–2 раза, а затем при увеличении температуры эксперимента происходит снижение структур, содержащих карбонильную группу. Данное изменение может быть связано с процессами окисления при горении. Изменение коэффициента $C_1 = D_{975}/D_{725}$, соответствующее условному соотношению нафтеновых и парафиновых структур, для Сапропелита с увеличением температуры процесса возрастает, а для Барзассита имеет скачкообразный характер. Коэффициент $C_3 = D_{725}/D_{1465}$, показывающий условное содержание парафиновых структур возрастает в 5.3 раза для Барзассита от исходного ОВ к ОВ зольного остатка полученного при 750°C. Для Сапропелита значения коэффициента C_3 изменяются незначительно. Полученные данные подтверждают тезис о влиянии состава исходного органического вещества ГС на состав продуктов деструкции при термических процессах.

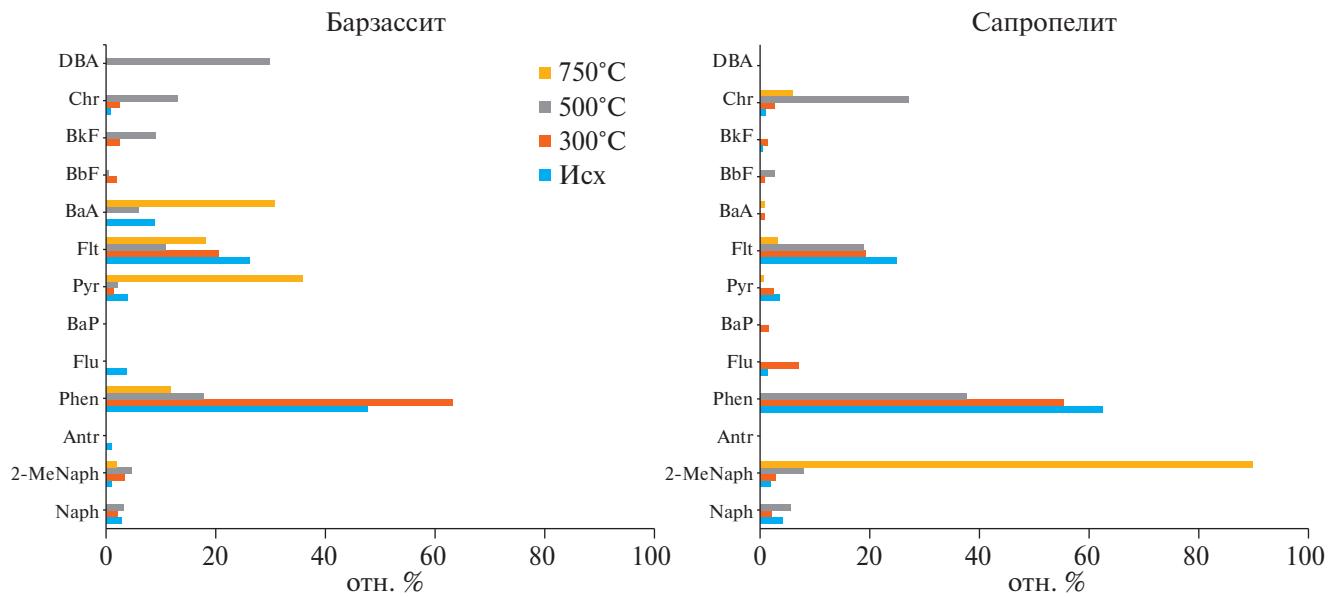


Рис. 2. Профиль ПАУ экстрактов исходных ГС Барзассит и Сапропелит и их зольных остатков при $T = 300, 500, 750^{\circ}\text{C}$.

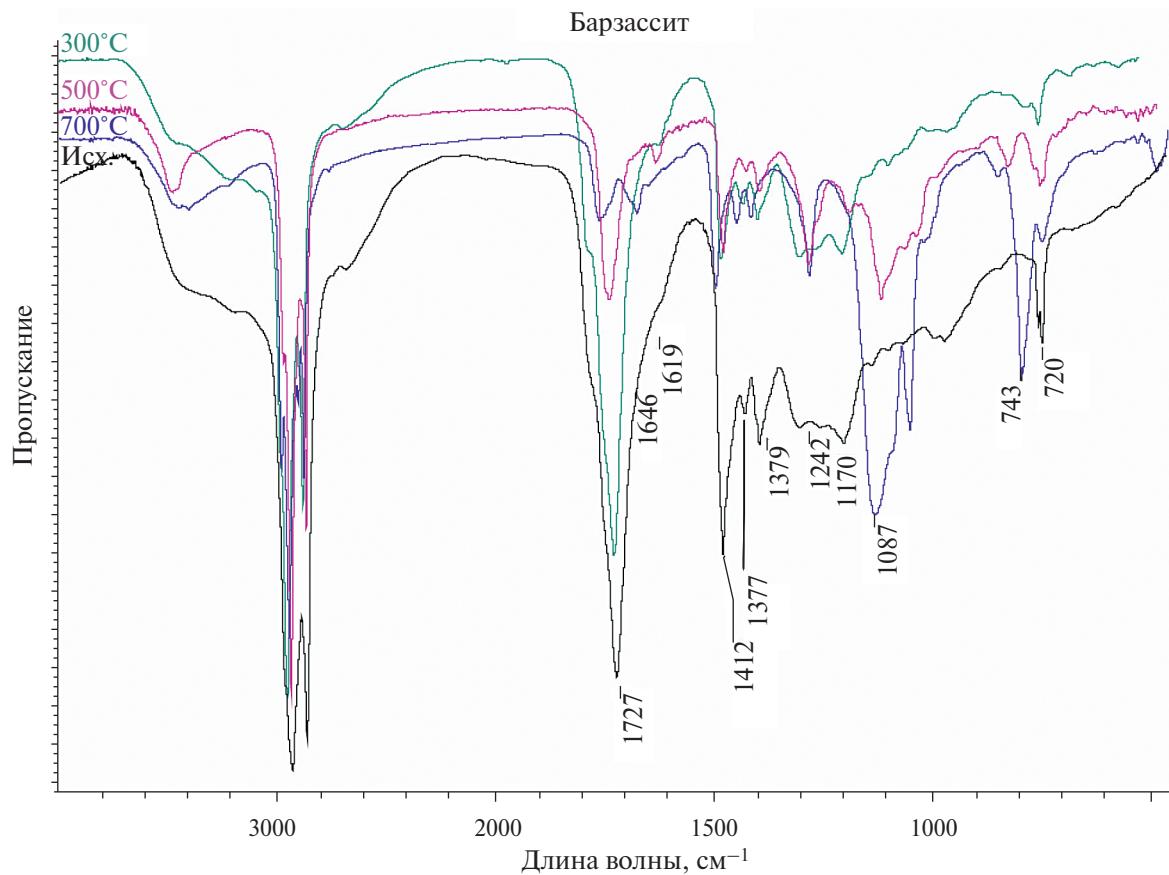


Рис. 3. ИК спектры экстрактов исходных горючих сланца Барзассит и его зольных остатков.

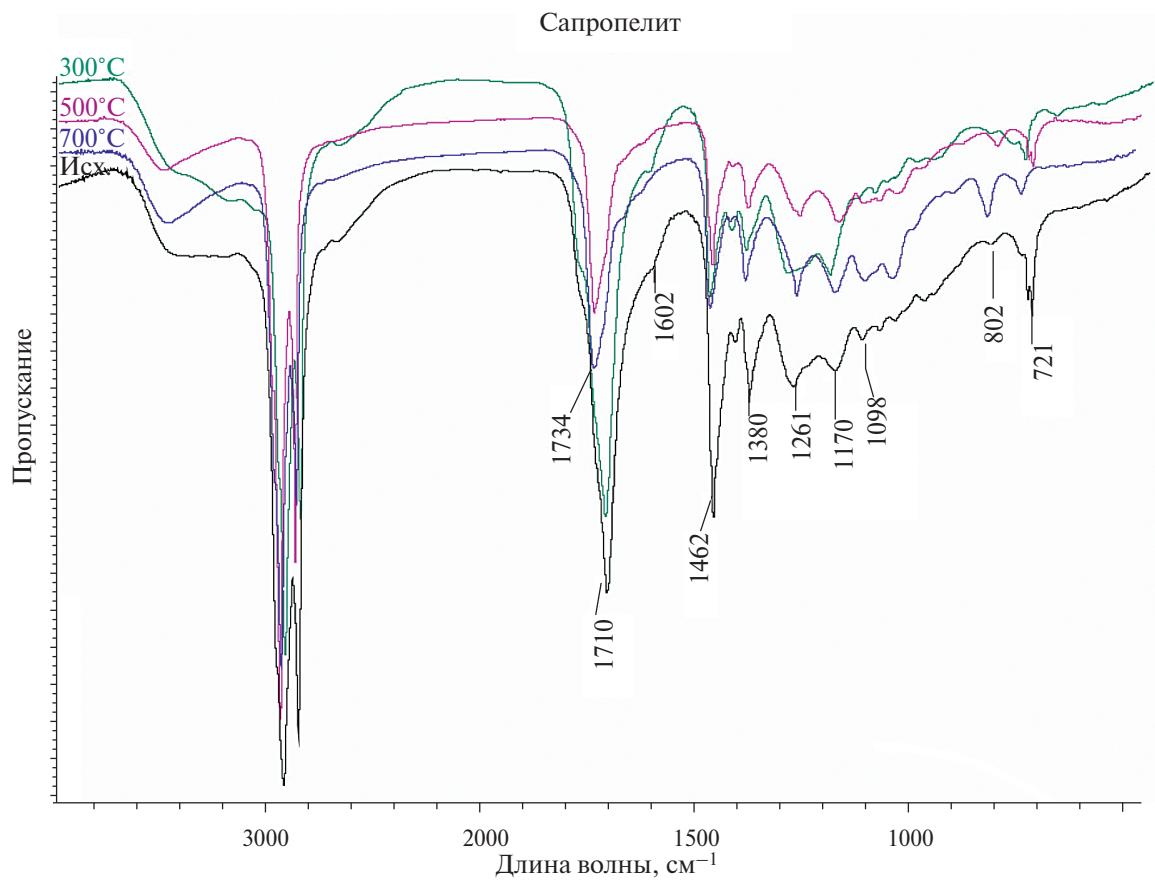


Рис. 4. ИК спектры экстрактов исходных горючего сланца Сапропелит и его зольных остатков.

Таблица 4. Спектральные характеристики органического вещества исходного ГС и зольных остатков, полученных при различных температурах

Соотношение оптических плотностей полос	Объект исследования			
	ГС Барзассит			
исходный	30 300°C	30 500°C	30 750°C	
$C_1 = D_{975}/D_{725}$	1.2313	1.1	1.4563	0.5486
$C_2 = D_{1610}/D_{1465}$	1.2317	0.415	0.3874	0.3248
$C_3 = D_{725}/D_{1465}$	0.2459	0.3162	0.5393	1.2771
$C_4 = D_{1030}/D_{1465}$	0.3193	0.4335	1.0052	2.4140
$C_5 = D_{1710}/D_{1465}$	1.6037	2.8854	1.3089	0.5414
ГС Сапропелит				
исходный	30 300°C	30 500°C	30 750°C	
$C_1 = D_{975}/D_{725}$	1.0594	1.0236	1.1986	1.7833
$C_2 = D_{1610}/D_{1465}$	1.0527	0.3963	0.2027	0.3009
$C_3 = D_{725}/D_{1465}$	0.2806	0.3444	0.2846	0.2731
$C_4 = D_{1030}/D_{1465}$	0.3277	0.4222	0.5049	0.8009
$C_5 = D_{1710}/D_{1465}$	1.4555	2.4519	1.3372	1.3981

Примечание. Условное соотношение нафтеновых и парафиновых структур $C_1 = D_{975}/D_{725}$, условное соотношение ароматических структур $C_2 = D_{1610}/D_{1465}$, условное содержание парафиновых структур $C_3 = D_{725}/D_{1465}$, условное содержание $-S=O$ групп $C_4 = D_{1030}/D_{1465}$, условное содержание $-C=O$ групп $C_5 = D_{1710}/D_{1465}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненной работы показано, что в органическом веществе зольных остатков горючих сланцев содержание ПАУ находится в зависимости от исходного состава органического вещества горючего сланца и составляет не более 5 масс. % при температуре деструкции 750°C. Содержание низкомолекулярных полиароматических углеводородов изменяется в интервале от 4.38 до 6.32 мкг/г для Барзассита в зависимости от температуры эксперимента, а для Сапропелита от 0.42 до 16.45 мкг/г. Массовый выход зольных остатков влияет на соотношение Σ НМ/ Σ ВМ структур и зависит от температуры процесса. При увеличении температуры деструкции в органическом веществе зольных остатков происходит увеличение содержания сульфоксидных структур и ароматических соединений, что вероятно связано с процессами конденсации.

Распространение ПАУ из зольных остатков ГС, образовавшихся после горения, осуществляется за счет аккумулирования в почвах как в зонах пожаров, так и на месторождениях и золоотвалах, переносом воздушными массами и другими атмосферными явлениями, а также миграцией с грунтовыми и подземными водами. Все эти процессы требуют более детального изучения, контроля и мониторинга.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственных заданий ФГБУН ИНГГ СО РАН (№ 0266-2022-0016) и ФГБУН ИХН СО РАН (НИОКР 121031500046-7), финансируемых Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра, 2008. 192 с.
- Кузнецова Л.В., Анферов Б.А., Патраков Ю.Ф. // Известия УГГУ. 2018. Вып. 1(49). С. 62–67. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2018-1-62-67>

- Ketels C., Protsiv S. Methodology and Findings Report for a Cluster Mapping of Related Sectors. Stockholm: Stockholm School Economics, 2014. URL: <http://ec.europa.eu/growth/smes/cluster/observatory/d1.2-cluster-mapping-report.pdf>
- Патраков Ю.Ф., Кузнецова Л.В., Анферов Б.А. // Вестник КузГТУ. 2016. № 4. С. 33–43.
- Ровинский Ф.Я., Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А. Фоновый мониторинг полициклоароматических углеводородов. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 233 с.
- Grimmer G., Misfeld J. // Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons/ Ed. G. Gimmer.-Boca Ration/ 1983. Р. 1–26.
- Янин Е.П. Горючие сланцы и окружающая среда. М.: ИМГРЭ. 2003., 86 с.
- СанПиН 2.1.3684-21 “Санитарно-эпидемиологические требования к содержанию территорий городских и сельских поселений, к водным объектам, питьевой воде и питьевому водоснабжению, атмосферному воздуху, почвам, жилым помещениям, эксплуатации производственных, общественных помещений, организации и проведению санитарно-противоэпидемических (профилактических) мероприятий”
- Король И.С., Чуйкина Д.И. // Башкирский химический журнал. 2023. Т. 30. № 1. С. 123–128.
- Современные методы анализа нефти /Под ред. Богомолова А.И., Темянко М.Б., Хотынцевой Л.И.. Л.: Недра, 1984. 432 с.
- Веселовский В.В. Испытание горючих ископаемых. М.: Госгеолиздат, 1951. 245 с.
- Цибарт А.С., Геннадиев А.Н. // Почвоведение. 2013. № 7. С. 788–802.
- Borrego A., Prado J., Fuento E., et al. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2000. № 56. Р. 1–16.
- Тимошина И.Д., Фомин А.Н., Конторович А.Э. // Геология нефти и газа. 2024. № 2. С. 73–86
- Геохимия полициклических ароматических углеводородов в горных породах и почвах/ Под ред. А. Н. Геннадиева и Ю.И. Пиковского. М.: Изд-во МГУ, 1996. 188 с.
- Liu G., Niu Z., Niekerk D., Xue J., Zheng L. // Rev. Environ. Contam. Toxcol. 2008. V. 192. Р. 1–28
- Yan J., You X., Li X., Ni M., Yin X., Cen K. // J. of Zhejiang University. 2004. V. 5 Р. 1554–1564.
- Оглоблина А.И., Пиковский Ю.И., Добрянский Л.А., Курило М.В. // Геологический журнал. 1992. № 1. С. 107–115.

Changes in the Composition of Polyaromatic Hydrocarbons of Siberian Oil Shales under Modeling of Thermal Processes

I. S. Korol^{1,*}, N. A. Mukhortina^{1, **}, D. I. Chuikina^{1, ***}, N. A. Krasnoyarova^{2, ****}

¹*Tomsk Branch of the Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics of SB RAS (TF INGG SB RAS),
634055 Tomsk, Russia*

²*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS (IPC SB RAS),
634055 Tomsk, Russia*

*e-mail: irinakorol@yandex.ru

**e-mail: volkovana@ipgg.sbras.ru

***e-mail: dichuikina@mail.ru

****e-mail: natalex@ipc.tsu.ru

The results of studies of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in oil shales (HS) of Barzasskoye (Barzassite) and Budagovskoye (Sapropelite) deposits and their ash residues obtained by thermal degradation at $T = 300, 500$ and 750°C with free oxygen access are presented. The complex of physicochemical methods of analysis (extraction, infrared spectroscopy, high-performance liquid chromatography) allowed to establish the composition of priority PAHs of oil shale and trace the changes occurring under thermal influence. As a result of the performed work it is shown that the yield of ash residues of oil shale is dependent on the initial composition of HS, ranging from 5 to 82 wt % depending on the temperature of degradation. PAH content in ash residues does not exceed 9.5 wt %.

Keywords: oil shale, polyaromatic hydrocarbons, thermal degradation, high performance liquid chromatography, infrared spectroscopy, mass yield, organic matter, composition of matter, hydrocarbons