

Анализ вещества**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-5-5-13>**СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ОТХОДАХ ДОБЫЧИ, ПЕРЕРАБОТКИ И СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ**

© **Анна Сергеевна Сергеева¹, Ольга Станиславовна Голынец^{1*}, Мария Юрьевна Медведевских², Елизавета Максимовна Кочеткова², Светлана Абрамовна Эпштейн²**

¹ УНИИМ — филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», Россия, 620075, г. Екатеринбург, Красноармейская ул., д. 4; *e-mail: golynets_olga@uniim.ru

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский просп., д. 4.

*Статья поступила 10 января 2023 г. Поступила после доработки 10 февраля 2023 г.
Принята к публикации 22 февраля 2023 г.*

Содержание органического углерода является одним из ключевых показателей при определении сфер использования отходов добычи, переработки и сжигания углей. Результаты его определения различными методами анализа во многих случаях несопоставимы друг с другом, что не позволяет получать достоверную информацию о составе отходов. Цель настоящего исследования заключалась в обобщении существующих методических подходов и выборе наиболее эффективного из них для определения органического углерода в пробах отходов добычи, переработки и сжигания углей. На основании проведенного обзора способов его определения в различных природных и техногенных объектах выбраны три наиболее подходящих метода. Первый основан на расчете содержания органического углерода по разности содержаний общего и карбонатного углерода, определяемых с использованием CHN-анализатора и гравиметрически соответственно; второй — на определении зольности, влаги и карбонатного углерода; третий метод включает деминерализацию пробы соляной кислотой, высушивание и прокаливание полученного остатка. В качестве объектов исследования служили пробы отходов добычи, переработки и сжигания углей с массовой долей органического углерода от 0 до 60 %. На основе полученных экспериментальных данных и с учетом возможных ограничений выбрана методика определения содержания негоревшего углерода в золе и шлаках ТЭЦ, основанная на методе № 3. Проверена применимость разработанной методики для анализа более широкого круга объектов, включающего помимо отходов сжигания углей также отходы их добычи и переработки, продемонстрирована сопоставимость результатов с полученными другими методами, выполнена предварительная оценка метрологических характеристик. Методика может быть использована для анализа образцов сравнения, применяемых при построении градуировочных характеристик для определения органического углерода инструментальными методами, а также для установления метрологических характеристик стандартных образцов состава отходов добычи, переработки и сжигания углей.

Ключевые слова: горные породы; уголь; отходы добычи; переработки и сжигания углей; золошлаковые отходы; органический углерод.

COMPARISON OF METHODOLOGICAL APPROACHES TO THE DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN WASTES OF MINING, PROCESSING AND COMBUSTION OF COAL

© **Anna S. Sergeeva,¹ Olga S. Golynets,^{1*} Maria Yu. Medvedevskikh,² Elizaveta M. Kochetkova,² Svetlana A. Epstein²**

¹ UNIIM — Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, 4, Krasnoarmeiskaya ul., Yekaterinburg, 620075, Russia; * e-mail: golynets_olga@uniim.ru

² National University of Science and Technology "MISIS", 4, Leninskii prosp., Moscow, 119049, Russia.

Received January 10, 2023. Revised February 10, 2023. Accepted February 22, 2023.

The content of organic carbon is one of the key indicators in determining the areas of using waste of mining, processing and combustion of coal. The measurement results obtained by existing measurement methods are often incomparable to each other, which does not allow obtaining a reliable information about the waste composition. The goal of this study is to generalize current methodological approaches and choose the most effective one for determining the content of organic carbon in samples of waste of mining, processing and combustion of coal. Three most appropriate methods were selected proceeding from the analysis of the methods used for determining organic carbon in various natural and technogenic objects. Method No. 1 is based on the calculation of organic carbon content as the difference between total carbon measured by a CHN analyzer and carbonate carbon determined by the gravimetric method. In method No. 2, the determination of organic carbon content is carried out through the determination of the ash, moisture and carbonate carbon content. Method No. 3 includes demineralization of the sample with hydrochloric acid, drying, and calcination of the resulting residue. The samples of waste of mining, processing and combustion of coal with mass fraction of organic carbon from 0 to 60% were used as objects of the research. According to the results of experimental studies and taking into account possible limitations, measurement procedure based on method No. 3 for determining the content of unburned carbon in ash and slag from a thermal power plant was chosen. The applicability of the newly developed measurement procedure was verified for an extended area of objects, which includes, in addition to the samples of coal combustion waste, the samples of waste of their mining and processing. The comparability of the results obtained by other methods was demonstrated, and a preliminary assessment of the metrological characteristics was performed. The measurement procedure can be used in analysis of the reference samples used for construction of the calibration characteristics in the determination of organic carbon by instrumental methods, as well as in the determination of the metrological characteristics of the reference materials of the composition of waste of mining, processing and combustion of coal.

Keywords: rocks; coal; waste of mining; processing and combustion of coal; ash and slag waste; organic carbon.

Введение

Содержание органического углерода определяют при решении разных задач, в том числе при проверке загрязнения воды синтетическими органическими соединениями [1] и, наоборот, при проверке качества очистки сточных вод [2], при установлении токсичности воды [3]; для оценки содержания белка в белковых растворах [4]; в материнских породах и углеводородсодержащих сланцах при разведке и добыче нефти [5]; при изучении геохимического цикла — одного из ключевых элементов исследований глобального изменения климата [6–9]; при установлении степени гумификации [10, 11]; при определении потерь полезного ископаемого в технологических процессах добычи, обогащения и сжигания твердого топлива [12–14].

Органический углерод определяют в твердых веществах (почвах, отложениях, горных породах, материалах водоносных горизонтов, отходах сжигания топлива) и в жидкостях (грунтовых, сточных водах и морской воде, лекарственных препаратах).

В горнодобывающей промышленности определение органического углерода в отходах добычи, обогащения и сжигания углей имеет особое значение: именно его содержание свидетельствует о потерях топлива при добыче, обогащении и последующем сжигании углей. С другой стороны, содержание органического углерода является одним из ключевых показателей для определения направления использования золошлаковых отхо-

дов, в частности, для производства строительных материалов.

Как правило, углерод в веществах как природного, так и техногенного происхождения присутствует в двух формах: неорганической и органической. Например, в почве и горных породах такие минералы, как кальцит и доломит, являются преобладающими представителями неорганического углерода [13]. К органическому углероду относят остатки животных, растений или микроорганизмов в различной степени гумификации и метаморфизма.

Методы определения органического углерода достаточно многообразны. Для отдельных объектов анализа опубликованы обширные обзоры, предназначенные для широкого круга специалистов: в работе [15] описаны наиболее распространенные современные методы определения органического углерода (ТОС — total organic carbon) в твердых образцах, в работе [16] — методы определения органического углерода в водных объектах. Интересно, что в обоих этих обзорах авторы обратили внимание на многочисленные термины, применяемые при анализе воды и твердых веществ на содержание углерода, и прокомментировали их: это и общий органический углерод, и общий неорганический углерод, а также общий углерод, нерастворившийся углерод, растворенный неорганический углерод, растворенный органический углерод, органический углерод в виде твердых частиц, летучий органический углерод и еще многие другие.

В исследовании [15] говорится, что для определения органического углерода используют как прямые, так и косвенные методы, сущность которых состоит в преобразовании всех присутствующих форм углерода в CO_2 с его последующим определением, например, методом, описанным в работе [17]. В работах [18, 19] рассмотрено несколько подходов к прямому определению органического углерода. Первый из них заключается в удалении неорганического углерода (НОУ) путем обработки кислотой и последующем высокотемпературном сжигании обработанного остатка, второй основан на комбинированных методах, включающих химическое окисление с использованием пероксида водорода, бихромата калия и других окислителей.

В косвенном методе, описанном в работе [20], содержание органического углерода рассчитывают по уравнению регрессии, в котором при помощи индивидуальных переводных коэффициентов учитывают карбонатный углерод, а также воду из глинистых минералов почвы, не разлагающихся при температуре сушки, и влажность пробы. Данные уравнения регрессии и коэффициенты пересчета варьируются в зависимости от природы органического вещества и различны для конкретных областей, почв и почвенных горизонтов, т.е. данный подход не является универсальным и неприменим для нашей цели.

Следует отметить, что в работе [15] приведены параметры аналитических методик определения органического углерода в различных объектах — от морских отложений до почв. Наиболее доступным является метод определения потерь при прокаливании, который чаще всего применяется для определения содержания органического вещества в почвах и донных отложениях. Метод основан на предположении, что при выбранной температуре весь органический углерод пробы превращается в CO_2 , а углерод неорганической части, находящийся преимущественно в карбонатах, остается неизменным.

В работе [21] описан оригинальный метод определения органического углерода в почвах — модификация термогравиметрического анализа (ТГА) в двух разных атмосферах: гелий — для общего углерода и воздух — в качестве окислительной атмосферы для определения истинного содержания органического углерода. В ходе исследования было показано, что сжигание почв при высоких температурах сопровождается потерей массы, связанной не только с окислением углерода, но и с рядом других реакций дегидратации и разложения. Было выявлено, что точность результата ТГА может определяться составом минеральной части исследуемых образцов. Изменения, происходящие с неорганическими компонентами во время высокотемпературного воздей-

ствия, сказываются на точности полученного результата, поэтому метод определения потерь при прокаливании может быть использован только в качестве оценочного [22, 23]. Было также установлено, что значительную погрешность может внести выделение кристаллогидратной воды из минералов группы каолинита в температурном диапазоне от 400 до 600 °С. Согласно результатам исследования [24] завышение результатов также может быть вызвано процессами окисления/дегидратации гипса, сульфидов и оксигидроксидов.

В работах [18, 25, 26] показано, что результаты, полученные методом определения потерь массы при прокаливании, завышены. В качестве причин предложено рассматривать разрушение карбонатов и кальцита, удаление химически связанной воды из сульфатов, выделение серы (в форме сероводорода и диоксида серы).

Обзор [27] предлагает ряд перспективных методов определения органического углерода: спектральные, СВЧ, оптические методы, осаждение в воде суспензии, микроскопия и другие, основанные на использовании лабораторного аналитического оборудования.

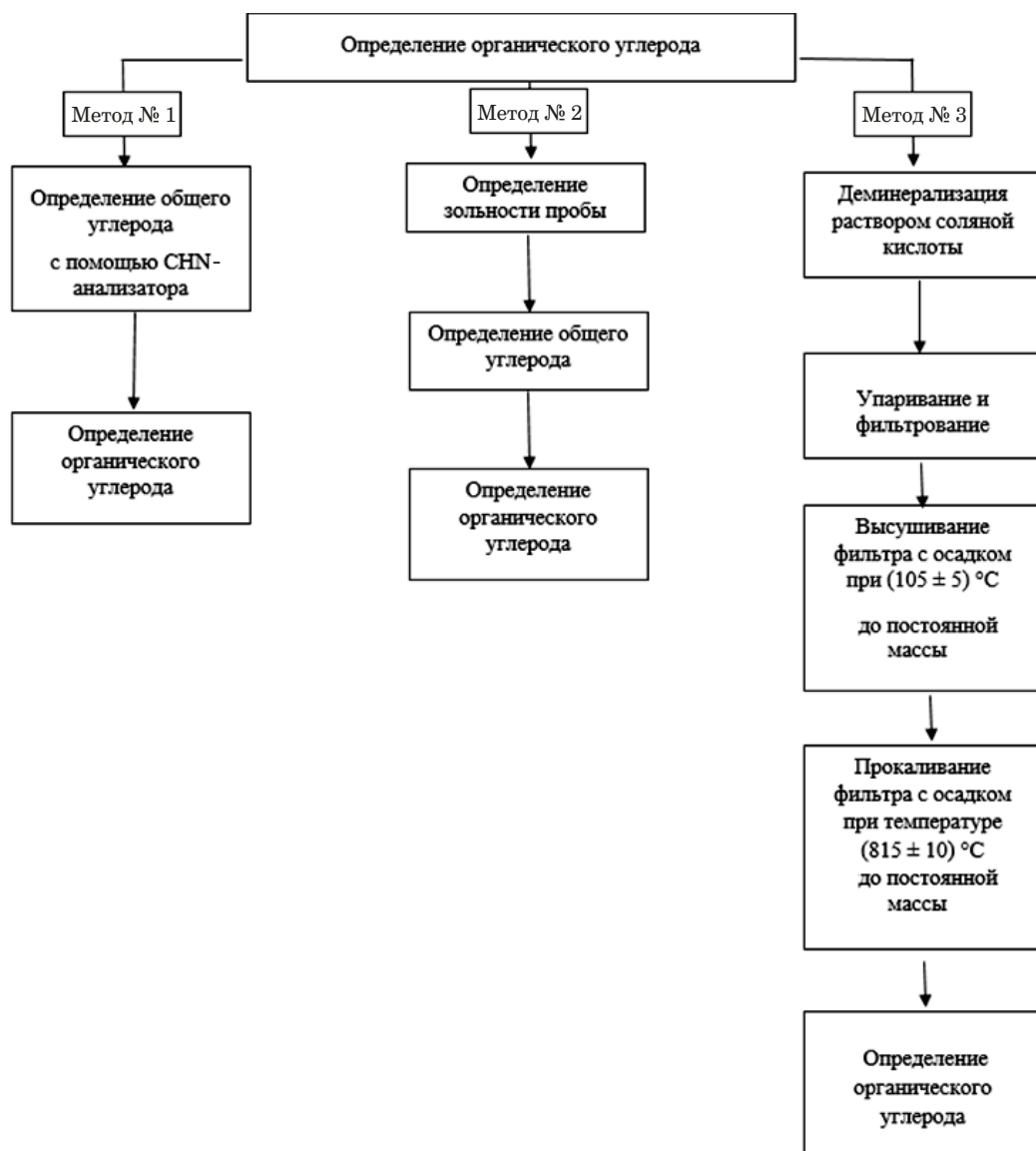
По результатам проведенного обзора методов определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей была выбрана комбинация прямого метода и ряда инструментальных методов анализа для дополнительных исследований. Цель настоящего исследования состояла в обобщении методических подходов и выборе наиболее эффективного для определения содержания органического углерода в пробах отходов добычи, переработки и сжигания углей.

Материалы и методы исследования

Методы измерений. Для разработки методики определения содержания органического углерода выбраны три метода, представленные на рисунке в виде блок-схемы.

Метод № 1 основан на совместном применении стандартизованных методик определения общего [28] и карбонатного [29] углерода в твердом минеральном топливе. На первом этапе определяют содержание общего углерода с применением анализатора газообразующих элементов CHN, затем — содержание карбонатного углерода, рассматриваемого как НОУ, и рассчитывают содержание органического углерода по разности содержаний общего и карбонатного углерода.

Метод № 2. Содержание органического углерода определяют через определение зольности, влаги и содержания карбонатного углерода. Результаты определения зольности с поправкой



Блок-схема методов определения содержания органического углерода
 Block diagram of the methods used for determining the content of organic carbon

на влагу рассматривают как содержание общего углерода, затем по аналогии с методом № 1 определяют содержание карбонатного углерода и рассчитывают содержание органического углерода по разности. Следует отметить, что этот метод применяют в настоящее время при оценке потерь полезного ископаемого при добыче и обогащении углей^{1,2}, причем учет карбонатного углерода при этом не предусматривается.

¹ Инструкция по расчету промышленных запасов, определению и учету потерь угля (сланца) в недрах при добыче (утв. Министерством топлива и энергетики РФ 11 марта 1996 г.).

² РД 03-306-99. Инструкция по определению и нормированию потерь угля (сланца) при переработке (утв. постановлением Госгортехнадзора России от 11.08.99 № 62).

Метод № 3. Последовательно проводят стадии деминерализации пробы соляной кислотой, высушивания при 105 ± 5 °C, прокаливания полученного остатка при температуре 815 ± 10 °C до постоянной массы. За содержание органического углерода принимают разность масс до и после прокаливания деминерализованного остатка.

Материалы и оборудование. Для определения органического углерода в отходах добычи и сжигания углей использовали пробы аналитической крупности (<200 мкм), подготовленные путем последовательного измельчения в щековой, валковой дробилках и в истирателе. Для исключения изменения влажности пробы за счет сорбции/десорбции воды пробу кондиционировали и тщательно перемешивали. Влагу воздушно-сухой пробы определяли высушиванием навески в сушильном шкафу при температуре 105 ± 5 °C до постоянной массы.

110 °С³. Информация о пробах представлена в табл. 1. Ожидаемые значения массовой доли органического углерода в пересчете на воздушно-сухое состояние находятся в диапазоне от 0 до 60 %.

Содержание органического углерода определяли методами № 1 и № 2 косвенно путем определения общего углерода за вычетом углерода минеральной части проб. Было принято допущение, что углерод минеральной части проб представлен карбонатами.

Для определения общего углерода методом № 1 использовали анализатор углерода, азота и водорода TruSpec (LECO Corporation, США), который градуировали с применением стандартного образца состава этилендиаминтетрауксусной кислоты ГСО 9655–2010. Анализ проводили при температуре печи 950 °С (по два параллельных определения для каждой пробы), полученные данные пересчитывали на сухое вещество.

Для определения карбонатного углерода применяли установку, рекомендованную в работе [29]. Калибровку осуществляли с применением стандартного образца массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты ГСО 10450–2014. Для определения карбонатного углерода помещали анализируемую пробу в реакционную склянку, затем добавляли разбавленную соляную кислоту и определяли объем выделившегося диоксида углерода с помощью газоизмерительной бюретки. Примерное время протекания реакции составляло пять минут.

Содержание железа в пробах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра iCAP 7200 Duo (Thermo Fisher Scientific, США) согласно ГОСТ Р 54237–2010⁴.

Обсуждение результатов

Сопоставление результатов определения органического углерода в пробах отходов добычи, переработки и сжигания углей, полученных разными методами. Результаты определения органического углерода в пробах отходов добычи, переработки и сжигания углей, полученные методами № 1 и № 2, представлены в табл. 2, 3.

Следует отметить ограничение инструментального метода определения общего углерода (метод № 1) — отсутствие контроля полноты сжигания анализируемой пробы, а также несоответ-

Таблица 1. Перечень проб, используемых для апробации методики измерений

Table 1. List of the samples used in the development of the measurement procedure

Номер пробы	Краткая характеристика пробы
1	Зола от сжигания рядового длиннопламенного угля из котельной
2	Золошлаковый отход из золоотвала предприятия по сжиганию бурого угля
3	Зола уноса от сжигания рядового длиннопламенного угля
4	Шлак от сжигания рядового длиннопламенного угля из котельной
5	Шлак от сжигания рядового длиннопламенного угля
6	Глиежи (горельник)

Таблица 2. Результаты определения органического углерода методом № 1

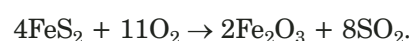
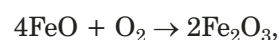
Table 2. Results of determining the content of organic carbon obtained by method No. 1

Номер пробы	Массовая доля в пересчете на сухое вещество		
	Общего углерода C^d , %	Углерода карбонатов $C_{CO_2}^d$, %	Органического углерода C_o^d , %
1	58,0	0,28	57,7
2	8,6	0,15	8,5
3	25,1	0,30	24,8
4	31,9	0,31	31,6
5	34,2	0,25	34,0
6	1,1	0,14	Менее 1,0

ствие матрицы стандартного образца, использованного для построения градуировочной характеристики, анализируемым пробам.

Метод № 2 можно использовать лишь как дополнительный, поскольку в минеральной части отходов могут присутствовать составляющие, в частности, соединения железа, которые при окислении также могут влиять на изменение массы.

Окисление органической части отходов протекает с уменьшением массы за счет выделения парогазовых продуктов ($CO_2 + H_2O$), в то время как окисление различных минеральных форм, в частности, соединений железа, может приводить как к увеличению, так и к уменьшению массы остатка в процессе озоления:



В табл. 4 приведены результаты определения железа в исследуемых пробах: видно, что высокое содержание железа в образце № 6 соответ-

³ ГОСТ 33503–2015 (ISO 11722:2013, ISO 5068-2:2007). Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги в аналитической пробе.

⁴ ГОСТ Р 54237–2010. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Таблица 3. Результаты определения органического углерода методом № 2**Table 3.** Results of determining the content of organic carbon, obtained by method No. 2

Номер пробы	Зольность в пересчете на сухое вещество, A^d , %	Массовая доля общего углерода в пересчете на сухое вещество, C^d , %	Массовая доля аналитической влаги, W^a , %	Массовая доля углерода карбонатов в пересчете на сухое вещество, $C_{CO_2}^d$, %	Массовая доля органического углерода в пересчете на сухое вещество, C_o^d , %
1	38,0	62,0	1,4	0,28	60,3
2	87,8	12,2	1,8	0,15	10,3
3	68,6	31,4	0,9	0,30	30,2
4	62,4	37,6	1,2	0,31	36,1
5	57,2	42,8	1,7	0,25	40,9
6	92,7	7,3	2,3	0,14	4,9

Таблица 4. Результаты определения железа в пробах**Table 4.** Results of determining the content of iron in samples

Номер пробы	Содержание железа, г/т
1	26 598
2	34 776
3	31 218
4	30 841
5	20 761
6	39 679

вует максимальному различию в значениях содержания органического углерода, определенно-го методами № 2 и № 1.

Результаты определения органического углерода в пробах отходов добычи, переработки и сжигания углей методом № 3 представлены в табл. 5.

Метод № 3 разработан с учетом основных положений РД 34.09.603-88⁵. Предлагаемый метод не имеет инструментальных ограничений, повышение точности может быть достигнуто как путем использования калиброванного оборудования, так и путем методических решений — выбором основных методических параметров, статистической обработкой.

Разработка методики определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей. В основу разрабатываемой методики положено определение несгоревшего углерода в пробах золы и шлаков, отпускаемых потребителям ТЭЦ, в соответствии с РД 34.09.603-88. Изложенный там способ имеет ряд ограничений: распространение области применения только на отходы сжигания углей, отсут-

Таблица 5. Результаты определения органического углерода методом № 3**Table 5.** Results of determining the content of organic carbon, obtained by method No. 3

Номер пробы	Массовая доля органического углерода в пересчете на сухое вещество, C_o^d , %	Размах результатов, %
1	59,84	0,88
2	11,48	0,34
3	31,14	0,43
5	43,72	0,31
6	0,52	0,18

ствие четкого определения измеряемой величины, а также информации о точности измерений. В связи с этим на первом этапе разработки необходимо проверить применимость методики для расширенного круга объектов, включающего помимо проб отходов сжигания углей также пробы отходов их добычи и переработки.

Сущность методики определения органического углерода в пробах добычи, переработки и сжигания углей заключается в следующем. Навеску воздушно-сухой пробы обрабатывают раствором соляной кислоты, полученный раствор с осадком упаривают, затем фильтруют через беззольный фильтр «синяя лента». Фильтр с остатком промывают горячей бидистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-ионы по нитрату серебра. Данный цикл операций необходим для удаления минеральной части, которая могла бы внести ошибку в последующие измерения. Промытый фильтр с остатком помещают в заранее подготовленный тигель и высушивают до постоянной массы (P_1) в сушильном шкафу при температуре 105 ± 5 °С. Остаток с фильтром прокалывают в муфельной печи до постоянной массы (P_2) при температуре 815 ± 10 °С. После прокалывания тигель остужают сначала на воздухе, а затем в эксикаторе.

В процессе проверки применимости методики измерений проведено уточнение параметров из-

⁵ РД 34.09.603-88. Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями (утв. Главным научно-техническим Управлением энергетики и электрификации Минэнерго СССР 07.07.88 с изменением от 30.06.93).

Таблица 6. Результаты уточнения параметров измерений
Table 6. Results of refinement of the measurement parameters

Параметр	Значение параметра, установленное в РД 34.09.603-88	Уточненное значение параметра
Объем раствора соляной кислоты, см ³	300 – 400	300
Время выпаривания, ч	3 – 4	2
Объем воды для промывки фильтра с остатком после деминерализации и фильтрования, см ³	Не установлено	1000
Температура озонения высушенного фильтра с остатком, °C	Не установлено	815

мерений, установленных в РД 34.09.603-88 (табл. 6).

Массовую долю растворенных веществ (R , %) рассчитывают по формуле:

$$R = \frac{a^d - P_1}{a^d} \cdot 100, \quad (1)$$

где a^d — масса навески в пересчете на сухое вещество, г; P_1 — масса сухого остатка после контрольного просушивания, г.

Массовую долю нерастворимого остатка (K , %) рассчитывают по формуле:

$$K = P_2/a^d \cdot 100, \quad (2)$$

где P_2 — масса сухого остатка после контрольного прокаливания, г.

Общую зольность пробы (A^d , %) рассчитывают по формуле:

$$A^d = K + R. \quad (3)$$

Массовую долю органического углерода (C_o^d , %) рассчитывают по формуле:

$$C_o^d = 100 - A^d. \quad (4)$$

Подставляя формулы (1) – (3) в (4), получаем формулу для расчета массовой доли органического углерода (C_o^d , %):

$$C_o^d = \frac{P_1 - P_2}{a^d} \cdot 100. \quad (5)$$

Для оценки показателей прецизионности методики измерений было проведено по 6 параллельных определений в трех пробах золы. Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 7.

Методика измерений дополнительно была опробована при анализе объектов с матрицами похожего состава, диапазон содержаний остаточного углерода в которых составлял от 1 до 6 % (табл. 8).

По результатам предварительных исследований установлены ожидаемые метрологические

характеристики методики определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей: диапазон определяемых содержаний — от 1,0 до 60,0 % включительно, границы абсолютной погрешности ($P = 0,95$) — 0,5 – 3 %.

Ожидаемое назначение методики — определение органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей при проведении высокоточных измерений. В перспективе методика может быть использована также для установления метрологических характеристик стандартных образцов состава отходов добычи, переработки и сжигания углей.

Сформулированы планы дальнейших исследований по разработке и аттестации методики измерений, включающие проведение следующих работ:

1) использование модельных веществ для установления области применения;

2) проверка диапазона измерений с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления;

3) использование других методов для подтверждения полноты извлечения углерода, в частности, термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием;

4) экспериментальная оценка метрологических характеристик методики измерений.

Заключение

Проведен обзор существующих методов определения органического углерода, применяемых для анализа различных природных и техногенных веществ и материалов. Показано, что результаты определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей, получаемые различными методами, зачастую не согласуются между собой.

На основании проведенного обзора для разработки методики определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей выбраны три метода, применяемых при анализе объектов близкого состава. По результатам экспериментальных исследований и с

учетом возможных ограничений выбран один метод, который был положен в основу методики измерений, включающий предварительную деминерализацию навески пробы, упаривание и фильтрование полученного раствора, высушивание и последующее прокаливание фильтра с осадком.

Применимость разработанной методики определения органического углерода помимо отходов сжигания углей (шлаков и золы с угольных ТЭЦ) распространяется на отходы их добычи и переработки (специально подготовленные пробы и пробы отобранных пород с угольных разрезов).

Выполнена предварительная оценка метрологических характеристик предложенной методики, сформулированы планы по ее дальнейшему усовершенствованию и аттестации.

Данная методика может быть использована при анализе образцов сравнения, используемых для построения градуировочных характеристик

для определения органического углерода инструментальными методами с применением on-line и экспресс-анализаторов, а также для установления метрологических характеристик стандартных образцов состава золы угля по показателю «остаточный органический углерод».

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. Alvarez-Salgado X. A., Miller A. E. J. Simultaneous determination of dissolved organic carbon and total dissolved nitrogen in seawater by high temperature catalytic oxidation: conditions for precise shipboard measurements / Mar. Chem. 1998. Vol. 62. N 3 – 4. P. 325 – 333. DOI: 10.1016/S0304-4203(98)00037-1

Таблица 7. Результаты определения органического углерода по разработанной методике

Table 7. Results of measuring the mass fraction of organic carbon according to the developed procedure

Номер пробы	Номер испытания	Массовая доля органического углерода, %	Среднее значение, %	Среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности, $S_{R,л}$, %
1	1	61,58	60,89	0,58
	2	60,48		
	3	60,50		
	4	60,44		
	5	61,69		
	6	60,67		
2	1	10,03	10,64	0,74
	2	9,70		
	3	11,65		
	4	11,31		
	5	10,69		
	6	10,45		
3	1	30,88	30,04	0,49
	2	29,75		
	3	30,21		
	4	30,16		
	5	29,53		
	6	29,72		

Таблица 8. Перечень дополнительных проб, используемых для опробования методики измерений

Table 8. List of additional samples used to test the measurement procedure

Номер пробы	Краткая характеристика пробы	Массовая доля органического углерода в пересчете на сухое вещество, C_o^d , %	Размах результатов, %
7	Порода после буровзрывных работ	5,81	0,18
8	Порода алевролит, подстилающий угольный пласт	4,42	0,04
9	Порода вскрыши	2,43	0,18

2. **Shao H., Dong H., Liu Y., et al.** Chemiluminescence quenching capacity as a surrogate for total organic carbon in wastewater / *J. Hazard. Mater.* 2022. Vol. 440. 129765. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129765
3. **Meador J. P.** The interaction of pH, dissolved organic carbon, and total copper in the determination of ionic copper and toxicity / *Aquat. Toxicol.* 1991. Vol. 19. N 1. P. 13 – 32. DOI: 10.1016/0166-445X(91)90025-5
4. **Rouwenhorst R. J., Jzn J. F., Scheffers W. A., van Dijken J. P.** Determination of protein concentration by total organic carbon analysis / *J. Biochem. Biophys. Methods.* 1991. Vol. 22. N 2. P. 119 – 128. DOI: 10.1016/0165-022X(91)90024-Q
5. **Zhu L., Zhou X., Liu W., Kong Z.** Total organic carbon content logging prediction based on machine learning: A brief review / *Energy Geosci.* 2023. Vol. 4. N 2. 100098. DOI: 10.1016/j.engeos.2022.03.001
6. **Alvarez G., Shahzad T., Andanson L., et al.** Catalytic power of enzymes decreases with temperature: New insights for understanding soil C cycling and microbial ecology under warming / *Global Change Biol.* 2018. Vol. 24. N 9. P. 4238 – 4250. DOI: 10.1111/gcb.14281
7. **Basile-Doelsch I., Balesdent J., Pellerin S.** Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil / *Biogeosciences.* 2020. Vol. 17. P. 5223 – 5242. DOI: 10.5194/bg-17-5223-2020
8. **Knorr W., Prentice I. C., House J. I., Holland E. A.** Long-term sensitivity of soil carbon turnover to warming / *Nature.* 2005. Vol. 433. P. 298 – 301. DOI: 10.1038/nature03226
9. **Ondrasek G., Rengel Z.** Review: Environmental salinization processes: Detection, implications & solutions / *Sci. Total Environ.* 2021. Vol. 754. 142432. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142432
10. **Dell'Abate M. T., Canali S., Trinchera A., et al.** Thermal analysis in the evaluation of compost stability: a comparison with humification parameters / *Nutr. Cycling Agroecosyst.* 1998. Vol. 51. P. 217 – 224. DOI: 10.1023/A:1009734816502
11. **Wei S., Li Z., Sun Y., et al.** A comprehensive review on biomass humification: Recent advances in pathways, challenges, new applications, and perspectives / *Renewable and Sustainable Energy Rev.* 2022. Vol. 170. 112984. DOI: 10.1016/j.rser.2022.112984
12. **Lv B., Jiao F., Chen Z., et al.** Separation of unburned carbon from coal fly ash: Pre-classification in liquid – solid fluidized beds and subsequent flotation / *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. Vol. 165. P. 408 – 419. DOI: 10.1016/j.psep.2022.07.031
13. **Nelson D. W., Sommers L. E.** Total carbon, organic carbon, and organic matter / *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties.* — Madison, Wisconsin, USA: John Wiley & Sons, 1983. Vol. 9. P. 539 – 579. DOI: 10.2134/agromonogr9.2.2ed.c29
14. **Kuchel M., Švédová B., Raclavská H., et al.** Measurement of organic and elemental carbon in the char deposits from the combustion of permitted and undesirable fuels in domestic boilers / *Fuel.* 2022. Vol. 319. 123749. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.123749
15. **Bisutti I., Hilke I., Raessler M.** Determination of total organic carbon — an overview of current methods / *TrAC Trends Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. N 10 – 11. P. 716 – 726. DOI: 10.1016/j.trac.2004.09.003
16. **Shetty A., Goyal A.** Total organic carbon analysis in water — A review of current methods / *Materials Today: Proc.* 2022. Vol. 65. Part 8. P. 3881 – 3886. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.07.173
17. **Paniz J. N. G., Flores E. M. M., Dressler V. L., Martins A. F.** Flow injection turbidimetric determination of total organic carbon with a gas – liquid transfer microreactor / *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 445. N 2. P. 139 – 144. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01263-6
18. **Nieuwenhuize J., Maas Y. E. M., Middelburg J. J.** Rapid analysis of organic carbon and nitrogen in particulate materials / *Mar. Chem.* 1994. Vol. 45. N 3. P. 217 – 224. DOI: 10.1016/0304-4203(94)90005-1
19. **Schumacher B. A.** Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. — Washington: U.S. Environmental Protection Agency, 2002. — 23 p.
20. **Byers S. C., Mills E. L., Stewart P. L.** A comparison of methods of determining organic carbon in marine sediments, with suggestions for a standard method / *Hydrobiologia.* 1978. Vol. 58. P. 43 – 47. DOI: 10.1007/BF00018894
21. **David M. B.** Use of loss-on-ignition to assess soil organic carbon in forest soils / *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 1988. Vol. 19. N 14. P. 1593 – 1599. DOI: 10.1080/00103628809368037
22. **Avgushevich I. V., Sidoruk E. I., Bronovets T. M.** Standard methods for coal testing. Coal classification. — Moscow: Reklama Master, 2019. — 576 p. [in Russian].
23. **Santisteban J. I., Mediavilla R., Lopez-Pamo E., et al.** Loss on ignition: a qualitative or quantitative method for organic matter and carbonate mineral content in sediments? / *J. Paleolimnol.* 2004. Vol. 32. P. 287 – 299. DOI: 10.1023/B:JOPL.0000042999.30131.5b
24. **Mu Y., Saffarzadeh A., Shimaoka T.** Influence of ignition process on mineral phase transformation in municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash: Implications for estimating loss-on-ignition (LOI) / *J. Waste Manag.* 2017. Vol. 59. P. 222 – 228. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.09.028
25. **Styszko-Grochowiak K., Gołas J., Jankowski H., Kozinski S.** Characterization of the coal fly ash for the purpose of improvement of industrial on-line measurement of unburned carbon content / *Fuel.* 2004. Vol. 83. N 13. P. 1847 – 1853. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.03.005
26. **Mohebbi M., Rajabipour F., Scheetz B. E.** Reliability of Loss on Ignition (LOI) Test for Determining the Unburned Carbon Content in Fly Ash / *World of Coal Ash (WOCA) Conference, Nashville, TN, 2015.*
27. **Bartonova L.** Unburned carbon from coal combustion ash: An overview / *Fuel Proc. Technol.* 2015. Vol. 134. P. 136 – 158. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.028
28. **ISO 29541:2010.** Solid mineral fuels. Determination of total carbon, hydrogen and nitrogen content. Instrumental method. <https://www.iso.org/standard/45546.html> (accessed December 27, 2022).
29. **ISO 925–2019.** Solid mineral fuels. Determination of carbonate carbon content. Gravimetric method. <https://www.iso.org/standard/75880.html> (accessed December 27, 2022).