

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Голынец Ольга Станиславовна

МЕТОДИЧЕСКОЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФТОРА, РТУТИ И ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА И БЕЗОПАСНОСТИ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ ИХ
ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ

2.5.22 Управление качеством продукции. Стандартизация. Организация производства

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
Доктор технических наук, старший научный сотрудник,
профессор кафедры БЭГП, руководитель НУИЛ «Физико-химии угля»
Эпштейн Светлана Абрамовна

Москва – 2026

ВВЕДЕНИЕ

Современная угольная промышленность сталкивается с растущими вызовами, связанными с необходимостью обеспечения как безопасности и качества угольного сырья, так и максимально полной переработки образующихся отходов. Качество угольной продукции для экспорта помимо технологических характеристик определяется нормированным содержанием таких потенциально опасных элементов как фтор, ртуть, мышьяк и хлор. В свою очередь, содержание остаточного угля или продуктов его неполного сжигания характеризует полноту извлечения полезного ископаемого при добыче, обогащении и переработке углей, безопасность размещения отходов и успешность их вторичного использования. Управление качеством и безопасностью угольной продукции и образующихся отходов основано на производственном технологическом и экологическом контроле и системе подтверждения соответствия на внутреннем и экспортном рынках. Однако, в настоящее время определение таких элементов как фтор и ртуть в углях и угольной продукции, особенно для целей экспорта, основано на использовании национальных и международных стандартов, имеющих значительные различия по способу пробоподготовки, по методам, и, соответственно, диапазонам и характеристикам погрешности. Такое разнообразие методов, в первую очередь, связано с различием форм нахождения фтора и ртути в угле, в том числе в его минеральной и органической составляющих. Для определения органического углерода, представляющего остаточный уголь или продукты его неполного сжигания в отходах добычи и переработки, традиционно используют разные методы озоления, что не обеспечивает учет минерального (карбонатного) углерода, разных форм влаги и изменение массы за счет окисления соединений железа.

Все вышеуказанное создает существенные проблемы при подтверждении соответствия угольной продукции, аттестации отходов, приводит к претензиям по качеству экспортируемых углей и появлению недостоверной информации о составе отходов. С другой стороны, отсутствие на отечественном рынке метрологического обеспечения определения фтора, ртути и органического углерода в виде методик измерений, с установленными показателями точности (правильности и прецизионности), стандартных образцов состава углей и отходов в части аттестованных показателей содержаний указанных элементов, препятствует объективной и достоверной оценке результатов их измерений. В связи с этим, разработка надежного методического и метрологического обеспечения измерений массовой доли фтора, ртути и органического углерода для получения достоверной информации о качестве и безопасности углей и отходов их добычи и переработки является актуальной научной задачей. Решение этой задачи позволит создать надежную основу для подтверждения соответствия, каталогизации продукции, а также для внедрения эффективных систем управления качеством и безопасностью углей и отходов их переработки.

Работа выполнена в рамках Стратегического проекта «Технологии устойчивого развития» Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030».

Цель работы заключается в разработке методик с улучшенными метрологическими характеристиками, достаточными для создания отечественных стандартных образцов содержания фтора и ртути в углях, а также органического углерода в отходах их добычи и переработки для обеспечения современных требований по точности и прослеживаемости измерений при производственном и экологическом контроле.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Повышение точности разработанных методик определения фтора и ртути в углях основано на использовании информации о формах нахождения элементов в составе органической и минеральной части углей, а также на снижении составляющих погрешности, обусловленных способом пробоподготовки и принятым методом анализа.

2. Определение органического углерода в минеральных отходах добычи и переработки углей основано на исключении мешающего влияния разных форм влаги, карбонатов и окисления соединений железа.

3. Разработанные стандартные образцы содержания фтора, ртути и органического углерода позволяют повысить достоверность информации при контроле показателей качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается: применением современного аналитического оборудования и статистической обработки полученных результатов; применением методов добавок и разбавления для установления показателей точности в разных диапазонах концентрации элементов; применением углей разных угольных бассейнов и месторождений, реальных отходов и модельных образцов с контролируемым количеством углерода; прослеживаемость и подтверждение повышения точности разработанных методик и стандартных образцов обеспечивается реализацией экспериментальных исследований на государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173 (далее – ГЭТ 173), хранение и применение которого осуществляется в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева».

Методы исследований. В работе использованы инструментальные методы химического и физико-химического анализа веществ и материалов, в том числе гравиметрический метод, атомно-абсорбционная спектрометрия с пиролитической приставкой; ион-селективное титрование; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим детектированием, волнометрическое титрование.

Научная новизна работы

1. На основании данных, полученных с применением термогравиметрического анализа, синхронизированного с масс-спектрометрическим детектированием, экспериментально доказано, что изменение массы при озолении отходов добычи и переработки углей происходит преимущественно за счет углерода, содержащегося как в органической, так и в минеральной форме, который выделяется в форме оксидов совместно с водой (свободной и кристаллизационной) и оксидами серы.

2. Разработаны методики определения фтора и ртути в углях, для которых подтверждено повышение точности по сравнению с применяемыми стандартизованными методиками.

3. Впервые разработана методика определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей, основанная на применении стадии предварительной деминерализации проб для снижения мешающего влияния соединений железа, разных форм влаги и карбонатов на изменение массы пробы при озолении.

4. Впервые созданы и охарактеризованы отечественные стандартные образцы состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора, ртути, а также стандартные образцы твердых отходов добычи и переработки углей с аттестованными значениями массовой доли органического углерода.

Практическая значимость работы

Разработанные стандартные образцы состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора, ртути, а также стандартные образцы состава твердых отходов добычи и переработки углей с аттестованными значениями массовой доли органического углерода утверждены в качестве ГСО 11484-2020, ГСО 12118-2023, ГСО 12825-2025/ГСО12827-2025 и ГСО 13055-2025, отвечают современным требованиям по метрологической прослеживаемости и позволяют существенно упростить процедуры контроля качества и безопасности углей и отходов их добычи и переработки, в том числе при таможенном контроле, а также повысить точность и качество калибровки, градуировки экспрессных анализаторов состава углей.

Разработанные стандартные образцы серийно выпускаются в НИТУ МИСИС и УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», внедрены в практику производственных лабораторий угольной промышленности, а также аккредитованных лабораторий, функционирующих в области подтверждения соответствия угля и продуктов его переработки.

«Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом» (далее – Методика) используется на разрезе «Черногорский» ООО «СУЭК-Хакасия» для определения органического углерода во вскрышных и вмещающих горных породах, образующихся при добыче углей. Применение этой Методики позволило обосновать

ранжирование пород по склонности к самовозгоранию. Методика включена в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами на отвалах горных пород разреза «Черногорский».

Апробация работы. Основные положения работы докладывались на IV Съезде аналитиков России 2022 г (ОНТИ ГЕОХИ РАН г. Москва); международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» 2021, 2023 гг (ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская область); международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» 2022, 2024 гг (ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», Екатеринбург); международном научном симпозиуме «Неделя горняка» в 2023, 2024 и 2025 гг (НИТУ МИСИС, г. Москва); Ежегодном собрании ассоциации «Аналитика» в 2023, 2024 и 2025 гг (Ассоциация Аналитика, Москва); международной научно-технической конференции Метрология 2024 г (БелГИМ, Республика Беларусь); VIII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике» 2024 г (Пермь); Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» 2023, 2024, 2025 гг (УрФУ, Екатеринбург); международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений» 2025 г (ФГУП «ВНИИФТРИ», Ярославль).

Публикации. Основные положения и результаты работы опубликованы в 17 печатных изданиях, из них – 5 в изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI, в том числе 2 в журналах, рекомендуемых ВАК по специальности защищаемой диссертации и 12 в сборниках трудов международных и российских конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа включает введение, 6 глав, заключение, список используемой литературы из 95 источников, 5 приложений. Общий объем работы составляет 176 страниц, включая 14 рисунков, 58 таблиц.

Благодарности.

Автор выражает признательность руководству УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» за оказанное доверие и возможность на протяжении более пятнадцати лет заниматься научной деятельностью в направлении прикладной и фундаментальной влагометрии, разработкой и производством стандартных образцов; особая признательность коллективу лаборатории 241 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Глубокая благодарность прежде всего научному руководителю, Эпштейн Светлане Абрамовне, а также доктору химических наук Медведевских Марии Юрьевне, за поддержку на всех этапах выполнения работы. Автор благодарит коллектив лаборатории «Физико-химия углей» НИТУ МИСИС за совместные исследования в области контроля состава и свойств угля и продуктов их добычи и переработки, а также за налаженный выпуск стандартных образцов.

Отдельная благодарность коллегам из АО «Западно-Сибирский испытательный центр» за предоставленные для исследований стандартные образцы состава аргиллита ГСО 7223-96, а также предприятиям угольной промышленности группы компаний «Сибирская угольная энергетическая компания» – за интерес, проявленный к диссертационной работе и готовность к внедрению ее результатов.

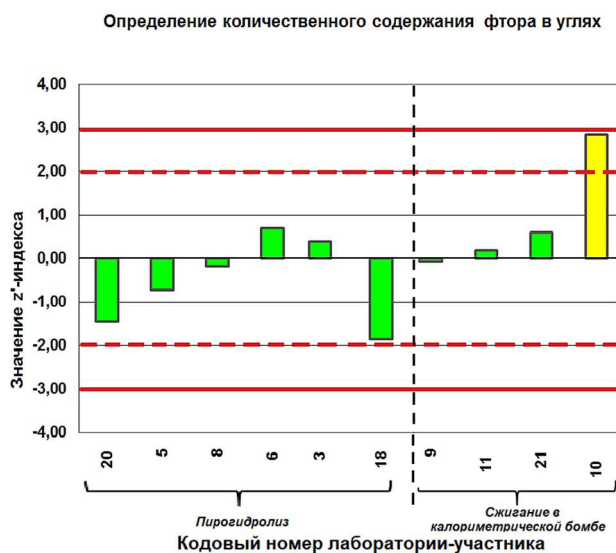
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Показатели качества, отражающие безопасность угольной продукции, устанавливаются по содержанию потенциально опасных элементов в соответствии с ГОСТ 32464-2013 «Угли бурые, каменные и антрацит. Общие технические требования». К таким показателям относят содержание в углях серы, хлора и мышьяка. При экспорте угля в Китайскую Народную Республику обязательными являются, дополнительно к российским, еще 3 показателя – фтор, ртуть и фосфор. Исследования российских и зарубежных ученых, таких как Арбузов С.И., Кетрис М.П., Машьянов Н.Р., Погарев С.Е., Силютин С.А., Шпирт М.Я., Эпштейн С.А., Юдович Я.Э. показали, что такие микроэлементы как фтор и ртуть могут находиться в углях в разных минеральных формах и в составе органического вещества, что осложняет их определение при использовании разных способов пробоподготовки.

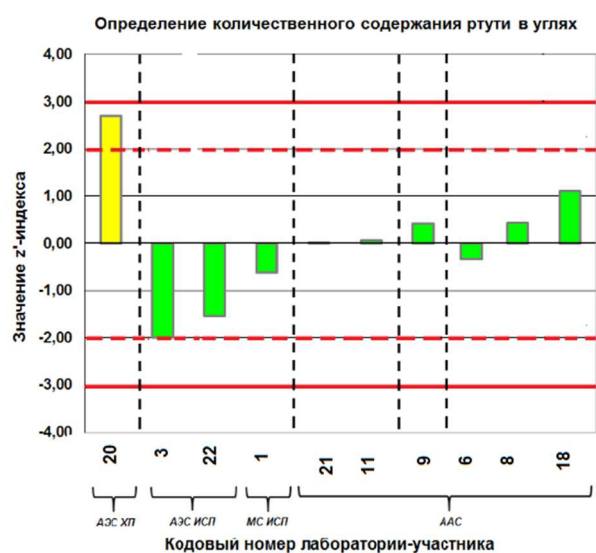
Для детального изучения в рамках настоящей работы были выбраны два наиболее проблемных с аналитической точки зрения элемента: фтор и ртуть, для определения которых в углях в настоящее время применяются различные методы. При этом отсутствие надежного средства сравнения не дает возможности сопоставить получаемые результаты и установить один из методов в качестве метрологической опоры. При определении фтора ситуация осложняется еще и тем, что этот показатель подтверждается при поставках российских углей в Китай, а стандарты на определение фтора в Китае и Российской Федерации – негармонизированы.

Отправной точкой данных исследований стали межлабораторные сличительные испытания (МСИ) среди лабораторий угольной промышленности, а также лабораторий, аккредитованных на проведение оценки соответствия твердого минерального топлива, проведенные в период 2020 – 2023 гг. Целью МСИ являлась оценка достоверности и сопоставимости результатов, полученных различными методами при определении показателей состава углей, характеризующих безопасность (массовые доли ртути, хлора, фтора, мышьяка, серы, фосфора и др.).

Из двадцати трех участников данных МСИ по показателям «содержание фтора» и «содержание ртути» результаты получены только от десяти. С одной стороны, сопоставимые характеристики прецизионности методов, применяемых участниками МСИ, позволили их объединить, с другой стороны, небольшое количество участников не позволило провести обработку результатов, разделенных по методам.



а) показатель «массовая доля фтора»



б) показатель «массовая доля ртути»

Рисунок 1 – Результаты МСИ

На рисунках представлены отклонения результата каждого участника МСИ от общего среднего значения. При определении фтора (рисунок 1а) – результаты сгруппировались по способу вскрытия пробы (завершающей стадией анализа у всех участников используется потенциометрия с фтор-селективным электродом). При определении ртути наблюдаются межметодные расхождения (рисунок 1б): результаты, полученные методами атомно-эмиссионной спектроскопии с холодным паром и индуктивно-связанной плазмой (АЭС ХП и АЭС ИСП), систематически ниже, чем результаты, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Для возможности сопоставления результатов определения фтора и ртути различными методами, а также, для выбора арбитражных методов, применяемых при оценке качества угольной продукции необходима разработка надежной метрологической опоры, которая может быть представлена методом анализа и (или) стандартными образцами (далее – СО).

Еще одной актуальной задачей является определение органического углерода, проводимое при оценке рисков негативного воздействия на окружающую среду в отходах добычи и переработки углей при их размещении и использовании. Органический углерод представляет, по сути, остаточный уголь в отходах добычи или продукты его неполного сжигания в отходах переработки углей. Технологическую привлекательность отходов добычи и переработки углей для производства, например, строительных материалов, или безопасность размещения этих отходов, в частности, для исключения рисков самовозгорания, оценивают по содержанию остаточного органического углерода.

Самым распространенным методом определения органического углерода в почвах, донных отложениях, отходах добычи и переработки углей является метод определения потерь при прокаливании, основанный на предположении, что при установленной температуре весь органический углерод пробы превращается в углекислый газ, тогда как углерод неорганической части (преимущественно в составе карбонатов) не разлагается и не влияет на изменение массы пробы. Исследованиям содержания углерода как в природных объектах, так и в отходах добычи и переработки углей посвящены многочисленные работы отечественных и зарубежных ученых, таких как Августевич И.В., Когут Б.М., Тюрин И.В., Bartonova L., Feuerborn H. J., Knorr W., Lei Liu, Zhiqiang Gong и др. Было выявлено, что определение углерода путем классического озоления минеральных отходов приводит к искажению полученных результатов.

Проведенный анализ литературных источников, а также результаты МСИ по показателям безопасности углей, позволили сформулировать следующие **основные задачи исследования**:

1. Проведение экспериментальных исследований при выборе способа пробоподготовки и условий проведения измерений ртути и фтора в углях, а также органического углерода в отходах добычи и переработки угля, с целью снижения потерь перечисленных элементов и учета их нахождения в минеральной и органической формах.

2. Разработка методик измерений массовой доли фтора и ртути в углях, массовой доли органического углерода в отходах добычи и переработки углей и оценка метрологических характеристик.

3. Разработка и последующая оценка метрологических характеристик стандартных образцов с установленным содержанием фтора и ртути в углях и органического углерода в отходах его добычи и переработки;

4. Внедрение разработанных методов и стандартных образцов в практику производственных предприятий.

Объекты и методы

Для проведения исследований были выбраны следующие объекты:

- каменные и бурые угли Буреинского, Кузнецкого, Канско-Ачинского угольных бассейнов, Харанорского месторождения, антрациты Горловского угольного бассейна;
- отходы открытой добычи каменных и бурых углей (включающие вскрышные и вмещающие породы разного состава);
- отходы сжигания углей (золы уноса, шлак, золошлаковые смеси);
- СО состава аргиллита ГСО 7223-96;
- материалы коммерческих калибровочных образцов с установленным содержанием общего углерода производства фирмы LECO серий 67 и 68, представляющие собой порошки угля и кокса.

Отбор и подготовка проб углей для анализа выполнены в соответствии с ГОСТ Р 59252, ГОСТ Р ИСО 13909-6, ПНД Ф 12.4.2.1. Массовая доля серы, фтора, ртути и зольности определены по стандартизованным методикам.

Определение массовой доли воды, потери массы при нагреве и сопутствующих выделяющихся газов, проводилось с применением эталонных установок из состава ГЭТ 173: волюмометрическое титрование с реактивом Фишера и термогравиметрический анализ с масс-спектрометрическим детектированием (далее – ТГА / МС).

Разработка методики определения фтора в угле

Сложившаяся практика определения фтора в углях опирается на пирогидролит или метод сжигания в калориметрической бомбе. Образующийся пиролизат улавливают и детектируют с применением фторид-селективного электрода либо методов ионной хроматографии.

При анализе проведенных МСИ, а также применяемых методов определения показано, что при высокой зольности и высоких концентрациях фтора вскрытие проб в калориметрической бомбе приводит к потере аналита за счет неполного окисления таких минералов как апатит, флюорит, слюды и т.п. И наоборот, потери фтора возможны и при сбросе давления после вскрытия в калориметрической бомбе. При разложении пробы пирогидролитом потери фтора могут быть обусловлены неравномерностью нагрева пробы; неверной скоростью подачи водяного пара и кислорода (что ведет к механическому уносу частиц несгоревшего угля или неполному вскрытию пробы); неполным улавливанием фтора в поглотительном растворе; потерями за счет негерметичности системы разложения.

Для проведения экспериментальных исследований использованы пробы углей разной степени метаморфизма. Выбрано сочетание калориметрическая бомба – как замкнутая система, в которой ниже риски потерь аналита, и потенциометрия – традиционно достаточно точный и надежный титриметрический метод, градуировка которого возможна по стандартным образцам ионов фтора в растворе.

Для повышения точности и снижения потерь фтора использованы следующие методические решения: условия сжигания навески угля в калориметрической бомбе; использован метод двойного смыва бомбы после сжигания, а также выпуска газов из бомбы барботированием через водный раствор с дополнительным контролем в растворе ионов фтора; увеличение объема стакана-приемника до 75 см³ и объема добавляемого буферного раствора до 10 см³; установлены параметры приготовления буферного раствора; скорректированы требования при подготовке электродов для потенциометрического титрования; выбран прямой метод градуировки; установлены процедуры приготовления стандартных растворов; предложен метод достижения необходимого рН раствора для градуировки по индикатору бромкрезоловому зеленому.

При разработке методики было учтено, что высокое содержание фтора характерно для неорганической части углей, поэтому, для исключения возможно неполного извлечения фтора из пробы, а также для отражения основной российской номенклатуры углей в методике установлено требование по зольности (до 30%) и по диапазону содержания фтора (от 25 до 500 мкг/г (ppm)). Методика определения массовой доли общего фтора в углях аттестована и зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (далее – АРШИН) под номером ФР.1.31.2025.52580. Метрологические характеристики приведены в таблице 5.

Разработка методики определения ртути в углях

Для проведения экспериментальных исследований использованы пробы углей разной степени метаморфизма и разных месторождений. В качестве основы для разработки выбран дифференциальный атомно-абсорбционный (ААС) метод прямого измерения массовой концентрации паров ртути. Метод включает термическое разложение пробы с атомизацией ртути и последующее измерение атомного поглощения ртути на резонансной длине волны 253,7 нм с коррекцией неселективного поглощения на основе эффекта Зеемана.

Повышение точности обеспечено путем тщательного выбора параметров методики: установлены критерии приемлемости градуировочной характеристики; заданы более жесткие требования к точности взвешивания, к оборудованию и реактивам; ограничена минимальная масса навески пробы при проведении контроля неселективного поглощения. Разработана процедура построения градуировочной характеристики с применением активированного угля и стандартных образцов содержания ртути в водных растворах и контроля градуировочной характеристики.

Методика измерений массовой доли общей ртути в углях аттестована и зарегистрирована в АРШИН под номером ФР.1.27.2022.44745. Метрологические характеристики методики приведены в таблице 6.

Разработка методики определения органического углерода в отходах добычи и переработки угля

В основу разработки методики измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей положен подход, используемый в сфере энергетики (РД 34.09.603-88) при определении углерода в золе и шлаках твердого топлива, образующихся на теплоэлектроцентралях (ТЭЦ), основанный на кислотном разложении и последующем гравиметрическом методе.

При разработке методики было выявлено, что в минеральной части отходов могут присутствовать компоненты, влияющие на изменение массы при озолении за счет выделения газообразных продуктов, а также различные минеральные формы, в частности соединения железа. Окисление последних способно приводить как к увеличению, так и к уменьшению массы

остатка после прокаливания. В связи с этим одним из этапов разработки стало исследование влияющих факторов, включая компонентный состав анализируемых проб, с целью проверки применимости методики для проб, содержащих серу – спутника железа в пиритах.

Методом ТГА/МС при нагревании проб до 1400 °С исследовано выделение соединений, содержащих серу, углерод и воду. Сопоставление термограмм, полученных в инертной и окислительной средах показало:

- в интервале температур от 35 °С до 175 °С потеря массы обусловлена только выделением воды (как физически связанной – сорбированной, так и химически связанной – воды кристаллогидратов), при этом выделения оксидов серы и углерода не выявлено;
- в интервале температур от 175 °С до 815 °С, потеря массы вызвана выделением химически связанной воды – воды кристаллогидратов, а также оксидов серы и углерода, образующихся как в результате окисления органического вещества, так и в результате разложения основных или кислых солей, вероятно, сульфатов, карбонатов, гидросульфатов или гидрокарбонатов, (рисунок 2);
- при температурах свыше 815°С до 1400 °С выделения воды и оксидов углерода уже не наблюдаются, при этом продолжается выделение оксида серы.

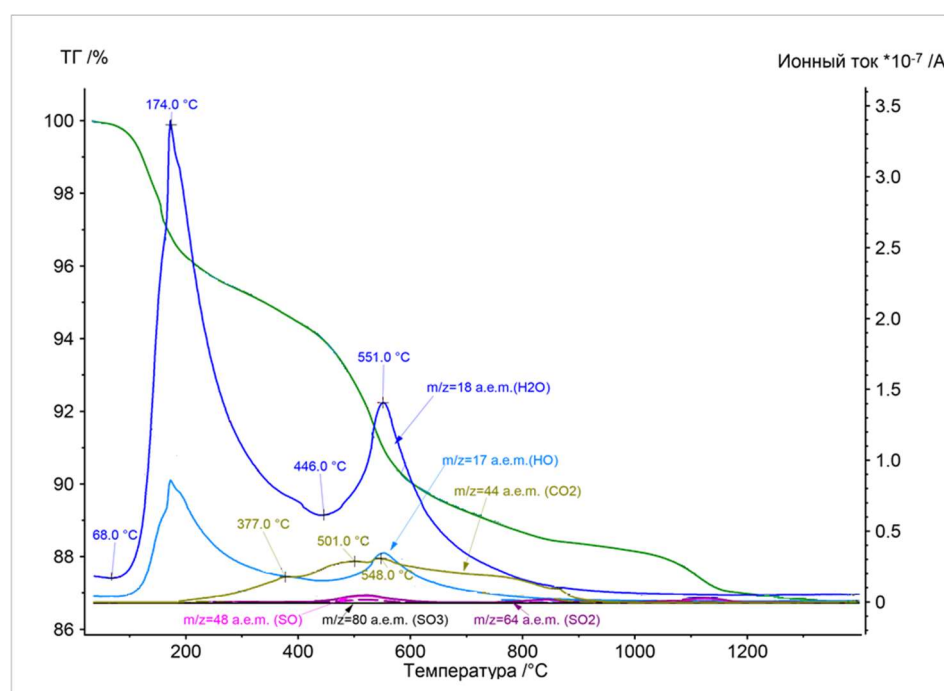

















Рисунок 2 – Выделение оксидов углерода и воды в инертной атмосфере

Таким образом, для исключения влияния железа на результаты измерений отказались от стадии озоления пробы в окислительной среде, для исключения влияния оксида углерода, выделившегося из карбонатов и гидрокарбонатов, а также влияния связанной воды был проведен выбор условий деминерализации и температуры озоления.

Для проведения экспериментальных исследований использованы пробы углей разной степени метаморфизма и разных месторождений, отходы добычи и сжигания углей. При этом диапазон измерений и область применения разрабатываемой методики – широкие, исследований на реальных пробах было недостаточно по причине неравномерности распределения по диапазону содержаний органического углерода.

Для расширения диапазона содержаний органического углерода был предложен способ создания образцов углей разной степени озоления, имитирующих различные этапы сжигания углей. Кратко, способ создания заключался в подготовке специально кондиционированных и гомогенизированных проб и их последовательном озолении (таблица 1).

Таблица 1 – Режимы последовательного озоления проб углей и их внешний вид

Обозначение стадии озоления	Режим последовательного озоления	Внешний вид проб после озоления		
		Бурый уголь	Каменный уголь	Антрацит
T0	Исходная проба			
T1	Нагрев до 250 °С			
T2	Продолжение нагрева до 550 °С			
T3	Выдерживание при 550 °С			
T4	Продолжение нагрева до 815°С			

Подготовка модельных образцов с разной степенью озоления осуществлялась в несколько этапов. На первом этапе проводилось последовательное озоление в токе инертного газа на анализаторе ТГА / МС и рассматривались термограммы с целью выбора участка без резкого изменения выделения воды и оксидов углерода и, соответственно, характеризующегося плато на кривой потери массы. Затем проводился анализ в окислительной среде – как моделирование процесса озоления в муфельной печи и вновь рассматривался интересующий участок. При сохранении стабильности поведения пробы (отсутствие участков резкой потери массы) при озолении в заданных условиях (скорость нагрева, окончательная температура и время), данные

условия озоления выбирались для подготовки модельных образцов в муфельной печи. На рисунке 3 (а, б) показаны термограммы, полученные по результатам последовательного озоления пробы угля каменного по таблице 1.

По предложенному алгоритму были получены пробы с содержанием органического углерода 81,2%, 62,7%, 48,7%, 4,6%, 1,3%.



а)

б)

Рисунок 3 – Термограммы проб угля каменного после озоления

(а) в инертной (сплошная линия) и (б) окислительной (штриховая линия) атмосферах; выделенные участки (красные прямоугольники) демонстрируют отсутствие выделения летучих компонентов при заданных условиях нагрева; термограммы выделения воды (синий), гидроксильных групп (голубой), оксидов углерода (коричневый), потеря массы (зелёный).

Анализ термограмм углей и проб, полученных их последовательным озолением, а также опыт подготовки модельных образцов, имитирующих различные этапы сжигания углей, позволяет сделать следующие выводы:

- для углей низких стадий метаморфизма озоления пробы «до стадии T4» (нагрев до 815°C без выдерживания) недостаточно для полного удаления органического углерода из пробы;
- для получения модельных образцов следует выбирать низкосольные пробы углей;
- температура и время выдерживания устанавливается экспериментально для каждого образца углей.

Кроме того, для расширения области применения методики в диапазон низких значений (менее 1%), а также для равномерного распределения анализируемых проб по диапазону содержаний органического углерода были дополнительно использованы искусственные смеси: аргиллит ГСО 7223-96 (предварительный анализ в котором показал отсутствие органического углерода), и материал коммерческих калибровочных образцов с установленным значением массовой доли общего углерода ($77,0 \pm 1,0$) %.

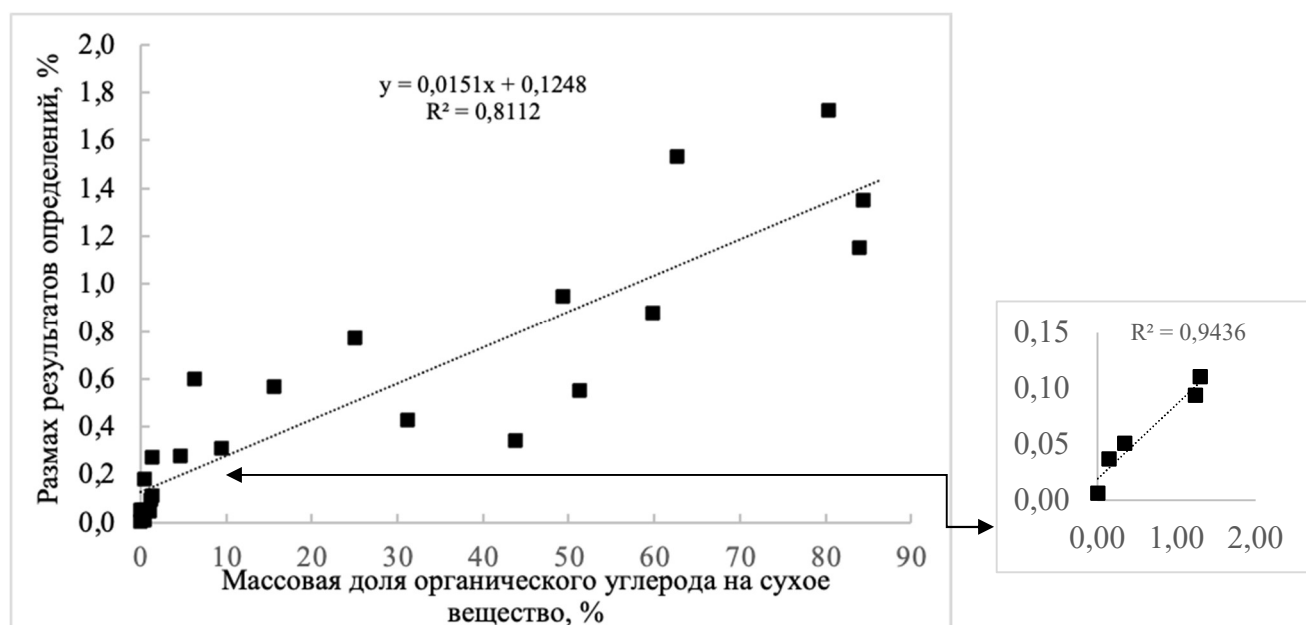


Рисунок 4 – Зависимость размаха результатов параллельных определений от массовой доли органического углерода в анализируемой пробе

Теоретические значения массовой доли органического углерода в созданных смесях: 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 15 %, 25 % и 50 %, для установления характеристик методики привлечен метод добавок в сочетании с методом разбавления. Все полученные результаты для проб отходов сжигания углей (шлаков и золы с угольных ТЭЦ), проб отходов добычи, а также модельных образцов, представлены на рисунке 4. По оси ординат показаны полученные размахи между проведенными параллельными определениями, крупно выделены результаты в диапазоне низких значений органического углерода (менее 1,5 %).

При установлении характеристик погрешности методики измерений было принято решение разделить диапазон измерений на поддиапазоны (с учетом реальных содержаний органического углерода в продуктах добычи и переработки углей) и для каждого назначить

погрешность, кроме того, с понижением ожидаемого значения органического углерода (менее 1%) в пробе регламентировать увеличение массы навески.

Сущность разработанной методики состояла 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 ионы хлора по нитрату серебра. Данный цикл операций необходим для удаления минеральной части, которая могла бы привести к недостоверному результату в последующие измерения. Промытый фильтр с остатком помещают в заранее подготовленный тигель и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре (105 ± 5) °С. Остаток с фильтром прокаливают в муфельной печи до постоянной массы при температуре (815 ± 10) °С. После прокаливания тигель остужают сначала на воздухе, а затем в эксикаторе.

Содержание органического углерода (с учетом массовой доли влаги), X , %, вычисляют по формуле (1)

$$X = \frac{(m_4 - m_3 - m_5) \cdot 10000}{(m_2 - m_1) \cdot (100 - W)}, \quad (1)$$

где m_1 - масса часового стекла, г;

m_2 - масса часового стекла с навеской пробы, г;

m_3 – масса беззольного фильтра, г;

m_4 - масса тигля с фильтром и осадком после высушивания, г;

m_5 - масса тигля с золой, г.

W - массовая доля влаги в пробе, %;

1000-коэффициент, учитывающий единицы измерений.

Методика измерений разработана впервые, аттестована и зарегистрирована в АРШИН.

Характеристики приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Метрологические характеристики методики (ФР.1.31.2023.46507)

Диапазон измерений массовой доли органического углерода, %	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, %	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, %	Границы абсолютной погрешности, %
0,5 - 1,0	0,15	0,20	0,4
1,0 - 5,0	0,3	0,4	0,8
5,0 - 10,0	0,6	1,0	2,0
10,0 - 60,0	1,8	3,0	6,0

Создание стандартных образцов состава углей и продуктов их добычи и переработки

При создании СО содержания фтора и ртути в углях, а также органического углерода в отходах их добычи и переработки были выполнены следующие этапы работы: выбор достаточно однородного

по распределению заданного компонента материала СО; проверка стабильности СО; выбор способа фасовки; установление срока годности; проверка однородности и установление аттестованных значений с применением разработанных методик; для СО с аттестованным содержанием органического углерода проведена идентификация летучих веществ, выделяющихся при нагреве методом ТГА/МС; представлены материалы испытаний СО на утверждение в установленном порядке. Программы экспериментальных исследований составлялись по схемам, регламентированным ГОСТ ISO Guide 35.

СО состава угля каменного Кузнецкого бассейна утверждены в установленном порядке с присвоением номера ГСО 11484-2020 и индекса УК-1 СО МИСИС для СО с массовой долей общего фтора, а также номера ГСО 12118-2023 (УК-2 СО МИСИС) для СО с массовой долей ртути. Отдельным типом были выпущены СО состава угля каменного Южно-Якутского бассейна с массовой долей общего фтора, ГСО 13055-2025 (УК-4 СО МИСИС).

СО состава отходов добычи и переработки углей с аттестованным значением массовой доля органического углерода разработаны впервые и зарегистрированы под номерами ГСО 12825-2025/ГСО12827-2025. Характеристики разработанных СО, в пересчете на материал, высушенный при 105 °С до постоянной массы, приведены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Метрологические характеристики созданных СО

Аттестованная характеристика	Номер ГСО, срок годности	Обозначение единицы величины	Интервал допускаемых аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности
Массовая доля общего фтора	ГСО 11484-2020 Срок годности 1 год	млн ⁻¹	25 – 200	± 6
Массовая доля ртути общей	ГСО 12118-2023 Сроки годности 3 года	млн ⁻¹	0,020 – 0,100	±0,008
Массовая доля общего фтора	ГСО 13055-2025 Сроки годности 2 года	млн ⁻¹	от 50 до 120	±6
			от 180 до 250	±10
			от 250 до 400	±10

Таблица 4 – Метрологические характеристики созданных СО

Аттестованная характеристика	Номер ГСО	Обозначение единицы величины	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности, %
Массовая доля органического углерода	ГСО 12825-2025	%	от 1,5 до 5	±0,4
	ГСО 12826-2025		от 10 до 30	±3
	ГСО 12827-2025		от 30 до 60	±3
Срок годности – 3 года				

Внедрение созданных методик и СО

Разработанные методики обладают повышенной точностью по сравнению со стандартизованными методиками, применяемыми в РФ (от 1,5- до 3-кратного запаса по точности) и могут служить в качестве метрологической опоры при разработке новых методов и при сравнении результатов, полученных разными методами. В таблицах 5 и 6 приведены характеристики методик определения фтора и ртути. Для удобства сравнения значения массовой доли фтора и ртути в таблицах и по тексту выражены в млн⁻¹ (1 млн⁻¹ = 1 ppm = 1 мкг/г = 1 · 10⁻⁴ %).

Таблица 5 – Сравнение методов определения фтора

Метод (методика)	Пределы повторяемости r	Пределы воспроизводимости R
ГОСТ 32982 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общего фтора	$r=10$ млн ⁻¹ (от 10 до 200 млн ⁻¹) $r=20$ млн ⁻¹ (св. 200 до 1000 млн ⁻¹)	$R=20$ млн ⁻¹ (от 10 до 200 млн ⁻¹) $R=15$ % (св. 200 до 1000 млн ⁻¹)
ГОСТ Р 59014 Угли бурые каменные и антрацит. Определение содержания фтора	$r=10$ млн ⁻¹ (от 10 до 200 млн ⁻¹) $r=20$ млн ⁻¹ (св. 200 до 500 млн ⁻¹) $r=10\%$ (св. 500 до 1000 млн ⁻¹)	$R=20$ млн ⁻¹ (от 10 до 200 млн ⁻¹) $R=30$ млн ⁻¹ (св. 200 до 500 млн ⁻¹) $R=15$ % (св. 500 до 1000 млн ⁻¹)
Разработанная методика ФР.1.31.2025.52580	$r=7$ млн⁻¹ (от 25 до 200 млн⁻¹) $r=4\%$ (св. 200 до 500 млн⁻¹)	$R=11$ млн⁻¹ (от 10 до 200 млн⁻¹) $R=7$ % (св. 200 до 500 млн⁻¹)

Таблица 6 – Сравнение методов определения ртути

Метод (методика)	Диапазон, млн ⁻¹	Пределы повторяемости r воспроизводимости R , млн ⁻¹
ГОСТ 32980 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути	от 0,01 до 3,0	$r=8+0,14 X$ $R=20+0,25 Y$
ГОСТ Р 59176 Топливо твердое минеральное. Определение ртути на основе прямого сжигания	от 0,01 до 4,0	$r=0,01+0,1 X$ $R=0,01+0,2 Y$
ГОСТ Р 59177 Топливо твердое минеральное. Определение содержания общей ртути методом атомно-абсорбционной спектрометрии в «холодном паре»	от 0,032 до 0,585	$r=0,012+0,11 X$ $R=0,003+0,25 Y$
Разработанная методика ФР.1.27.2022.44745	от 0,005 до 1	$r=6,9 \%$ $R= 8,3 \%$
Обозначения в таблице: X — среднее значение результатов параллельных определений, полученных в одной лаборатории Y — среднее значение двух определений, полученных в разных лабораториях		

«Методика измерений массовой доли органического углерода в пробах отходов добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива гравиметрическим методом» (далее – Методика) используется на разрезе «Черногорский» ООО «СУЭК-Хакасия» для определения органического углерода во вскрышных и вмещающих горных породах, образующихся при добыче углей. Применение этой Методики позволило обосновать ранжирование пород по склонности к самовозгоранию. Методика включена в Стандарт по производственному контролю и управлению окислительными процессами на отвалах горных пород разреза «Черногорский».

Разработанные СО, благодаря установленной прослеживаемости, а также запасу по точности по отношению к рутинным методикам и рабочим средствам измерений пригодны для испытаний, поверки и калибровки средств измерений.

Разработанные СО и методика определения фтора позволили провести испытания в целях утверждения типа экспрессного анализатора фтора 5E, производства Changsha Kaiyuan Instruments Co. Ltd., Китай, принцип действия которого основан на сжигании образца угля в электротермической печи в токе кислорода, переводе образующихся газообразных соединений в раствор и последующем потенциометрическом определении с использованием ион-селективного электрода, и прописан в соответствующем стандарте GB/T 4633. Методикой поверки,

разработанной в ходе испытаний анализатора, предусмотрено применение стандартных образцов состава углей с аттестованными значениями массовой доли фтора: ГСО 11484-2020 и ГСО 13055-2025. Данные анализаторы успешно внедряются в практику лабораторного контроля содержания фтора в углях, поставляемых в Китай.

Разработанная методика определения органического углерода в отходах добычи и переработки углей легла в основу создания стандартных образцов (ГСО 12825-2025 – ГСО 12827-2025). Разработанные СО с аттестованным значением массовой доли органического углерода нашли применение при проведении поверки широко используемых экспрессных элементных анализаторов типа CS.

Разработанные стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки в настоящее время подготовлены к представлению в ранг межгосударственных стандартных образцов МСО в рамках Евразийского экономического союза (ЕАЭС). Это позволит обеспечить единство измерений при контроле качества и безопасности угольной продукции на всём пространстве ЕАЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе на основе выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований решена актуальная научная задача разработки методического и метрологического обеспечения определения потенциально опасных элементов (фтор, ртуть) в углях, а также органического углерода в отходах его добычи и переработки, что позволит обеспечить современные требования к точности и прослеживаемости измерений при производственном и экологическом контроле, а также достоверность информации о качестве и безопасности углей и отходов их добычи и переработки.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Проведены экспериментальные исследования для выбора способа пробоподготовки и условий проведения измерений фтора в углях. Показано, что повышение точности определения фтора, а также минимизация потерь этого элемента достигаются за счет оптимизации условий разложения пробы в калориметрической бомбе (двойной смыв продуктов разложения, барботирование газообразных продуктов разложения через поглотительный раствор), унификации условий приготовления буферных и градуировочных растворов, а также регламентации процедуры подготовки электродов для потенциометрического титрования.

2. При разработке методики определения ртути в углях повышение точности и минимизация потерь элемента достигнуты за счет оптимизации процедуры градуировки и контроля градуировочной характеристики (в том числе с использованием активированного угля и стандартных образцов водных растворов), ужесточения требований к взвешиванию, оборудованию и реактивам, а также ограничения минимальной массы навески при контроле неселективного поглощения.

3. Разработаны и аттестованы методики определения массовой доли: общего фтора (ФР.1.31.2025.52580) и общей ртути (ФР.1.27.2022.44745) в углях. Методика определения массовой доли общего фтора охватывает диапазон от 25 до 500 млн⁻¹. Методика определения массовой доли общей ртути аттестована в диапазоне от 0,005 до 1 млн⁻¹. Показано, что разработанные методики определения фтора и ртути в углях обладают повышенной точностью по сравнению со стандартизованными методиками, применяемыми в Российской Федерации и имеют запас по точности от 1,5 до 3 раз.

4. Методом термогравиметрического анализа, синхронизированного с масс-спектрометрическим детектированием, исследованы процессы, происходящие при нагреве углей и отходов их переработки в окислительной и инертной средах. Установлено наличие различных форм углерода в отходах добычи и переработки углей. Показано, что потеря массы при озолении обусловлена последовательным удалением летучих компонентов: до 175 °С выделяется только физически и химически связанная вода; в интервале температур 175–815 °С происходит

совместное выделение кристаллизационной воды, CO₂ (от разложения карбонатов и окисления органики) и SO₂ (от окисления сульфидов); при нагревании выше 815 °С (до 1400 °С) изменение массы связано преимущественно с выделением оксидов серы. Полученные данные позволили обосновать выбор температуры 815 °С как оптимальной для деминерализации проб при разработке методики определения органического углерода.

5. Впервые разработана и аттестована методика определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей (ФР.1.31.2023.46507) в диапазоне от 0,5 до 60 %. Установлены метрологические характеристики разработанной методики определения органического углерода. Границы абсолютной погрешности составляют: ±0,4 % (диапазон от 0,5 до 1,0 %); ±0,8 % (от 1,0 до 5,0 %); ±2,0 % (от 5,0 до 10,0 %); ±6,0 % (от 10,0 до 60,0 %). Показано, что применение стадии деминерализации позволяет исключить влияние карбонатов, кристаллогидратов и сульфидов, приводящих к искажению результатов при использовании традиционного метода потери при прокаливании.

6. Впервые разработаны и утверждены типы отечественных стандартных образцов с аттестованными значениями и абсолютной погрешностью: массовой доли общего фтора (ГСО 11484-2020 – диапазон от 25 до 200 млн⁻¹, погрешность ±6 млн⁻¹; ГСО 13055-2025 – диапазоны 50–120, 180–250 и 250–400 млн⁻¹, погрешность от ±6 до ±10 млн⁻¹); массовой доли общей ртути (ГСО 12118-2023 – диапазон от 0,020 до 0,100 млн⁻¹, погрешность ±0,008 млн⁻¹); массовой доли органического углерода (ГСО 12825-2025 / ГСО 12827-2025 – диапазон от 1,5 до 60 %, погрешность от ±0,4 до ±3 %). Серийный выпуск осуществляется в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» и в НИТУ МИСИС.

7. Разработанные методики и стандартные образцы внедрены в практику предприятий угольной промышленности и аккредитованных лабораторий. Методика определения органического углерода включена в стандарты организаций для мониторинга процессов обогащения и состава отходов. Стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки используются при поверке и калибровке элементных анализаторов, а также при испытаниях экспрессных анализаторов.

8. Разработанные стандартные образцы состава углей и отходов их добычи и переработки подготовлены к представлению в ранг межгосударственных стандартных образцов МСО в рамках Евразийского экономического союза (ЕАЭС), что позволит обеспечить единство измерений и гармонизировать требования к метрологическому обеспечению угольной отрасли на всем пространстве ЕАЭС.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, Scopus и RSCI:

1. **О.С. Голынец**, А.С. Сергеева, М.Ю. Медведевских, Е.М. Кочеткова, С.А. Эпштейн Сопоставление методических подходов к определению органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2023. – Т. 89. № 5. – С. 5 - 13. DOI:10.26896/1028-6861-2023-89-5-5-13.

2. **О. С. Голынец**, М. Ю. Медведевских, С. А. Эпштейн, Е. М. Кочеткова. Стандартные образцы состава угля и продуктов его добычи и переработки. Часть 1// Контроль качества продукции. – 2023. – № 12. – С. 49-54.

3. **О. С. Голынец**, М. Ю. Медведевских, С. А. Эпштейн, Е. М. Кочеткова. Стандартные образцы состава угля и продуктов его добычи и переработки. Часть 2 // Контроль качества продукции. – 2024. – № 1. – С. 45-49.

4. **О. С. Голынец**, М. Ю. Медведевских, С. А. Эпштейн, О.С.Шохина, А.С.Сергеева Расширение области применения и оценка метрологических характеристик методики определения органического углерода в отходах добычи, переработки и сжигания углей // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. — 2024. — Т.90.№12. — С. 16-26. DOI:10.26896/1028-6861-2024-90-12-16-26 / Golynets, O.S., Medvedevskikh, M.Y., Epshtein, S.A. et al. Expanding the Applicability and Estimating the Degree of Accuracy of the Method for Determining Organic Carbon in Waste Generated by Coal Mining Operations, Processing, and Burning. Inorg. Mater. Appl. Res. 15, 1651–1662 (2024). <https://doi.org/10.1134/S2075113325700042>

5. N. N. Dobryakova, **O. S. Golynets**, A. A. Lavrinenko [et al.]. Standard test method for mercury content evaluation in solid mineral fuels // Limnology and Freshwater Biology. – 2022. – No 3. – P. 1374-1375. – DOI 10.31951/2658-3518-2022-A-3-1374.

В прочих изданиях:

6. **О. С. Голынец**. Особенности разработки стандартных образцов содержания потенциально опасных элементов в углях // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2025. — № 3 (специальный выпуск 5) – С. 3-16. DOI:10.25018/0236_1493_2025_3_5_3

7. **О.С. Голынец**, С.А. Эпштейн, О.С.Шохина. Состояние метрологического обеспечения контроля показателей качества и безопасности углей //Тезисы докладов V Международной научно- технической конференции «Метрология физико-химических измерений» Менделеево, Московская область.2021. С.92-99.

8. **О. С. Голынец**, М. Ю. Медведевских, С. А. Эпштейн, Е. М. Кочеткова. Актуальные вопросы методического обеспечения контроля состава отходов переработки и сжигания углей // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: Тезисы докладов V Международной научной конференции, Екатеринбург, 13–16 сентября 2022 года. – Екатеринбург: Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева», 2022. – С. 47-49. – EDN CNXDAY.

9. **О.С. Голынец**, С.А. Эпштейн «Стандартный образец состава и свойств угля»/ Тезисы докладов, представленных на IV Съезде аналитиков России. 26-30 сентября 2022 г. г. Москва.. М.: ОНТИ ГЕОХИ РАН, 2022 г. С.314. ISBN 978-5-905049-27-9

10. **О.С.Голынец**, Е.М.Кочеткова, М.Ю.Медведевских О ходе разработки и аттестации методики измерений органического углерода в отходах добычи, обогащения и сжигания углей. Тезисы докладов на XXXIII Российской молодёжной научной конференции с

международным участием проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург, 2023. С. 177.

11. **О.С.Голынец**, Е.М.Кочеткова. Выбор материала для создания стандартного образца на основе отходов добычи и сжигания углей // Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений». Менделеево, Московская область.2023.С.180-182

12. **О.С. Голынец**, М.Ю. Медведевских, С.А. Эпштейн. Методическое обеспечение контроля состава отходов добычи, переработки и сжигания углей // Метрология 2024. Материалы международной научно-технической конференции. Мн.: БелГИМ, 2024. С. 62-65.

13. **О.С. Голынец**, С.Г. Макарова, М. Ю. Медведевских. Исследование зависимости изменения массы пробы при нагревании твердого минерального топлива // Тезисы докладов на XXXIV Российской молодёжной научной конференции с международным участием, посвященной 190-летию со дня рождения Д.И.Менделеева. Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург. 2024. С. 144

14. **О.С. Голынец**, М.Ю. Медведевских, С.А. Эпштейн, Н.Н. Добрякова, О.С. Шохина. Опыт проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний показателей состава углей и продуктов их переработки // Тезисы докладов на VI Международной научной конференции “Стандартные образцы в измерениях и технологиях”, посвященная 190-летию Д.И. Менделеева. Екатеринбург. 2024. С.45-47

15. **О.С. Голынец**, О.С. Шохина, М.Ю. Медведевских. Применение метода ТГА/МС при изучении процессов выделения воды и углерода при нагреве проб продуктов переработки и сжигания углей // Тезисы докладов на VIII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 300-летию Российской академии наук. Пермь. 2024.С. 36

16. **О.С. Голынец**, С.Г. Макарова, А.А. Лавриненко. Методическое обеспечение для оценки содержания органического углерода при добыче и переработке углей // Тезисы докладов на XXXV Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 165-летию со дня рождения Н.С.Курнакова. Екатеринбург. 22.04.2025-25.04.2025. С.107

17. **О.С. Голынец**, А.С. Сергеева, О.С. Шохина, А.А. Лавриненко. О разработке стандартного образца твердых отходов добычи и переработки углей // Тезисы докладов VI Международной научно-технической конференции «Метрология физико-химических измерений». Ярославль, 2025.С. 194-197.