© С.А. Эпштейн, И.М. Мейдель, М.Л. Харахан, 2015

УДК 669.712.2

С.А. Эпштейн, И.М. Мейдель, М.Л. Харахан

*ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЯХ**

Рассмотрены стандартные методы определения химического состава золы углей. Показано, что для определения химического состава золы углей одновременно действуют три стандарта, один из которых основан на классических методах аналитической химии, а два остальных на современных спектральных методах анализа – методе рентгенофлуоресцентной спектрометрии и методе атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Проведено сравнение показателей точности стандартных методов определения химического состава золы. Спектральные методы характеризуются более узкими диапазонами содержаний определяемых компонентов и предусматривают наличие широкого ассортимента стандартных образцов для калибровки приборов. Приведены результаты экспериментальных работ по исследованию химического состава золы четырех проб углей разными стандартными методами. Показано, что результаты, полученные спектральными методами, различаются по показателям содержания оксидов с соответствующими показателями, полученными с использованием поверочного химического метода. Причина полученных расхождений скорей всего связана с особенностями спектральных методов, в частности с калибровкой приборов. При использовании альтернативных методов для калибровки приборов и контроля правильности результатов необходимо иметь широкий ассортимент стандартных образцов, отражающих многообразие состава углей и продуктов их переработки. Внедрение спектральных методов для оценки химического состава золы в условиях отсутствия стандартных образцов и поверочных смесей может привести к серьезным разногласиям на рынке, особенно при расчете индекса основности золы.

Ключевые слова: уголь, макроэлементы, химический состав золы, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, точность, стандартные образцы.

Основная масса (до 95%) минеральных компонентов углей состоит из небольшого числа элементов, называемых макро- или золообразующими элементами, к которым относятся: кремний, алюминий, железо, кальций, магний, сера, натрий, калий, титан, фосфор и марганец.

Общепринятым методом подготовки проб для определения макроэлементов углей является их озоление. В процессе озоления углей минеральные компоненты претерпевают рад химических превращений, причем одни компоненты влияют на изменения других. В результате озоления углей образуется сложный композиционный продукт, состоящий в основном из следующих соединений: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, $CaSO_4$. Таким образом, по своему химическому составу зола углей приближается к природным силикатным породам.

Химический состав золы – один из важнейших факторов, влияющих на плавкость золы и предопределяющих технологию сжигания углей, характер

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», мероприятие 1.2. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57514X0062.

получающихся шлаков и зольных уносов, технологию их удаления и способы утилизации.

В соответствии с общим развитием аналитической химии применяли разные методы анализа зол – от гравиметрических до спектральных. В настоящее время общая тенденция в определении химического состава зол углей характеризуется расширением использования физических и физико-химических приборных методов, и прежде всего, спектрофотометрии и спектроскопии (атомно-абсорбционной и эмиссионной).

Использование различных методов определения химического состава золы допустимо, так как определяемые величины – абсолютные содержания элементов в золах – не зависят от методов анализа, и правильность получаемых результатов можно подтвердить, применяя чистые химические соединения или стандартные образцы.

В табл. 1 приведены методы определения химического состава золы по стандартизированным методикам ГОСТ, ISO и ASTM.

Как показано в табл. 1 в Российской Федерации действует три стандарта на определение химического состава:

1. Классический метод определения химического состава золы

Методы, регламентированные в данном стандарте, относятся к известным методам классической аналитической химии. Они надежны, хорошо воспроизводимы и применяются при создании стандартных образцов зол углей. Несмотря на длительность определения химического состава золы по ГОСТ 10538–87, именно эти методы являются арбитражными при возникновении разногласий.

Анализ начинают с разложения золы с целью переведения в раствор определяемых элементов. Для этого первую навеску сплавляют с карбонатом натрия при 950 °С, вторую – разлагают смесью серной и фтористоводородной кислот при нагревании.

Таблица 1

Стандартные методы определения химического состава золы твердого минерального топлива [1–6]

ГОСТ	ISO	ASTM
ГОСТ 10538–87 Топливо твердое. Методы определения химического состава золы		
ГОСТ Р 55879–2013Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии	ISO/TS 13605:2012 Solid mineral fuels – Major and minor elements in hard coal ash and coke ash – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method	D4326–13 Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence
ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008) Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой		D6349–13 Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry

Диоксид кремния определяют гравиметрическим методом, основанным на выделении SiO_2 из солянокислого раствора. При разложении сплава соляной кислотой соединения всех элементов, за исключением кремния, переходят в раствор. Кремниевая кислота H_2SiO_3 выпадает в осадок, но не полностью, часть ее остается в растворе в виде гидрозоля. Для того чтобы количественно перевести кремниевую кислоту в осадок, раствор дважды выпаривают досуха, при этом золь обезвоживается и переходит в гель. Остаток вновь обрабатывают соляной кислотой и отфильтровывают. Фильтрат является основным раствором для определения железа, алюминия, кальция, магния, серы, титана и фосфора. Остаток на фильтре прокаливают при 1000 °С, при этом кремниевая кислота теряет воду и превращается в SiO_2. Содержание кремния определяют в прокаленном и взвешенном остатке, который обрабатывают смесью HF и H_2SO_4 при нагревании. Кремний удаляется в виде летучего SiF_4. Тигель повторно прокаливают при 1000 °С, и SiO_2 рассчитывают по потере массы тигля.

Оксиды натрия и калия определяют из отдельно приготовленного раствора (без сплавления золы с карбонатом натрия) пламенно-фотометрическим методом, сущность которого заключается в измерении интенсивности излучения атомов натрия и калия, ионизирующихся в пламени, которая находится в прямой зависимости от концентрации определяемого элемента в растворе.

2. Метод определения химического состава золы атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой

Анализируемую пробу озоляют. Золу сплавляют с соответствующим реагентом, а затем плав растворяют в разбавленном растворе кислоты. Альтернативный способ разложения золы – обработка смесью фтористоводородной, азотной и соляной кислот. В полученном растворе проводят определение элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (далее – метод ИСП – АЭС).

В стандарте отмечено, что чувствительность, предел обнаружения, точность, область рабочих длин волн, эффект интерференции должны быть изучены и установлены для каждой аналитической линии. Все измерения следует проводить в рабочей области данного прибора, где действуют корректирующие факторы. Необходимо проверить, соответствуют ли характеристики прибора и условия определения требованиям настоящего стандарта, а также периодически проводить контрольные измерения для подтверждения правильности работы прибора и результатов анализа.

Прибор должен быть сертифицирован, зарегистрирован в Государственном реестре средств измерений и допущен к применению в РФ.

3. Метод определения химического состава золы рентгенофлуоресцентной спектрометрией

Метод основан на зависимости интенсивности характеристической флуоресценции элемента от его массовой доли в пробе. Возбуждаемое первичным рентгеновским излучением характеристическое излучение элементов в пробе разлагается в спектр с последующим измерением аналитических сигналов и определением массовой доли элементов с помощью градуировочных характеристик.

Анализируемую пробу твердого топлива озоляют в стандартных условиях при (815±10) °С. Золы, полученные в других или неизвестных условиях (например, уносы, шламы), прокаливают до постоянной массы в стандартных условиях.

Таблица 2

Сравнение стандартизированных методов определения химического состава золы

Метод	Область применения	Определяемые элементы	Подготовка проб	Масса навески, г	Метод анализа	
					Элемент	Применяемый метод
ГОСТ 10538–87	Антрацит, бурые и каменные угли, горючие сланцы, торф и кокс	SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO, CaO, K_2O, Na_2O, P_2O_5, TiO_2, SO_3, Mn_3O_4	Навеску золы 1 сплавляют с карбонатом натрия при 950 °С; навеску 2 – разлагают смесью кислот H_2SO_4 и HF при нагревании	1,5 золы	SiO_2	Гравиметрический
					Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO	Комплексонометрическое титрование
					TiO_2, P_2O_5, Mn_3O_4	Фотоколориметрический
					Na_2O, Mn_3O_4	Пламенно-фотометрический
ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008)	Антрацит, каменные и бурые угли, лигниты, горючие сланцы, кокс, торф, брикеты, продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включая золу уноса	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, TiO_2, K_2O, P_2O_5, Na_2O, MnO_2, BaO, SrO, SO_3	Сплавление золы с соотв. реагентом, дальнейшее разложение кислотой, либо разложение в смеси кислот HF, HCL, HNO_3	0,1 г золы	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MgO, CaO, TiO_2, K_2O, P_2O_5, Na_2O, MnO_2, BaO, SrO, SO_3	Атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП – АЭС)
ГОСТ Р 55879–2013 (ISO/TS 13605:2012)	Антрацит, каменные и бурые угли, лигниты, горючие сланцы, кокс, торф, топливные брикеты, твердые продукты обогащения, переработки и сжигания твердого топлива, включая золу уноса, шламы и золу котельных установок	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, Mn_3O_4, P_2O_5, SO_3	Озоление, дальнейшее сплавление с флюсами на основе бората лития	Масса навески золы определяется размером диска и соотношением проба/плавень (обычно соотношение составляет от 1:5 до 1:10, диаметр диска – 32 мм или 40 мм. Суммарная масса пробы и плавня для диска диаметром 32 мм составляет 4 г, а для диска диаметром 40 мм – 7,5 г.)	SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, Na_2O, K_2O, TiO_2, Mn_3O_4, P_2O_5, SO_3	Рентгенофлуоресцентный (РФА)

Таблица 3

Сравнение показателей точности стандартных методов определения химического состава золы

Оксид элемента	Прецизионность								
	ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008)			ГОСТ 10538–87			ГОСТ Р 55879–2013 (ISO/TS 13605:2012)		
	Область концентраций	Повторяемость	Воспроизводимость	Массовая доля, %	Повторяемость	Воспроизводимость	Диапазон концентраций, %	Предел повторяемости (*r*)	Предел воспроизводимости (*R*)
SiO_2	2,04–73,73%	$-0{,}13+0{,}09\,\bar{x}$	$2{,}00+0{,}10\,\bar{y}$	<10	0,3	0,5	33,2–57,5	1,26	4,39
				10–20	0,4	0,8			
				>20	0,5	1,0			
Al_2O_3	1,04–29,54%	$0{,}17+0{,}06\,\bar{x}$	$0{,}86+0{,}07\,\bar{y}$	<5	0,15	0,3	11,6–33,1	0,83	$0{,}51+0{,}1\,\bar{y}$
				5–10	0,2	0,4			
				10–20	0,3	0,5			
				>20	0,5	1,0			
Fe_2O_3	0,39–47,94%	$0{,}13\,\bar{x}$	$0{,}23\,\bar{y}$	<5	0,1	0,2	3,1–41,8	$0{,}21+0{,}005\,\bar{x}$	$0{,}99+0{,}035\,\bar{y}$
				5–10	0,2	0,4			
				10–20	0,3	0,5			
				>20	0,5	1,0			
MgO	0,40–7,29%	$0{,}02+0{,}08\,\bar{x}$	$0{,}11+0{,}11\,\bar{y}$	<5	0,1	0,2	0,4–4,5	$0{,}09+0{,}04\,\bar{x}$	$0{,}14+0{,}09\,\bar{y}$
				5–10	0,2	0,4			
				>10	0,3	0,6			
CaO	1,04–44,03%	$0{,}11\,\bar{x}$	$0{,}25\,\bar{y}$	<5	0,2	0,4	1,5–25,2	$0{,}16+0{,}01\,\bar{x}$	$0{,}22+0{,}07\,\bar{y}$
				5–10	0,3	0,6			
				10–20	0,4	0,8			
				>20	0,5	1,0			
TiO_2	0,06–1,47%	$0{,}02+0{,}07\,\bar{x}$	$0{,}05+0{,}12\,\bar{y}$	<0,5	0,05	0,1	0,5–1,5	0,06	0,24
				0,5–1,0	0,1	0,2			
				>1,0	0,2	0,3			

K_2O	0,09–2,53%	$0,06+0,11\,\bar{x}$	$0,14+0,30\,\bar{y}$	<0,5	0,05	0,1	0,3–3,1	0,14	0,16
				0,5–1,0	0,1	0,2			
				>1,0	0,2	0,3			
P_2O_5	0,10–1,34%	$0,01+0,18\,\bar{x}$	$0,11+0,31\,\bar{y}$	>0,05–0,1	0,01	0,02	0,1–3,4	$0,05+0,4\,\bar{x}$	0,23
				0,1–0,5	0,03	0,05			
				0,5–1	0,05	0,1			
				1–5	0,2	0,5			
Na_2O	0,17–7,44%	$0,06+0,09^{\bar{x}}$	$0,10+0,17\,\bar{y}$	<0,5	0,05	0,1	0,2–7,41	0,2	0,42
				0,5–1,0	0,1	0,2			
				>1,0	0,2	0,3			
MnO_2	198–-834 ppm	$0,16\,\bar{x}$	$0,42\,\bar{y}$	<1	0,05	0,1	0,008–0,26	$0,01+0,18\,\bar{x}$	$0,02+0,045\,\bar{y}$
				1–3	0,1	0,2			
				3–5	0,2	0,3			
				>5	0,3	0,5			
BaO	266–950 ppm	$0,07\,\bar{x}$	$190\,\bar{y}$	–	–	–	0,05–2,84	$0,02+0,03\,\bar{x}$	$0,06+0,2\,\bar{y}$
	0,13–3,00%	$0,17\,\bar{x}$	$0,30\,\bar{y}$	–	–	–			
SrO	285–10 460 ppm	$33+0,076\,\bar{x}$	$73+0,164\,\bar{y}$	–	–	–	0,02–0,95	0,04	0,14
SO_3	0,14–10,0%	$0,03\,\bar{x}+0,06$	$0,08\,\bar{y}+0,06$	<5	0,1	0,2	0,41–14,72	$0,2+0,09\,\bar{x}$	$0,52+0,3\,\bar{y}$
				5–10	0,2	0,3			
				>10	0,3	0,5			

$\bar{x}$ – среднеарифметическое значение результатов, полученных в одной лаборатории
$\bar{y}$ – среднеарифметическое значение результатов, полученных в разных лабораториях

Золу сплавляют с флюсами на основе бората лития до полной гомогенизации расплава. Из расплава приготавливают препарат для анализа в виде литого стекловидного диска путем помещения расплавленной массы в подложку соответствующей формы или путем быстрого охлаждения под давлением. При использовании такого препарата устраняется влияние размера частиц пробы на результат.

Градуировку спектрометра проводят с помощью чистых химических реактивов или стандартных образцов, делая поправку на матричный эффект.

Препарат помещают в рентгенофлуоресцентный спектрометр, где облучают его первичным рентгеновским излучением. Спектры характеристической флуоресценции определяемых элементов обрабатывают с помощью программного обеспечения по предварительно выполненным градуировкам и устанавливают массовую долю оксидов главных элементов и микроэлементов в золе.

При определении химического состава золы арбитражными являются методы химического анализа, регламентированные ГОСТ 10538-87. Химический состав стандартных образцов состава зол твердого топлива определяют химическими методами по ГОСТ 10538–87.

В табл. 2 и 3 приведены сравнительные характеристики методов определения химического состава золы.

Для сопоставления результатов определения химического состава золы были проведены испытания с использованием методов, указанных в таблице: классическим химическим, рентгенофлуоресцентным (RF) и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (ISP-MS).

Характеристика углей, использованных для исследования, приведена в табл. 4.

Условия измерений соответствовали указанным в табл. 2, за исключением того, что для ренгенофлуоресцентного анализа навеска золы составляла 9–10 г.

Результаты сопоставительных испытаний проб 6–9 тремя стандартными методами представлены в табл. 5–7.

Анализ данных показал, что результаты, полученные спектральными методами, различаются по показателям содержания оксидов с соответвующими показателями, полученными с использованием поверочного метода. Между показателями, характеризующими содержание оксидов в золе, полученными разными спектральными методами, также наблюдаются расхождения. Предварительно можно отметить, что наибольшие расхождения с поверочным дает ренгенофлюоресцентный метод. При всей привлекательности ISP-MS метода, определение всех элементов одновременно не представляется возможным. В большинстве случаев для зол с высоким содержанием окси-

Таблица 4

Характеристика углей, использованных для исследования

№ пробы	Технический анализ		
	Зольность, A^dc, %	Выход летучих продуктов, V^{daf},%	Содержание общей серы, S_t^d, %
6	7,4	35,7	0,80
7	9,6	32,4	0,47
8	7,3	33,8	0,60
9	10,4	23,5	0,27

Таблица 5

Химический состав золы (% на золу), полученный по ГОСТ Р 55879–2013 (ISO/TS 13605:2012)

Компонент	6	7	8	9
Na_2O	0,67	1,68	2,67	1,08
MgO	0,98	0,88	1,12	1,11
Al_2O_3	26,9	26,4	27,1	22,7
P_2O_5	0,15	1,41	1,15	0,43
K_2O	2,13	1,94	1,15	1,34
CaO	1,87	4,3	5,8	2
TiO_2	1,45	1,22	1,27	1,45
Mn_3O_4	0,031	0,035	0,038	0,027
Fe_2O_3	6	7,8	4,3	6,5
SiO_2	53,4	48,9	47,1	58,2

Таблица 6

Химический состав золы (% на золу), полученный по ГОСТ 10538–87

Компонент	6	7	8	9
Na_2O	0,35	0,62	1,33	1,97
MgO	1,37	1,3	1,97	2,49
Al_2O_3	29,21	23,5	20,63	22,5
P_2O_5	0,21	0,21	1,35	1,08
K_2O	1,24	1,98	1,6	0,54
CaO	2,25	1,9	5,88	6,26
TiO_2	1,56	1,57	1,13	0,98
Mn_3O_4	0,03	0,03	0,03	0,03
Fe_2O_3	6,07	6,54	8,7	6,42
SiO_2	54,76	57	50,3	47,76

Таблица 7

Химический состав золы (% на золу), полученный по ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008)

Компонент	6	7	8	9
Na_2O	0,71	1,06	1,73	2,59
MgO	1,04	1,87	1,71	2,34
Al_2O_3	25,32	20,25	23,07	25,45
P_2O_5	0,21	0,18	0,50	1,21
K_2O	2,77	1,46	2,53	1,39
CaO	2,08	2,83	6,30	7,81
TiO_2	1,08	1,23	0,98	0,98
Mn_3O_4	0,04	0,03	0,04	0,06
Fe_2O_3	6,43	7,09	9,09	5,29

да кремния его приходится определять отдельно гравиметрическим методом, а серу в золе либо инструментальным методом, либо методом Эшка.

В любом случае, отклонения относительно поверочного метода значительно превышают допустимые погрешности воспроизводимости результатов, указанных в ГОСТ 10538-87. Таким образом, полученные данные показали, что применение инструментальных методов для определения химического состава золы не позволяет достигнуть регламентируемых уровней воспроизводимости результатов. Причина полученных расхождений скорей всего связана с особенностями спектральных методов, в частности с калибровкой приборов. При использовании альтернативных методов для контроля правильности результатов необходимо использовать стандартные образцы или аттестованные смеси. В настоящий момент в РФ зарегистрирован только один стандартный образец – ГСО 7460–98 Зола каменного угля (СО-1). Состав ГСО: Na_2O – 0,92±0,14; MgO – 2,00±0,18; Al_2O_3 – 21,32±1,44; P_2O_5 – 0,24±0,053; K_2O – 2,50 ±0,34; CaO – 4,93±0,54; TiO_2 – 0,84±0,079; Mn_3O_4 – 0,120±0,019; Fe_2O_3 – 7,25±0,94; SiO_2 – 60,04±5,27. С использованием настоящего ГСО была отработана процедура ISP метода анализа по ГОСТ Р 54237–2010 (ASTM D 6349–2008). В один этап не удалось получить удовлетворительные результаты по содержанию кремния и серы. Эти компоненты определяли отдельно соответственно по ГОСТ 10538–87 и ГОСТ 32465–2013 Топливо твердое минеральное. Определение серы с использованием ИК-спектрометрии. Полученные результаты по составу ГСО: Na_2O – 0,85; MgO – 2,01; Al_2O_3 21,92; P_2O_5 – 0,22; K_2O – 2,65; CaO – 4,51; TiO_2 0,77; Mn_3O_4 – 0,120; Fe_2O_3 – 7,39; SiO_2 – 59,79. Однако, для образцов угольной золы реальных составов необходимо отрабатывать методику ГОСТ с использованием стандартных образцов, имеющих разные диапазоны содержания определяемых оксидов.

Известно, что содержание основных оксидов в золах разных углей и углеотходов варьируется в достаточно широких пределах. В связи с этим для целей калибровки приборов и контроля правильности результатов необходимо иметь широкий ассортимент стандартных образцов, отражающих многообразие состава углей и продуктов их переработки. Широкое внедрение спектральных методов для оценки химического состава золы в условиях отсутствия стандартных образцов и поверочных смесей может привести к серьезным разногласиям на рынке, особенно при расчете индекса основности золы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *ГОСТ 10538–87* Топливо твердое. Методы определения химического состава золы.
2. *ГОСТ Р 55879–2013* Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии.
3. *ГОСТ Р 54237–2010* (ASTM D 6349–2008) Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.
4. *ISO/TS 13605:2012* Solid mineral fuels – Major and minor elements in hard coal ash and coke ash – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method.
5. *ASTM D4326–13* Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence.
6. *ASTM D6349–13* Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. ГЛАБ

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Эпштейн Светлана Абрамовна – доктор технических наук, зав. лабораторией,
e-mail: apshtein@yandex.ru, МГИ НИТУ «МИСиС»,
Мейдель Изабелла Михайловна – ведущий инженер, e-mail: meidel.izabella@gmail.com,
МГИ НИТУ «МИСиС»,
Харахан Марк Леонидович – кандидат технических наук, доцент, профессор,
ИБО НИТУ «МИСиС».

UDC 669.712.2

DETERMINATION OF MACROELEMENTS IN COAL

Epshtein S.A.[1], Doctor of Technical Sciences, Head of Laboratory, Mining Institute, e-mail: apshtein@yandex.ru,
Meidel I.M.[1], Leading Engineer, Mining Institute, e-mail: meidel.izabella@gmail.com,
Kharahan M.L.[1], Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, Professor,
Institute of Basic Education,
[1] National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia.

The articles review standard methods of determining chemical composition of coal ash. It is shown that determination of coal ash chemistry includes simultaneously three standards, where one standard is based on classical analytical chemistry, and the two other standards rest upon modern spectral analysis methods—X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. The methods of determining chemical composition of ash are compared in terms of accuracy. The spectral methods feature narrower ranges of components to be identified and require large assortment of standard specimens for calibration testing of equipment. The data of experimental analysis of chemical ash of four coal specimens using various standard methods are reported. It is shown that the data obtained with the spectral methods differ from the chemical method results in content of oxides. The discrepancy is most probably connected with the peculiarities of the spectral methods, in particular, with the equipment calibration testing. When using alternative methods of the equipment calibration and the data correctness control, it is necessary to have a wide range of standard specimens to model the variety of composition of coals and their derivatives. Introduction of the spectral methods for determination of chemical composition of ash in the conditions of unavailability of standard specimens and calibration testing mixtures can result in serious divergences on the market, especially, in calculation of ash basicity index.

Key words: coal, macroelements, chemical composition of ash, X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, accuracy, standard specimens.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work is supported by the Federal Target Program «Research and Development in the Lines of Priority Advancement of Science and Technology in Russia in 2014–2020», Procedure 1.2. Unique identifier of applied scientific researches RFMEFI57514X0062.

REFERENCES

1. *Toplivo tverdoe. Metody opredeleniya khimicheskogo sostava zoly. GOST 10538–87* (Solid fuel. Methods to determine chemical composition of ash. State Standard 10538-87.. State Standart 10538–87).

2. *Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie khimicheskogo sostava zoly metodom rentgenofluorestsentnoi spektrometrii. GOST R 55879–2013* (Solid mineral fuel. Determination of chemical composition of ash with the X-ray fluorescence spectrometry method. State Standard R 55879-2013. State Standart R 55879–2013).

3. *Toplivo tverdoe mineral'noe. Opredelenie khimicheskogo sostava zoly metodom atomno-emissionnoi spektrometrii s induktivno svyazannoi plazmoi. GOST R 54237–2010 (ASTM D 6349–2008)* (Solid mineral fuel. Determination of chemical composition of ash with the inductively-coupled plasma-atomic emission spectrometry method. State Standart R 54237–2010 (ASTM D 6349–2008)).

4. *Solid mineral fuels – Major and minor elements in hard coal ash and coke ash – Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometric method. ISO/TS 13605:2012*

5. *Standard Test Method for Major and Minor Elements in Coal and Coke Ash By X-Ray Fluorescence. ASTM D4326–13.*

6. *Standard Test Method for Determination of Major and Minor Elements in Coal, Coke, and Solid Residues from Combustion of Coal and Coke by Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry. ASTM D6349–13.*