

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-4-55-63

УДК 539.217.1

### МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ИС- КОПАЕМЫХ УГЛЕЙ РЯДА МЕТАМОРФИЗМА

### METHOD FOR DETERMINATION OF POROUS STRUCTURE PARAMETERS FOR FOSSIL COALS OF METAMORPHISM SERIES

Дудникова Юлия Николаевна<sup>1</sup>,  
канд.хим. наук, научный сотрудник, e-mail: dudnikova.yuliya80@mail.ru  
**Yuliya N. Dudnikova**<sup>2</sup>, C. Sc. in Chemistry, researcher,  
Созинов Сергей Анатольевич<sup>1</sup>,  
канд./ физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: sozinov71@mail.ru  
**Sergey A. Sozinov**<sup>2</sup>, C. Sc. in Physics and Mathematics, leading researcher,  
Федорова Наталья Ивановна<sup>1</sup>,  
канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru  
**Natalia I. Fedorova**<sup>2</sup>, C. Sc. in Chemistry, senior researcher,  
Исмагилов Зинфер Ришатович<sup>1,2</sup>,  
член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: Zinfer1@mail.ru  
**Zinfer R. Ismagilov**<sup>1,2</sup>, RAS Corresponding member, Head of the Chair

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18.

<sup>1</sup>Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS,  
18, av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

<sup>2</sup>Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,  
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

<sup>2</sup>T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

#### **Аннотация:**

*В работе представлены методические аспекты проведения измерения параметров пористой структуры ископаемых углей на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics». Подобраны условия пробоподготовки образцов (температура дегазации, время дегазации), которые позволяют регистрировать воспроизводимые изотермы адсорбции-десорбции азота исследуемыми образцами ископаемых углей различных марок. Определены текстурные характеристики ископаемых углей ряда метаморфизма, такие как величины удельной поверхности, общего объема пор, объема микро- и мезопор исследуемых образцов углей различных марок. Текстурные характеристики ископаемых углей различных марок были рассчитаны различными методами (удельную поверхность пор рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЕТ); объем микропор определяли с помощью сравнительного t-Plot метода; объем мезопор определяли с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды (BJH)) по изотермам низкотемпературной (77К) адсорбции-десорбции азота, полученным с помощью анализатора ASAP 2020 «Micromeritics». Полученные результаты исследования пористой структуры ископаемых углей ряда метаморфизма позволяют выявлять их макро- и микроструктурные особенности, а также получать сведения об адсорбционных свойствах угля. Данная информация может быть использована для оптимизации процессов использования угля, таких как извлечение метана из угольных пластов, газификация, сжигание, сжижение, обогащение, производство металлургического кокса.*

**Ключевые слова:** *Искапаемые угли, удельная поверхность, микропоры, мезо-поры, низкотемпературная адсорбция азота.*

**Abstract:**

*The paper presents methodological aspects of the porous structure measuring parameters on the analyzer ASAP 2020 "Micromeritics" for fossil coals. The conditions for sample preparation (degassing temperature, degassing time) were selected, which make it possible to record reproducible adsorption isotherms of nitrogen desorption by the studied samples of fossil coal of various grades. The textural characteristics of the fossil coals of metamorphism series, such as specific surface, total pore volume, volume of micro- and mesopores in coal samples of various grades were determined. The textural characteristics of the fossil coal of various grades were calculated by various methods (the specific surface area of the pores was calculated using the Brunauer-Emmette-Taylor method (BET); micropore volume was determined using the comparative t-Plot method; mesopore volume was determined using the Barrett-Joyner-Halenda method (BJH)) from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at low temperature (77K) obtained by the ASAP 2020 «Micromeritics» analyzer software. The results of the study of the porous structure of fossil coals of a metamorphism series make it possible to identify their macro- and microstructural features, as well as to obtain information about the adsorption properties of coal. This information can be used to optimize the use of coal, such as the extraction of methane from coal seams, gasification, combustion, liquefaction, enrichment, production of metallurgical coke.*

**Key words:** *Fossil coals, specific surface area, micropores, mesopores, low temperature nitrogen adsorption.*

**Введение**

Искапаемый уголь относится к материалам с пористой структурой [1-3]. Структура углей представляет собой нерегулярную полимероподобную матрицу, состоящую из структурных элементов различной природы: ароматические, алифатические, гетероциклические фрагменты и углеродные кластеры между ними [4-7]. Согласно системе классификации Международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC), поры обычно подразделяют на три категории: микропоры (<2 нм), мезопоры (2-50 нм) макропоры (> 50 нм) [8-10]. Характеристики пор, в том числе их форма, размер и распределение, влияют на адсорбционную емкость угля. В настоящее время все большее внимание привлекают сведения об адсорбционных свойствах угля, поэтому исследование пористой структуры углей имеет важное научное значение для понимания макро- и микроструктурных особенностей угольного вещества. Практическое значение этих исследований заключается в их необходимости для оценки метаноносности угольных пластов, для понимания характеристик миграции метана в порах углей и для оптимизации процессов использования угля, таких как извлечение метана из угольных пластов, газификация, сжигание, сжижение, обогащение, производство металлургического кокса. Количество поглощенного метана углем в определенных условиях связано с физической структурой угольного вещества – высокопористого природного сорбента [11-13].

Для изучения пористой структуры углей используют современные методы исследования, включая газовую адсорбцию [14], ртутную порометрию [15], малоугловое рассеяние нейтронов [16] и малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [17, 18], ЯМР анализ на ядрах  $^{129}\text{Xe}$  [19]. Широко распространен метод низкотемпературной адсорбции азота, который позволяет исследовать

изотермы адсорбции азота при температуре жидкого азота 77K в диапазоне относительных давлений от 0.005 до 0.991.

Следует отметить, что ГОСТа на определение удельной поверхности и параметров пористой структуры ископаемых углей не существует. Согласно литературным данным, для исследования пористой структуры угля методом низкотемпературной адсорбции азота условия эксперимента ученые определяли исходя главным образом из собственного опыта. Так, например, в работе [2] анализировали структуру пор среднеметаморфизованного коксующего угля из провинции Шаньси (Китай); продолжительность дегазации при температуре 150°C составляла 8ч. В работе [20] изучали 27 проб американских углей и подвергали дегазации при 130°C в течение 12ч. Пробы угля, которые исследовали в работе [21] вакуумировали при 105°C в течение более 6ч. В работе [22] изучали характеристики 24 углей. Пробы лигнина и битуминозного угля низкого ранга массой 3г нагревали до 110-120°C в течение 12ч, а пробы битуминозного угля высокого ранга и антрацита – до 150°C в течение 12ч. Авторы работы [3] исследовали пористую структуру углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна, термовакуумную тренировку образцов проводили при температуре 150°C.

Различные условия пробоподготовки образцов (температура и время дегазации) перед исследованием пористой структуры угля методом низкотемпературной адсорбции азота обуславливают необходимость изучения влияния этих условий на результаты определения характеристик пор угля, а также выбор оптимальных условий проведения эксперимента.

В данной работе исследование параметров пористой структуры ископаемых углей проводили с использованием аналитического и научно-исследовательского оборудования - анализатора ASAP

2020 «Micromeritics». Основными параметрами пористой структуры являются суммарный объем (сумма объемов пор всех разновидностей,  $\text{см}^3/\text{г}$ ); предельный объем сорбционного пространства, представляющий собой сумму объемов сорбирующих пор ( $V_{\text{микро}} + V_{\text{мезо}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ); размер пор (ширина, диаметр, нм), по величинам которых можно судить об адсорбционных свойствах угля. Для определения текстурных характеристик ископаемых углей на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics» были применены методики измерения пористой структуры углеродных сорбентов и полукоксов, приведенные в работах [23, 24]. Однако высокие температуры пробоподготовки, применяемые в данных работах, не приемлемы для изучения пористой структуры ископаемых углей. В связи с этим необходимо было адаптировать существующие методики для измерения параметров пористой структуры ископаемых углей на данном анализаторе, в частности, подобрать температуру и время предварительной подготовки (сушки) исследуемых образцов, а также температуру их последующей дегазации в порту прибора.

Для определения температур предварительной подготовки (сушки) и дегазации исследуемых образцов ископаемых углей был применен термogrавиметрический анализ, проведенный в инертной атмосфере в интервале температур 20-900°C со скоростью нагрева 10°/мин.

Анализ полученных термограмм показал, что потеря массы образцами, связанная с выделением влаги, наблюдается в интервале температур 70-110°C, в зависимости от степени метаморфизма угля. В интервале температур 120-200°C потеря массы незначительна, а при более высоких температурах (300-850°C) происходит основная потеря массы исследуемыми образцами, обусловленная деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием тела кокса [25]. Согласно выявленным особенностям термogrавиметрического анализа было принято: сушку образцов углей осуществлять при температуре 105±5°C, дегазацию в порту прибора проводить при 110°C.

#### Методика проведения измерений параметров пористой структуры

В представленной работе исследование параметров пористой структуры ископаемых углей проводили на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics». На первом этапе работы отбирали пробу (согласно ГОСТ Р ИСО 18283-2010) с крупностью частиц 0.2-0.5 мм. Поскольку образцы перед измерением в обязательном порядке подвергаются дегазации в вакууме при нагреве и при этом не должно выделяться токсичных или загрязняющих прибор веществ, проба для испытания должна находиться в воздушно-сухом состоянии. Для этого образцы угля высушивали в сушильном шкафу при 105±5°C до постоянной массы.

На следующем этапе работы необходимо было подобрать навеску угля, которая бы позволила регистрировать воспроизводимые изотермы адсорбции-десорбции азота. Согласно инструкции по эксплуатации прибора навеску пробы необходимо отбирать следующим образом: минимальное необходимое количество неизвестного образца 1г (в случае, если удельная поверхность образца более 150  $\text{м}^2/\text{г}$ , то минимальное количество – 0.2г, если удельная поверхность превышает 300  $\text{м}^2/\text{г}$ , то минимальное количество – 0.1г); максимальное количество образца – 3-7г (в зависимости от насыпной плотности материала).

По литературным данным [2, 3, 20-24, 26] удельная поверхность ископаемых углей составляет не более 10  $\text{м}^2/\text{г}$ . Поэтому для определения массы образца ископаемых углей, необходимой для регистрации изотерм адсорбции-десорбции азота, была проведена серия измерений параметров пористой структуры с массой навески  $m = 1.5 \pm 0.1\text{г}$ ;  $2.0 \pm 0.1\text{г}$ ;  $2.5 \pm 0.1\text{г}$ ;  $3.0 \pm 0.1\text{г}$ ;  $3.5 \pm 0.1\text{г}$ . В результате проведенных измерений было установлено, что для регистрации воспроизводимых изотерм адсорбции-десорбции азота и вычисления достоверных параметров пористой структуры необходимо использовать навеску угля массой  $m = 3.0 \pm 0.1\text{г}$ .

Далее навеску угля взвешивали на аналитических весах непосредственно в ампуле для образца, предназначенной для проведения исследования. Затем ампулу с исследуемым образцом устанавливали в порт предварительной подготовки и дегазировали в вакууме при температуре 110°C (скорость нагрева составляла 10°C/мин.) в течение 12 часов до остаточного давления не менее  $5 \times 10^{-3} \text{мм.рт.ст.}$  (температура дегазации также была подобрана исходя из данных термogrавиметрического анализа образцов ископаемых углей).

На следующем этапе работы (после завершения дегазации) ампулу с исследуемым образцом повторно взвешивали на аналитических весах, после чего её устанавливали в измерительный порт прибора и для регистрации изотермы адсорбции-десорбции азота указывали следующие параметры:

- значение массы образца в ампуле;
- интервал относительных давлений: адсорбционная ветвь 0.010-0.995 с шагом 0.025, десорбционная ветвь – 0.995-0.010 с шагом 0.025;
- необходимость проведения быстрой дегазации и проверки на течь;
- давление и время дегазации;
- измерение свободного объема;
- измерение давления насыщения образца ( $P_0$ ) во время проведения анализа;
- время достижения равновесия составляет 30 секунд;
- заполнение ампулы азотом после измерений;
- параметры составления отчета исследования.

Таблица 1. Параметры пористой структуры ископаемых углей  
Table 1. Parameters of porous structure of fossil coal

№ Образца	Образец	$S_{\text{БЕТ}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3/\text{г}$	Относительное со- держание микро - и мезопор, %		$D_{\text{pores}},$ нм
						$V_{\text{микро}}/V_{\Sigma}$	$V_{\text{мезо}}/V_{\Sigma}$	
1	Уголь марки «Б»	3.10	0.0052	0.0001	0.0051	2	98	6.5
2	Уголь марки «Д»	1.35	0.0025	0.0002	0.0023	8	92	7.4
3	Уголь марки «Г»	1.07	0.0018	0.0001	0.0017	5	94	6.6
4	Уголь марки «Ж»	0.74	0.0017	0.00001	0.0015	6	88	7.8
5	Уголь марки «СС»	0.63	0.00126	0.00005	0.00121	4	96	7.7
6	Уголь марки «Т»	0.99	0.0015	0.0001	0.0013	7	87	5.9

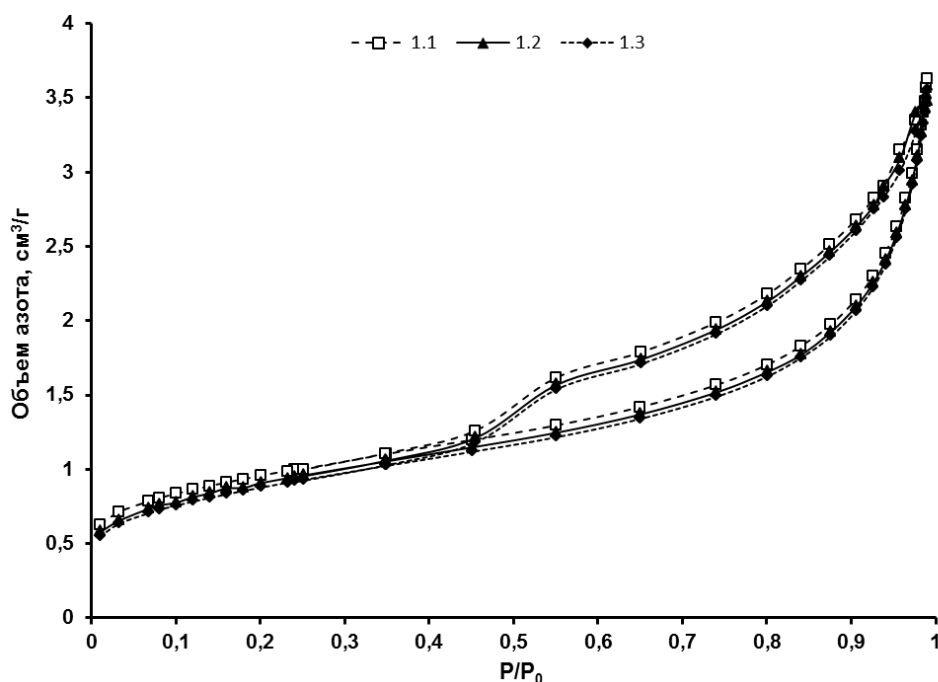


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77K образцом угля марки «Б» трех параллельных измерений

Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of sample coal grade B in three parallel measurements

Проводили три параллельных измерения одного образца для установления сходимости результатов. Величину удельной поверхности исследуемых образцов получали из анализа изотерм адсорбции-десорбции  $\text{N}_2$  при  $-196^\circ\text{C}$  (77K). Измерения изотерм адсорбции-десорбции азота проводили в области равновесных относительных давлений паров от  $10^{-3}$  до  $0.995 P/P_0$ . Далее из полученных в результате измерений изотерм адсорбции-десорбции азота образцами углей определяли их текстурные

характеристики. Удельную поверхность пор рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Тейлора (БЕТ). Объем микропор определяли с помощью сравнительного метода t-Plot. Объем мезопор определяли с помощью метода Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН). Средний диаметр пор оценивали по формуле  $D_{\text{ср}} = 4V_{\text{адс}}/S$ , по методу БЕТ. Объем мезопор рассчитывали из распределения мезопор по размерам (метод ВЖН).

Ошибка измерений составляет 5-7%.

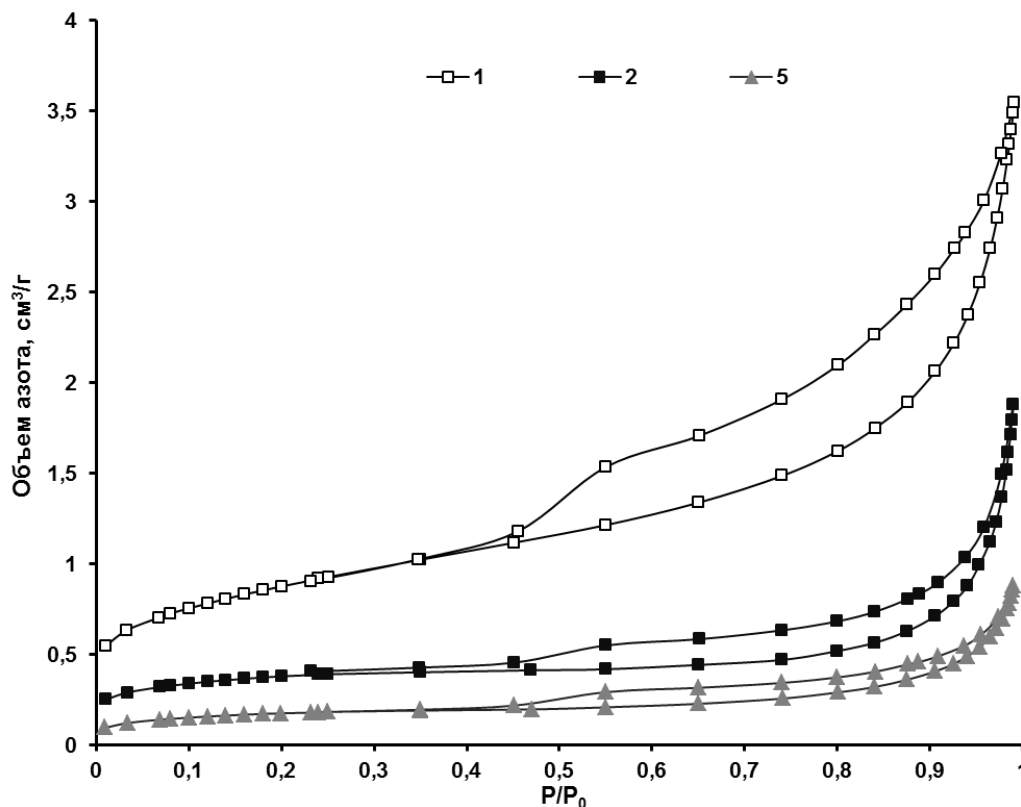


Рис. 2. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77K образцами углей №1, №2, №5  
(номера изотерм соответствуют номерам углей в таблице 1)  
Fig. 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K of coal samples №1, №2, №5  
(the isotherm number corresponds to the coal number in Table 1)

### Результаты и обсуждение

В результате проведения исследования пористой структуры ископаемых углей были рассчитаны основные параметры их пористой структуры: удельная поверхность пор ( $S_{\text{БЕТ}}$ ,  $\text{м}^2/\text{г}$ ), общий объем пор ( $V_{\Sigma}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ), объем микро- ( $V_{\text{микро}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) - и мезопор ( $V_{\text{мезо}}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ), а также средний диаметр пор ( $D_{\text{порес}}$ ,  $\text{нм}$ ), которые представлены в таблице 1.

Согласно полученным экспериментальным данным можно сказать, что формирование пористого пространства в ископаемых углях ряда метаморфизма происходит за счет преимущественно мезопор (более 87%). Вклад микропор в общий объем пор практически отсутствует (менее 8%). Наибольшее содержание мезопор (~98%) определено в образце угля марки «Б». Кроме того, наблюдается тенденция снижения значений удельной поверхности и объемов пор ископаемых углей различных марок с ростом степени метаморфизма до угля марки «СС», для угля марки «Т» происходит незначительное увеличение как объема пор, так и удельной поверхности. Значения величин удельной поверхности исследованных каменных углей находятся в пределах  $0.5\text{--}1.5 \text{ м}^2/\text{г}$ , для бурого угля характерна величина удельной поверхности

больше  $3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Следует отметить, что общий объем пор, измеренный методом низкотемпературной адсорбции азота для всех полученных образцов углей различных марок, не превышает  $5.2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ .

На рис. 1 представлены воспроизводимые изотермы адсорбции-десорбции азота образцом угля марки «Б» трех параллельных измерений, которые подтверждают правильность подобранных условий пробоподготовки образца.

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота исследуемых ископаемых углей №1, №2 и №5. Используя полученные изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, при помощи программного обеспечения анализатора ASAP-2020 «Micromeritics» с применением метода BJH рассчитаны распределения мезопор по размерам в образцах исследуемых углей ряда метаморфизма (рис. 3).

Изотермы адсорбции характеризуют пористую структуру материала и позволяют определить ряд ее свойств. Наибольшей адсорбционной емкостью по азоту в области низких относительных давлений обладает образец угля №1, что свидетельствует о более высоких значениях величины удельной поверхности по сравнению с другими образцами. Внешний вид изотерм адсорбции азота

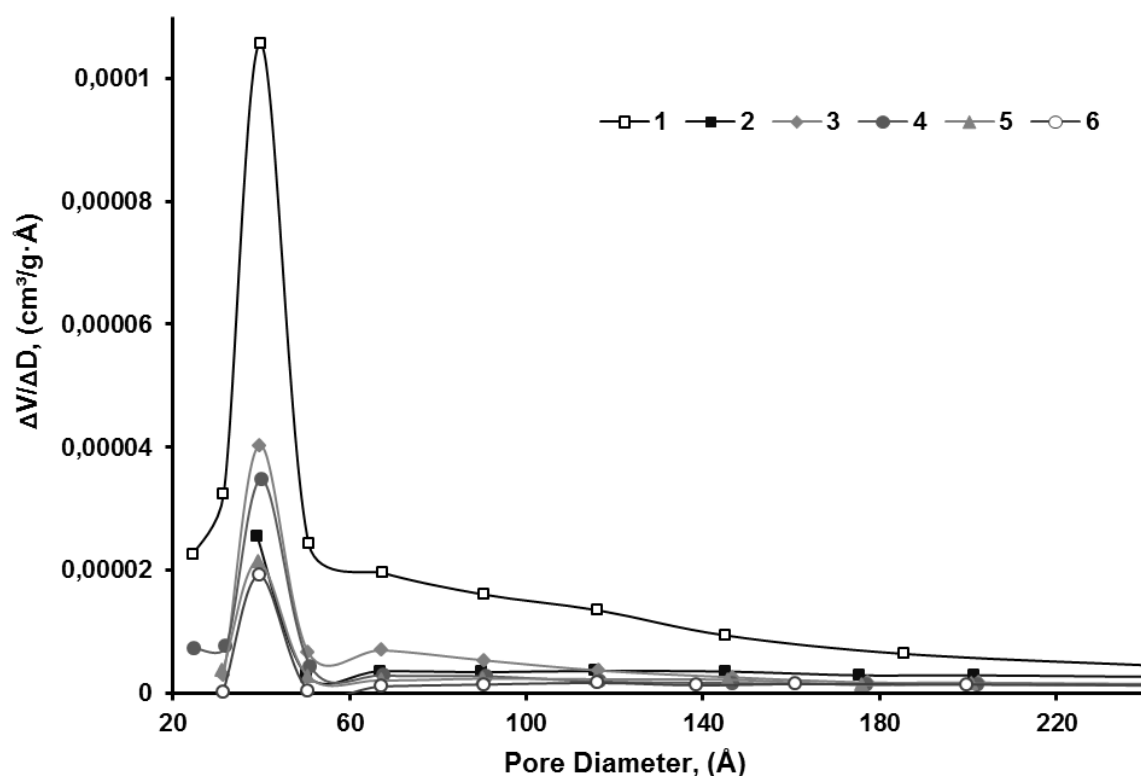


Рис. 3. Распределения мезопор в образцах углей № 1-6  
(номера кривых распределения соответствуют номерам углей в таблице 1)  
Fig. 3. Distribution curves of mesopores in samples of coals № 1-6  
(the distribution curve number corresponds to the coal number in Table 1)

образцами всех ископаемых углей можно отнести к изотермам IV типа по классификации IUPAC [8-10], что указывает на наличие в их структуре мезопор (Таблица 1).

Следует отметить, что на всех изотермах наблюдается петли капиллярно-конденсированного гистерезиса, по внешнему виду которого можно судить о формах пор и типу пористой структуры исследуемых образцов [27]. На представленных изотермах адсорбции-десорбции азота образцами ископаемых углей петли гистерезиса по классификации IUPAC можно отнести к типу H3, что говорит о наличии пор щелевидной формы, состоящих из плоскопараллельных частиц.

Согласно представленным кривым распределения мезопор (рис. 3), можно отметить, что для всех ископаемых углей формирование мезопористого пространства происходит в основном за счет мелких мезопор с диаметром 30-50 Å (с максимумом на кривых распределения пор по размерам - 40 Å). Образец угля №1 обладает более широким распределением пор по размерам за счет вклада мезопор с диаметром 50-80 Å, что подтверждается большим объемом мезопор для этого образца угля.

Полученные результаты исследования пористой структуры ископаемых углей позволяют выявлять их макро- и микроструктурные

особенности, а также получать сведения об адсорбционных свойствах угля. Данная информация может быть использована для оптимизации процессов использования угля, таких как извлечение метана из угольных пластов, газификация, сжигание, сжижение, обогащение, производство металлургического кокса.

### Заключение

Для определения параметров пористой структуры углей ряда метаморфизма методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 «Micromeritics» были подобраны условия пробоподготовки образцов, которые позволяют регистрировать воспроизводимые изотермы адсорбции-десорбции азота и получать значения текстурных характеристик углей (удельная поверхность, общий объем пор, объем микро- и мезопор), по которым можно определять области их дальнейшего применения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910151-9).

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы угля. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. - 556 с.
2. Хуань, Чэн Влияние условий эксперимента на результаты определения характеристик пор угля / Хуань Чэн, Ци Ван, Сон Чжан, Син Хань // Кокс и химия, 2015. - №9. - С. 12-23.
3. Исмагилов, З.Р. Пористая структура углей Усинского месторождения Печорского угольного бассейна / З.Р. Исмагилов, Н.В. Шикина, Н.В. Журавлева, Р.Р. Потокина, Т.Н. Теряева, М.А. Керженцев // Химия твердого топлива, 2014. - № 4. - С. 3-11.
4. Davidson R.M. Studying the structural chemistry of coal. IEA Clean Coal Centre, Report CCC/82. London, 2004. - Ch. 2. - 122 p.
5. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review // Chemistry and Chemical technology. 2009. - V. 3. - №. 4. - P. 315-319.
6. Mathews J.P., Chaffee A.L. The molecular representations of coal – A review // Fuel. 2012. - V. 96. - P. 1-14.
7. Konchits A.A., Shanina B.D., Valakh M.Ya. et al. Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies // J. Appl. Phys. 2012. - V. 112. - P. 043504.
8. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, Pure Appl. Chem., 57, 603 (1985).
9. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1723 (1940).
10. Characterization of porous solids and powders: Surface areas, pore size and density / Lowell S [et al.] // Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 2010. - V. 5. - P. 11-12.
11. Moore T.A. Coalbed methane: A review // International Journal of Coal Geology. 2012. - V. 101. - P. 36 – 81.
12. Zhejun P., Connell L.D., Camilleri M. Laboratory characterization of coal reservoir permeability for primary and enhanced coalbed methane recovery // International Journal of Coal Geology. 2008. - V. 182. - № 3/4. - P. 252-261.
13. Малинникова, О.Н. Изменение микроструктуры ископаемых углей в результате внезапных выбросов угля и газа / О.Н. Малинникова, Е.В. Ульянова, М.О. Долгова, И.В. Зверев // Горный журнал, 2017. - №11. - С. 27-32.
14. Meyers R.A. // Coal structure / Ed. Meyers R.A. N.Y.: Acad. Press, 1982. - 340 p.
15. Huxham I.M., Rowatt B., Sherrington D.C. et al. // Polymer. 1992. - V. 33. - P. 2768.
16. Mazumder S., Sen D., Patra A.K. // Pramana J. Phys. 2004. - V. 63. - № 1. - P. 165.
17. Porod G. General theory in Small angle X-ray scattering / Eds. Glatter O., Kratky O. N.Y.: Acad. Press, 1982. - 515 p.
18. Radinski A.P., Mastalerz M., Heinbuchner A.L. et al. // Int. J. Coal Geol. 2004. - V. 59. - P. 245.
19. Radovic L.R., Menon V.C., Leon Y. et al. // Adsorption. 1997. - V. 3. - P. 221.
20. Gan H., Nandi S.P., Walker P.L. Jr. Nature of the porosity in American coals // Fuel. 1972. - V. 51. - № 4. - P. 272-277.
21. Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Littke R. Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analyses with small angle neutron scattering and adsorption experiments // Fuel. 2004. - V. 83. - № 4/5. - P. 547-556.
22. Jienan P., Yanqing Z., Quanlin H. et al. Nanoscale Pores in Coal Related to Coal Rank and Deformation Structures // Transport in Porous Media. 2015. - V. 107. - № 4. - P. 543-554.
23. Козлов, А.П. Методические аспекты определения параметров пористой структуры углеродных сорбентов на основе ископаемых углей / А.П. Козлов, Ю.Н. Дудникова, И.Ю. Зыков, С.А. Созинов, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ, 2017. - №6 (124). - С. 197-203.
24. Дудникова, Ю.Н. Методика определения параметров пористой структуры полукоксов на основе ископаемых углей / Ю.Н. Дудникова, С.А. Созинов, А.П. Козлов, Н.И. Федорова, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ, 2018. - №5 (129). - С. 68-76.
25. Хабибулина, Е.Р. Изучение углей Кузбасса различных стадий метаморфизма методом термогравиметрического анализа / Е.Р. Хабибулина, З.Р. Исмагилов, Н.В. Журавлева, Н.И. Федорова, С.А. Созинов, Л.М. Хицова, Р.Р. Потокина // Химия твердого топлива, 2018. - №1. - С. 7-11.

26.G.N. Okolo, R.C. Everson, H.W.J.P. Neomagus, N.J. Roberts, R. Sakurovs Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury intrusion and SAXS techniques // *Fuel*. 2015. - V. 141. - P. 293-304.

27.Фенелонов, В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. - Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. – 414 с.

## REFERENCES

1. Gyul'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. *Teoreticheskie osnovy uglya*. M.: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta, 2003. - 556 s.
2. Khuan', Chen Vliyanie usloviy eksperimenta na rezul'taty opredeleniya kharakteristik por uglya / Khuan' Chen, Tsi Van, Son Chzhan, Sin Khan' // *Koks i khimiya*, 2015. - № 9. - S. 12-23.
3. Ismagilov, Z.R. Poristaya struktura ugley Usinskogo mestorozhdeniya Pe-chorskogo ugol'nogo basseyina / Z.R. Ismagilov, N.V. Shikina, N.V. Zhuravleva, R.R. Po-tokina, T.N. Teryaeva, M.A. Kerzhentsev // *Khimiya tverdogo topliva*, 2014. - № 4. – S. 3-11.
4. Davidson R.M. Studying the structural chemistry of coal. IEA Clean Coal Cen-tre, Report CCC/82. London, 2004. - Ch. 2. - 122 p.
5. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review // *Chemistry and Chemical technology*. 2009. - V. 3. - № 4. - P. 315 – 319.
6. Mathews J.P., Chaffee A.L. The molecular representations of coal – A review // *Fuel*. 2012. - V. 96. - P. 1-14.
7. Konchits A.A., Shanina B.D., Valakh M.Ya. et al. Local structure, paramagnet-ic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies // *J. Appl. Phys*. 2012. - V. 112. - P. 043504.
8. IUPAC Reporting physisorption data for gas/solid system, *Pure Appl. Chem.*, 57, 603 (1985).
9. S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- 10.Characterization of porous solids and powders: Surface areas, pore size and density / Lowell S [et al.] // Netherlands: Kluwer Academic Publisher, 2010. – V. 5. – P. 11-12.
- 11.Moore T.A. Coalbed methane: A review // *International Journal of Coal Geol-ogy*. 2012. - V. 101. - P. 36-81.
- 12.Zhejun P., Connell L.D., Camilleri M. Laboratory characterization of coal res-ervoir permeability for primary and enhanced coalben methane recjvery // *International Journal of Coal Geology*. 2008. - V. 182. - № ¾. - P. 252-261.
13. Malinnikova, O.N. Izmenenie mikrostruktury iskopaemykh ugley v re-zul'tate vnezapnykh vybrosov ug-lya i gaza / O.N. Malinnikova, E.V. Ul'yanova, M.O. Dolgova, I.V. Zverev // *Gornyy zhurnal*, 2017. - № 11. - S. 27-32.
- 14.Meyers R.A. // *Coal structure* / Ed. Meyers R.A. N.Y.: Acad. Press, 1982. - 340 p.
- 15.Huxham I.M., Rowatt B., Sherrington D.C. et al. // *Polymer*. 1992. - V. 33. - P. 2768.
- 16.Mazumder S., Sen D., Patra A.K. // *Pramana J. Phys*. 2004. - V. 63. - № 1. - P. 165.
- 17.Porod G. General theory in Small angle X-ray scattering / Eds. Glatter O., Kratky O. N.Y.: Acad. Press, 1982. - 515 p.
- 18.Radinski A.P., Mastalerz M., Heinbuchner A.L. et al. // *Int. J. Coal Geol*. 2004. - V. 59. - P. 245.
- 19.Radovic L.R., Menon V.C., Leon Y. et al. // *Adsorption*. 1997. - V. 3. - P. 221.
- 20.Gan H., Nandi S.P., Walker P.L. Jr. Nature of the porosity in American coals // // *Fuel*. 1972. - V. 51. - № 4. - P. 272-277.
- 21.Prinz D., Pyckhout-Hintzen W., Littke R. Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analyses with small angle neutron scattering and adsorption experiments // *Fuel*. 2004. - V. 83. - № 4/5. - P. 547-556.
- 22.Jienan P., Yanqing Z., Quanlin H. et al. Nanoscale Pores in Coal Related to Coal Rank and Deformation Structures // *Transport in Porous Media*. 2015. - V. 107. - № 4. - P. 543-554.
- 23.Kozlov, A.P. Metodicheskie aspekty opredeleniya parametrov poristoy struktury uglirodnykh sorbentov



na osnove iskopaemykh ugley / A.P. Kozlov, Yu.N. Dudnikova, I.Yu. Zikov, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov // Vestnik KuzGTU, 2017. - №6 (124). – S. 197-203.

24.Dudnikova, Yu.N. Metodika opredeleniya parametrov poristoy struktury polukoksov na osnove iskopaemykh ugley / Yu.N. Dudnikova, S.A. Sozinov, A.P. Kozlov, N.I. Fedorova, Z.R. Ismagilov // Vestnik KuzGTU, 2018. - №5 (129). – S. 68-76.

25.Khabibulina, E.R. Izuchenie ugley Kuzbassa razlichnykh stadiy metamor-fizma metodom termogravimetricheskogo analiza / E.R. Khabibulina, Z.R. Ismagilov, N.V. Zhuravleva, N.I. Fedorova, S.A. Sozinov, L.M. Khitsova, R.R. Potokina // Khimiya tverdogo topliva, 2018. - №1. – S. 7-11.

26.G.N. Okolo, R.C. Everson, H.W.J.P. Neomagus, N.J. Roberts, R. Sakurovs Comparing the porosity and surface areas of coal as measured by gas adsorption, mercury in-trusion and SAXS techniques // Fuel. 2015. - V. 141. - P. 293-304.

27.Fenelonov, V.B. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniya supramo-lekulyarnoy struktury adsorbentov i katalizatorov. - Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. – 414 s.

Поступило в редакцию 01.07.2019  
Received 01 July 2019