

УДК 665.777.43, 54.024, 548.737, 543.5

DOI: 10.15372/ChUR2023494

EDN: CPZVSY

Комплексное исследование структуры промышленных полукоксов

Н. С. ЗАХАРОВ, С. А. СОЗИНОВ, А. Н. ПОПОВА, З. Р. ИСМАГИЛОВ

*Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,
Кемерово (Россия)**E-mail: sozinov71@mail.ru*

Аннотация

Проведены комплексные исследования полукоксов с привлечением методов рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии и методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Методом ЭПР-спектроскопии показано, что в образцах присутствует два типа радикальных структур: низкомолекулярные ароматические радикалы и сопряженные полиароматические структуры, в которых неспаренный электрон делокализован. Используя методы анализа формы линии ЭПР-спектров, установлено, что в представленной линейке полукоксов имеются различия. Показано, что ЭПР является высокочувствительным методом, позволяющим отслеживать изменения молекулярной структуры в процессе получения полукоксов. Полученные в работе результаты исследований методом ЭПР хорошо согласуются с результатами ЯМР-спектроскопии. Отмечено, что для улучшения состава исходного сырья и технологических операций, получения качественных анизотропных коксов необходима оценка молекулярной структуры промежуточных продуктов коксования.

Ключевые слова: кокс, полукокс, изотропная фаза, рентгеноструктурный анализ, сканирующая электронная микроскопия, ЭПР, ЯМР, анизотропный кокс, изотропный кокс

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивое развитие тяжелой промышленности, в частности металлургической, требует создания электродов с заданными электротехническими свойствами. Одним из материалов для их формирования является анизотропный (так называемый игольчатый) кокс, экономическая доступность, химическая чистота и высокая электропроводность которого делает его наиболее выгодным и востребованным [1–3]. Основные критерии оценки качества кокса для его применимости в электродных материалах основаны на следующих факторах: действительная плотность, теплопроводность, удельное электросопротивление, зольность, состав и количество примесей, кристаллическая структура, а также пористость и термический коэффициент линейного расширения [4, 5].

Основываясь на известных критериях оценки качества кокса, однозначно можно сказать, что это сложная и многокомпонентная задача, требующая подключения множества физико-химических методов исследования. Оценка же качества по одному параметру (например, проводимости) может дать существенную ошибку при определении характеристик кокса. Стоит отметить, что качество кокса во многом определяется выбором исходного сырья, его химической чистотой и условиями его переработки и подготовки к процессам коксования [6–8].

Наиболее информативным показателем качества кокса для его применения в электродных материалах является степень анизотропии [9], что позволяет классифицировать коксы с присвоением им баллов от 0 до 7 – от изотропных (так называемых шот-коксов) до полностью анизотропных (например, игольчатых коксов) [10].

Кристаллическая структура коксов определяет их физические, механические характеристики, а также области их применения [11].

Основное влияние на кристаллическую структуру кокса оказывает химический и молекулярный состав исходного сырья [3, 12–16]. В работе [15] было продемонстрировано существенное различие в структурах коксов, полученных из сырья, в котором наблюдается преобладание определенного типа органических структур, таких как парафиновые, нафтеновые или ароматические. Так, при получении кокса из масел, в которых преобладают парафиновые структуры, определяющие рост карбоидных образований в процессе коксования в одном направлении, происходит образование анизотропного игольчатого кокса. Меньшая степень анизотропии наблюдается в коксах, полученных из смол. Такие коксы обладают губчатым строением и невысокой степенью анизотропии, в их структуре фиксируются также волокнистые образования. Наименее структурированный кокс образуется при использовании в качестве исходного сырья асфальтенов, что приводит к формированию изотропной структуры, возникающей за счет роста плотных коллоидных образований равномерно во всех направлениях.

Формирование упорядоченных графитоподобных структур в процессе коксования протекает через последовательные отщепления алифатических структур от сопряженных ароматических систем [17–21]. Разрывы С–С-связей в результате высокотемпературных процессов происходят по гомолитическому механизму с формированием на атомах углерода неспаренных электронов (парамагнитных центров (ПМЦ)). С ростом температуры количество алифатических фрагментов в общей органической массе вещества уменьшается, а количество сопряженных ароматических колец возрастает вплоть до образования графитоподобной структуры за счет рекомбинации ароматических радикалов [22]. Известно [23, 24] также, что при пиролизе органической массы происходит удаление окружения (матрицы) молекул радикалов. Это в конечном счете уменьшает расстояние между полициклическими ароматическими радикалами с высокой молекулярной массой и приводит к формированию связей между высокомолекулярными радикальными структурами за счет диполь-дипольного взаимодействия. Исследование формирования радикальных структур в коксе и полукоксе чрезвычайно важно для улучшения и уточнения технологических этапов производства анизотропных коксов.

Образующиеся в результате пиролиза ПМЦ могут быть локализованы на атомах углерода в окружении протонов (алифатические радикалы или низкомолекулярные ароматические радикалы), а также могут быть делокализованы на сопряженной ароматической системе (высокомолекулярные сопряженные ароматические радикалы). Оценка природы радикальных структур в методе ЭПР-спектроскопии возможна при анализе формы и ширины линии наблюдаемого на спектре сигнала [25, 26]. Известно [27–29], что наибольший вклад в ширину линии ЭПР-спектров углеродных материалов дает спин-спиновое взаимодействие между ПМЦ, локализованными на атомах углерода в ароматическом кольце или на атомах углерода в алифатических радикалах. В то же время наибольший вклад в уменьшение ширины линии вносят обменные взаимодействия ПМЦ, делокализованных на сопряженной полициклической ароматической системе.

Стоит отметить, что регистрация ЭПР-спектров коксов с существенной степенью графитизации невозможна из-за их электропроводности (наличия электронного газа), что делает неосуществимой задачу поиска резонансной частоты при настройке ЭПР-спектрометра.

Для оптимизации процессов коксования с целью получения анизотропных коксов и для улучшения технологических процессов коксования помимо исследования структурных и формо-размерных характеристик [30] необходимо исследовать также структурно-молекулярный и радикальный состав на различных этапах коксования. Оптимальными объектами для этого являются полукоксы, исследование которых возможно с привлечением методов ЭПР- и ЯМР-спектроскопии из-за их относительно низкой электропроводности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы исследования

Рентгеноструктурный анализ был проведен на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Advance A25 (Германия) (CuK_α -излучение, с использованием Ni-фильтра на вторичном пучке) при комнатной температуре методом поликристалла. Регистрацию рентгенограмм проводили с накоплением сигнала (2 с) с шагом сканирования 0.02° по 2θ .

Для получения представительных рентгенограмм образцы полукоксков измельчали до раз-

мера менее 0.02 мм, переносили в кювету и уплотняли. Индексирование дифракционных рефлексов производили с использованием базы данных ICDD PDF-2 [31]. Межплоскостные расстоянию (d_{00l}), толщину пакетов полиареновых слоев (L_c), плотность их упаковки (ρ), число (N), а также продольный размер структурных элементов (L_a) рассчитывали по методике, представленной в [32].

Электронно-микроскопические изображения частиц полукоксов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LA (Япония). Микроструктура образцов исследовалась во вторичных электронах на частицах размерами ~3 мм. Элементный анализ был проведен с использованием энергодисперсионного анализатора JED 2300 (Япония) на измельченных частицах полукокса до размера менее 0.2 мм. Регистрацию рентгенфлуоресцентных спектров проводили с участков площадью 1 мм² при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка 1 нА. Расчет элементного состава выполнен с использованием нестандартного метода ZAF.

Регистрацию ЭПР-спектров образцов полукоксов проводили на ЭПР-спектрометре Bruker EMX micro 6/1 (Германия), работающего в X-диапазоне при комнатной температуре в воздушной атмосфере. Частота микроволнового излучения при записи спектров составляла ~9.8 ГГц, мощность СВЧ-излучения варьировали от 1.9 мкВт до 200 мВт; частота модуляционного сигнала – 100 кГц с амплитудой 1 Гс. Концентрацию ПМЦ рассчитывали методом сравнения со стандартным образцом (ионы Mn²⁺, допированные MgO) [33]. Симуляцию ЭПР-спектров и анализ формы линии выполняли в программе EasySpin [34] в Matlab с использованием графического интерфейса Simultispin [35].

Спектры ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердом теле регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance III 300 W (Германия) на частоте 75 МГц с применением стандартной методики кросс-поляризации и вращением под магическим углом (CPMAS). Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров с использованием программы Dmfit.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование структурных характеристик полукоксов

Рентгеноструктурный анализ выявил, что на всех рентгенограммах присутствуют интенсивные рефлексы, характерные для большинства углеродных материалов: 002, 004 (00l), а также двумерный рефлекс 110 ($hk0$).

Детальный анализ рефлексов (00l) показывает, что данные рефлексы асимметричны с преобладанием правого плеча, что связано не только с различными размерами областей когерентного рассеяния, но и с различным значением межплоскостного расстояния, что может быть объяснено существованием нескольких кристаллических фаз в образце. Низкая интенсивность рефлекса 004 и отсутствие рефлекса 006 указывают на то, что представленные образцы обладают низкой степенью кристалличности. Оцененные структурные характеристики представлены в табл. 1. Из приведенных данных видно, что образцы полукоксов слабо структурированы, число полиареновых слоев в пакете не превышает 11, а параметр L_a не более 30 Å. Практически одинаковые размеры L_c и L_a показывают, что формирующие структуру полукокса нанокристаллиты изотропны.

ТАБЛИЦА 1

Рентгеноструктурные параметры исследуемых образцов

Структурный параметр	Образец							
	1		2		3		4	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2
d_{002} , Å	3.436	3.512	3.435	3.500	3.439	3.499	3.432	3.486
L_c , Å	31	16	34	20	32	17	32	17
Доля фазы	0.3	0.7	0.4	0.6	0.2	0.8	0.2	0.8
ρ , г/см ³	2.22	2.17	2.22	2.18	2.22	2.18	2.22	2.19
N , шт.	10	6	11	7	10	6	10	6
L_a , Å	29	22	30	24	28	22	28	22

Примечание. d_{002} – межплоскостное расстояние; L_c – толщина пакетов; ρ – плотность упаковки пакетов; N – число пакетов; L_a – продольный размер структурных элементов.

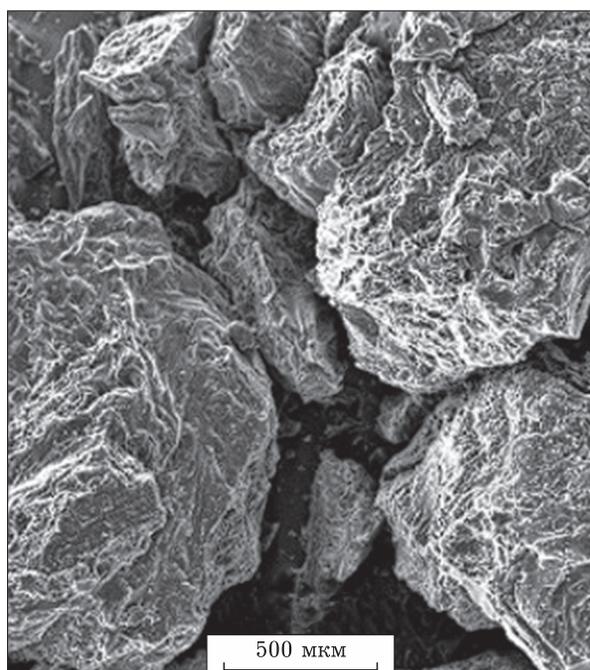


Рис. 1. СЭМ-микротография исследуемых образцов.

Изотропная структура образцов подтверждается также морфологией частиц полукокса (пример СЭМ-изображения образца полукокса приведен на рис. 1). В образцах не наблюдается частиц с ламеллярной (слоистой) структурой, характерной для анизотропных (игольчатых коксов). Частицы всех исследуемых образцов обладают одинаковыми структурными характеристиками по всем направлениям, а структура поверхности излома имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного тела.

Исследование химического и молекулярного состава

Анализ данных по элементному составу объектов (табл. 2) показывает, что наибольшее количество углерода и, как следствие, наименьшее количество водорода находится в образце 1. В образце 3, напротив, наблюдается наименьшее количество углерода. Помимо углерода, водорода и кислорода в образцах обнаружены следовые количества кремния, серы и алюминия.

Низкая степень графитизации (см. табл. 1) позволила исследовать образцы методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии. Все спектры ЭПР (пример спектра показан на рис. 2) исследуемых образцов содержат две линии с одинаковым значением g -фактора: узкая с шириной 2–2.5 Гс на фоне широкой (5–6 Гс). Далее были проведены исследования влияния подводимой мощности СВЧ-излучения на ЭПР-сигнал образцов. В ре-

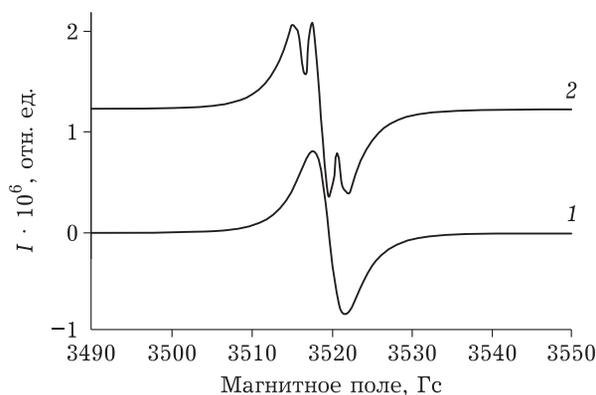


Рис. 2. ЭПР-спектры полукокса: образец 1 (1) и образец 4 (2).

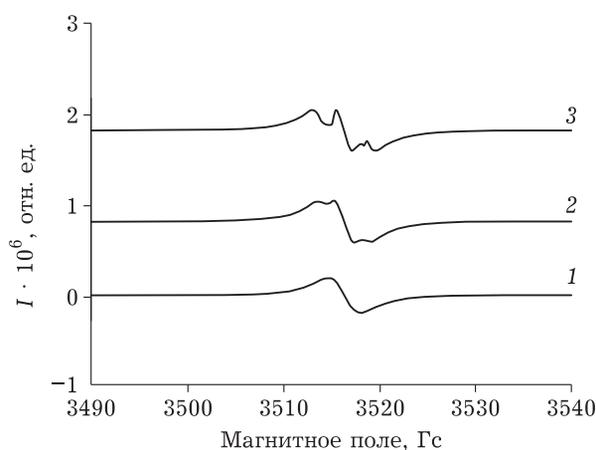


Рис. 3. ЭПР-спектры образца 1, записанные при разной подводимой мощности СВЧ-излучения: 1.93 (1), 3.06 (2) и 4.85 мВт (3).

зультате было выявлено, что только в образце полукокса 1 при увеличении мощности СВЧ в спектре ЭПР появляется центральная узкая полоса (рис. 3), которая отсутствовала при малых мощностях. Отсутствие центральной узкой компоненты на спектре образца 1 связано с перекрыванием широкой и узкой компоненты спектра из-за того, что данный образец обладает наименьшей из всех представленных образцов шириной линии “широкой” компоненты. Кон-

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав образцов

Образец	Содержание, мас. %				
	C	O	Al	Si	S
1	92.62	7.15	0.04	0.04	0.15
2	91.58	8.22	0.06	0.04	0.11
3	90.85	9.04	–	0.03	0.07
4	91.5	8.31	–	0.04	0.15

Примечание. Прочерк – отсутствует.

ТАБЛИЦА 3

Концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в образцах полукоксов и значения g -фактора по данным ЭПР-спектроскопии

Образец	Концентрация ПМЦ, спин/г	g -фактор
1	$1.24 \cdot 10^{20}$	2.0032
2	$1.23 \cdot 10^{20}$	2.0031
3	$9.37 \cdot 10^{19}$	2.0031
4	$1.44 \cdot 10^{20}$	2.0031

центрация ПМЦ и g -факторы во всем представленном ряду образцов практически не отличаются друг от друга и приведены в табл. 3.

Для исключения влияния комплексов ванадия на сигнал ЭПР, которые могут давать в спектре ЭПР узкую линию [35], было проведено моделирование ЭПР-спектров с ванадил-ионом. Сравнение экспериментальных и смоделированных спектров показало несовпадение линий (рис. 4). Таким образом, появление центральной узкой линии в спектре ЭПР можно связать с особенностями структуры радикалов органической массы полукоксов.

Из работ [27–29] известно, что основным вкладом в уширение линии спектров ЭПР вносят спин-спиновые взаимодействия неспаренных электронов, локализованных на простых (несопряженных) ароматических кольцах. Уменьшение значений ширин линий ЭПР-спектров в углеродных материалах связано с обменным взаимодействием неспаренных электронов, делокализованных на сопряженной высокомолекулярной ароматической системе. Таким образом, узкая

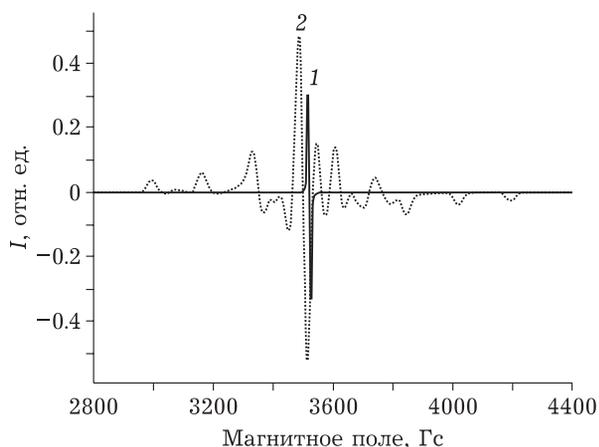


Рис. 4. ЭПР-спектр образца 2 (1), записанного при 1.9 мВт, и смоделированный спектр ванадил-иона с параметрами $g_{\parallel} = 1.964 \pm 0.003$, $g_{\perp} = 1.984 \pm 0.003$; $A_{\parallel} = 17 \pm 2$ мТл, $A_{\perp} = 6.0 \pm 1.4$ мТл (данные из [36]) (2).

ТАБЛИЦА 4

Результаты разложения ЭПР-спектров образцов

Разложение	g -фактор	ΔH_{p-p} , Гс	w , %
Образец 1			
Лоренциан-1	2.0046	3.16	49.65
Лоренциан-2	2.0029	1.79	29.49
Лоренциан-3	2.0023	2.07	20.86
Образец 2			
Лоренциан-1	2.0054	2.85	44.69
Лоренциан-2	2.0034	2.02	34.93
Лоренциан-3	2.0023	1.95	20.39
Образец 3			
Лоренциан-1	2.0058	3.12	48.92
Лоренциан-2	2.0038	1.98	31.59
Лоренциан-3	2.0023	1.95	19.49
Образец 4			
Лоренциан-1	2.0056	3.18	48.93
Лоренциан-2	2.0035	2.18	32.74
Лоренциан-3	2.0023	1.95	18.33

Примечание. ΔH_{p-p} — ширина линии, измеренная как расстояние между экстремумами на ЭПР-спектре, Гс; w — доля компоненты в ЭПР-спектре, %.

компонента ЭПР-спектра исследуемых образцов может быть связана с наличием сопряженных полиароматических радикалов. Широкая компонента свидетельствует о наличии низкомолекулярных ароматических радикалов.

Анализ формы линии ЭПР-спектров образцов (табл. 4) показал, что наименьшим значением ширины линии центральной узкой компоненты обладает образец 1, что свидетельствует об усилении роли обменных взаимодействий неспаренных делокализованных электронов на сопряженной системе полиароматических радикалов, которые формируют пакеты. Усиление этого эффекта связано, по данным [28], с увеличением количества ПМЦ в таких структурах и уменьшением расстояния между слоями полиаренов в пакетах.

По данным ЯМР-спектроскопии, образцы представляют собой в основном ароматические структуры с малым количеством относительно коротких алифатических фрагментов (табл. 5). В образце 1 наблюдается наименьшее количество групп $-\text{CH}_2-$ и наибольшее количество углерода в ароматических кольцах (Ar-C). Таким образом, можно предположить, что более короткие концевые алифатические цепочки способствуют сближению полиароматических структур и образованию пакетов, которые регистрируются рентгенографически.

ТАБЛИЦА 5

Параметры фрагментарного состава образцов по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии

Образец	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %				f_a	n
	CH_3	CH_2	Ar-H	Ar-C		
1	1.18	1.46	18.92	78.43	0.97	2.24
2	2.37	1.68	18.16	77.79	0.96	1.71
3	2.35	1.67	18.26	77.71	0.96	1.71
4	1.05	1.57	19.37	78.01	0.97	2.50

Примечание. f_a – степень ароматичности: $f_a = (\text{C}_{\text{ar}}\text{O} + \text{C}_{\text{ar}} + \text{CH}_{\text{ar}})/100$; n – длина алифатических заместителей (количество атомов углерода).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами рентгеноструктурного и микроскопического анализа установлено, что представленные образцы являются полукоксами с изотропной структурой, по морфологии и рентгенографически практически не отличаются друг от друга. Исследование полукоксов, включающее изучение формо-размерных и структурных характеристик, не в полной мере раскрывает особенности физико-химических характеристик образцов. В то же время методами ЭПР- и ЯМР-спектроскопии установлено, что в ряду всех исследованных образцов определен образец полукоксов, в котором процессы коксования прошли в большей степени. Таким образом, методы ЭПР- и ЯМР-спектроскопии являются информативными для изучения процессов эволюции формирования углеродного каркаса на стадии полукоксования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20153, <https://rscf.ru/project/22-23-20153/>, при финансовой поддержке Администрации Кемеровской области – Кузбасса (Соглашение № 6 от 23.03.2022 года) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Meier M. W. Cracking Behaviour of Anodes: PhD Thesis. Zürich, Switzerland, 1996.
- Ахметов М. М., Ахметов М. М., Зайцева С. А., Гимаев Р. Н. Производство и применение прокаленного игольчатого кокса М.: ЦНИИТЭ Нефтехим, 1983. 58 с.
- Niu P. X., Wang Y. L., Zhan L. Electrochemical performance of needle coke and pitch coke used as anode material for Li-ion battery // J. Mater. Sci. Eng. 2011. Vol. 29. P. 204–209.
- Хьюм Ш. Реакционная способность анода. Красноярск: ООО «Классик центр», 2003. 457 с.

- Fischer W. K., Perruchoud R. Influence of coke calcining parameters on petroleum coke quality // Proc. AIME Annual Meeting “Light Metals”. Pennsylvania, 1985. P. 811–826.
- Halim H. P., Im J. S., Lee C. W. Preparation of needle coke from petroleum by-products // Carbon Lett. 2013. Vol. 14, No. 3. P. 152–161.
- Predel H. Petroleum coke. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. 361 p.
- Cheng Y., Zhang Q., Fang C., Ouyang Y., Chen J., Yu X., Liu D. Co-carbonization behaviors of petroleum pitch/waste SBS: Influence on morphology and structure of resultant cokes // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. Vol. 129. P. 154–161.
- Pat. EP 2336267 A1, 2011.
- ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры. М.: Изд-во стандартов, 1984. 48 с.
- Зеленкин В. Г., Молоток Н. П. Графитированные электроды для электросталеплавильных печей высокой мощности. М.: ЦНИИцветмет экономики и информации, 1982. 48 с.
- Perruchoud R. C., Meier M.W., Fischer W.K. Coke characteristics from the refiners to the smelters // Proc. 129th TMS Annual Meeting “Light Metals 2000”, Nashville, Tennessee, March 12–16, 2000, P. 459–465.
- Vitchus B., Cannova F., Childs H. Calcined coke from crude oil to customer silo / Tomsett, A., Johnson, J. (Eds.). Essential Readings in Light Metals. Cham: Springer, 2016. P. 3–10.
- Халк К. Производство анодов. Красноярск: ООО «Классик центр», 2004. 452 с.
- Song S. L., Cheng X. L. The influence of alkyl group on needle coke formation // Adv. Mat. Res. 2011. Vol. 335. P. 1433–1438.
- Ахметов М. М. К механизму формирования структуры игольчатых коксов // Мир нефтепродуктов. Вест. нефтяных компаний. 2015. № 4. С. 29–35.
- Zhou B., Liu Q., Shi L., Liu Z. Electron spin resonance studies of coals and coal conversion processes: A review // Fuel Process. Technol. 2019. Vol. 188. P. 212–227.
- Chen Y., Lee S., Tahmasebi A., Bai J., Mahoney M., Yu J. A review of the state-of-the-art research on carbon structure evolution during the coking process: From plastic layer chemistry to 3D carbon structure establishment // Fuel. 2020. Vol. 271. P. 117657.
- Trubetskaya A., Jensen P. A., Jensen A. D., Glarborg P., Larsen F. H., Andersen M. L. Characterization of free radicals by electron spin resonance spectroscopy in biochars from pyrolysis at high heating rates and at high temperatures // Biomass Bioenergy. 2016. Vol. 94. P. 117–129.
- Liu J., Jiang X., Shen J., Zhang H. Influences of particle size, ultraviolet irradiation and pyrolysis temperature on stable free radicals in coal // Powder Technol. 2015. Vol. 272. P. 64–74.
- Ismagilov Z. R., Nikitin A. P., Valnyukova A. S., Mikhaylova E. S., Zaporin V. P., Galyautdinov A. G. ESR analysis of industrial needle-coke samples // Coke Chem. 2019. Vol. 62, No. 3. P. 89–94.
- Xiao G., Xiong Z., Syed-Hassan S. S. A., Ma L., Xu J., Jiang L., Su S., Hu S., Wang Y., Xiang J. Coke formation during the pyrolysis of bio-oil: Further understanding on the evolution of radicals // Appl. Energy Combust. Sci. 2022. Vol. 9. Art. 100050.
- Chen Y., Lee S., Tahmasebi A., Liu M., Zhang T., Bai J., Yu J. Mechanism of carbon structure transformation in plastic layer and semi-coke during coking of Australian metallurgical coals // Fuel. 2022. Vol. 315. Art. 123205.
- Wang W., Ma Y., Li S., Shi J., Teng J. Effect of temperature on the EPR properties of oil shale pyrolysates // Energy Fuels. 2016. Vol. 30, No. 2. P. 830–834.

- 25 Xiong Z., Syed-Hassan S. S. A., Hu X., Guo J., Qiu J., Zhao X., Su S., Hu S., Wang Y., Xiang J. Pyrolysis of the aromatic-poor and aromatic-rich fractions of bio-oil: Characterization of coke structure and elucidation of coke formation mechanism // *Appl. Energy*. 2019. Vol. 239. P. 981–990.
- 26 Semenova S. A., Patrakov Yu. F., Yarkova A. V., Lyrshchikov S. Yu., Zakharov N. S. Changes in the properties of native low-metamorphosed coal in contact with air // *Solid Fuel Chem*. 2022. Vol. 56, No. 3. P. 157–165.
- 27 Konchits A. A., Shanina B. D., Valakh M. Y., Yanchuk I. B., Yukhymchuk V. O., Alexeev A. D., Vasilenko T. A., Molchanov A. N., Kirillov A. K. Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies // *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112, No. 4. Art. 043504.
- 28 Pilawa B., Więckowski A. B., Lewandowski M. Application of EPR spectroscopy to the characterization of magnetic interactions in thermally decomposed coal // *Magn. Reson. Chem.* 1999. Vol. 37, No. 12. P. 871–877.
- 29 Pilawa B., Więckowski A. B., Pietrzak R., Wachowska H. Microwave saturation of EPR spectra of oxidised coal // *Cent. Eur. J. Chem.* 2007. Vol. 5, No. 1. P. 330–340.
- 30 Sozinov S. A., Popova A. N., Dudnikova Y. N., Ismagilov Z. R. Structure and texture of industrial coke samples: A comparison // *Coke Chem*. 2021. Vol. 64, No. 10. P. 451–459.
- 31 ICDD, PDF-2 2011 (Database). Dr. S. Kalakkodu (ed.) International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA.
- 32 Ismagilov Z. R., Popova A. N., Sozinov S. A. Study of coke by X-ray structural analysis and scanning electron microscopy // *J. Phys. Conf. Ser.* 2021. Vol. 1749, No. 1. Art. 012014.
- 33 Eaton G. R., Eaton S. S., Barr D. P., Weber R. T. Quantitative EPR. New York: Springer Science & Business Media, 2010. 185 p.
- 34 Stoll S., Schweiger A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR // *J. Magn. Reson.* 2006. Vol. 178, No. 1. P. 42–55.
- 35 Molton F. Simultispin: A versatile graphical user interface for the simulation of solid-state continuous wave EPR spectra // *Magn. Reson. Chem.* 2020. Vol. 58, No. 8. P. 718–726.
- 36 Dutoit C. E., Binet L., Vezin H. Insight into the structure of black coatings of ancient Egyptian mummies by advanced electron magnetic resonance of vanadyl complexes // *Magn. Reson.* 2022. Vol. 3, No. 2. P. 111–124.