煤纳米孔径与分形特征的同步辐射小角散射

赵毅鑫^{1,2*}, 彭磊¹

1. 中国矿业大学(北京)资源与安全工程学院, 北京 100083;

2. 中国矿业大学(北京)煤炭资源与安全开采国家重点实验室, 北京 100083

* 联系人, E-mail: zhaoyx@cumtb.edu.cn

2016-09-05 收稿, 2016-12-12 修回, 2016-12-12 接受, 2017-02-13 网络版发表

国家重点研发计划(2016YFC0600708, 2016YFC0801401)资助

摘要 煤是一种非均质多孔介质, 孔隙结构复杂. 本文利用同步辐射小角散射试验对6种不同煤阶煤样纳米尺度微孔结构(1~100 nm)进行测试, 分析了煤样的Porod散射曲线、Guinier散射曲线、孔径分布、比表面积和分形特征等, 探讨了煤化过程中煤中微孔孔隙结构的演化特征. 实验表明: 6种煤样Porod散射曲线均呈现正偏离现象, Guinier曲线表明煤样孔隙呈多分散系分布特征; 基于最大熵理论计算得出煤样孔径分布呈“双峰”形态, 随变质程度增加, 煤样平均孔径和最可几孔径均呈下降趋势; 煤样比表面积表现为先增大后减小又缓慢增加. 测试煤样的分维数在低角 q 阶段呈现表面分形, 在高角 q 阶段表现为孔分形. 表面分维数随煤阶增加呈先减小后增加而后又减小的变化趋势, 孔分形分维数随煤阶增加呈先减小后增加的态势, 且当 $R_{o,max}$ 为2.07%时达最小值.

关键词 小角 X 射线散射(SAXS), 纳米尺度, 孔径, 比表面积, 分维数

煤是一种非均质多孔介质, 其内部孔隙在宏观、细观和微观尺度上均有分布^[1-3]. 这些孔隙结构直接影响着气体在煤中吸附、解吸及运移规律. 已有的研究认为俘获瓦斯分子的比表面积绝大部分由微孔造成, 因而研究煤介质微孔孔径分布及比表面积等特征对理解瓦斯吸附解吸和运移具有重要意义^[4-6], 但是这些结果都是基于气体吸附法测试微孔结构得出的, 受测试手段自身制约存在着局限性, 无法给出煤岩中闭孔的信息, 因此不能表征煤岩微孔结构的全貌.

国内外学者从不同角度对煤中孔隙结构特征和划分进行了研究. 如ХодотВВ^[7]基于瓦斯气体在煤微孔中扩散方式对煤岩孔隙结构进行了划分, 被我国煤炭行业广泛认可; Gan等人^[8]按成因将煤岩孔隙划分为分子间孔、煤植体孔、热成因孔和裂缝孔. Wu等人^[9]在国内较早地对煤孔隙形态类型开展了相关研究, 并根据压汞实验中退汞曲线特征对煤孔隙进

行分类, 按孔径分布特征划分为3大类和9小类. 傅雪海^[10]通过孔隙分形特征研究, 认为渗流孔和吸附孔的孔径界限为65 nm. 陈萍和唐修义^[11]通过研究并结合前人的研究成果, 将煤孔隙划分为Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ三类孔. 本文所指微孔是煤中孔径小于100 nm的孔隙, 同时从孔隙成因上看主要为链接孔、分子间孔及有机大分子缺陷, 从孔隙功能上看主要发生气体吸附、毛细管凝聚及物理扩散作用.

现有研究表明^[12]: 煤中微孔发育程度决定了煤的吸附能力, 且吸附最有效的孔隙半径在10 nm以下, 而在煤化过程中, 一定比例的伴生瓦斯气体产生并被俘获在煤中与外界无联通的“闭孔”中, 这使得研究瓦斯气体在煤中吸附解吸和运移规律, 以及准确估算瓦斯含量和抽采效率变得复杂和困难. 因此, 如何较为准确、全面地获取不同变质程度煤中(即在煤化过程中)的微观孔隙结构特征成为本次实验研究的主要目的.

引用格式: 赵毅鑫, 彭磊. 煤纳米孔径与分形特征的同步辐射小角散射. 科学通报, 2017, 62: 2416-2427

Zhao Y X, Peng L. Investigation on the size and fractal dimension of nano-pore in coals by synchrotron small angle X-ray scattering (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 2416-2427, doi: 10.1360/N972016-00970

通过实验有效测定煤中微孔隙特征一直是煤微观结构研究的热点和难点。目前,煤中微孔隙结构观测手段主要有两大类:一是流体侵入法,主要包括压汞法和低温气体吸附法;另一种是光电观测法,主要包括电子显微镜法(扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM))、原子力显微镜法(atomic force microscope)和小角散射法(小角中子散射(SANS)和小角X射线散射(SAXS)),核磁共振法(nuclear magnetic resonance)和CT成像法(nano-CT和micro-CT)等先进的无损观测方法也被逐渐引入到煤微结构和组分的研究中。上述方法各有优缺点和适用范围,目前常用的流体侵入法对于样品制备要求比较简单,但测定效果取决于被测介质和流体间的浸润性,以及流体对微孔隙结构的损伤和破坏程度^[13],且该方法无法统计“闭孔”信息;光电观测法能够完成对煤中“开孔”和“闭孔”孔隙特征、孔径分布特征以及比表面积无损观测;相对于电子显微镜和显微镜法,SAXS和SANS通常能够在—个实验流程中观测较广的微孔径范围(1~100 nm),当然结合超小角散射技术(ultra-small-angle scattering)可获取更大的孔径观测范围;核磁共振法和CT成像法观测分辨率有限,如目前较为先进的美国劳伦斯伯克利国家实验室同步辐射光源可实现15 nm空间分辨率的X射线成像^[14]。

SAXS是在纳米尺度上研究物质结构的主要手段之一。作为一种非破坏性的结构分析方法,SAXS被广泛应用于解析纳米尺度电子密度不均匀物质(纳米颗粒或纳米孔洞)的结构尺寸、比表面、孔径分布、界面信息等^[15]。近年来,随着我国纳米材料、高分子等学科的发展,加之同步辐射光源具有强度高、准直性好、频带宽和脉冲时间结构等特点,使得基于同步辐射X射线源的小角散射实验成为纳米材料、高分子、生物大分子等热点研究领域的主要表征手段之一。SAXS不但能够完成对多孔介质,诸如煤中的微“开孔”散射信息的完全记录,还能记录流体侵入法不能测定到的“闭孔”^[16,17],因此能较真实地反映煤中所有微孔的存在,延拓了常规实验方法对煤岩微孔结构的研究范围和精确程度。

尽管同步辐射小角散射技术在材料和医药等领域得到有效应用,但因光源束流时间限制,涉及能源储层同步辐射小角散射的研究仍较少^[18~20]。Radliński等人^[21~24]联合应用SAXS和SANS对采自美国Illinois

和Appalachian煤田的镜质组反射率在0.55%~5.15%范围内的7种煤样微孔隙结构进行研究,发现:0.8 mm大小的煤颗粒能够准确地表示煤介质中的平均微孔隙结构特征,且大部分煤样中最小孔径约为2.5 nm。Zhang等人^[25]采用SANS探测两种煤中孔径分布及不同孔隙间的联通性。Sakurovs等人^[26]对产自美国、波兰、澳大利亚和新西兰4个国家的24种煤样进行了SANS试验测试,探讨了微孔隙尺寸及联通性特征。Hall等人^[27]基于SANS技术对美国阿尔贡5种煤样微孔隙进行了研究,发现随着变质程度增加散射强度降低。Prinz等人^[28]研究了鲁尔矿区煤化程度为中等煤阶—烟煤至无烟煤的8种煤样,发现实验样品随着煤化程度增加中孔和大孔数量随之降低。另外,国外部分学者重点针对一种或几种煤样开展相关研究^[29,30],其中Mares^[31]针对新西兰次烟煤($R_{o,max}$ 为0.42%~0.45%)完成SAXS和SANS实验,通过获得的微孔隙分布、比表面积和孔隙率数据分析了CH₄和CO₂的吸附性能与微孔隙结构相关性,而在国内,利用SAXS和SANS技术对煤样微孔隙结构和比表面特征进行研究则不多见^[32,33]。

对于煤微观孔隙结构的分形特征,以往研究多采用压汞法^[34]、核磁共振法^[35]或气体吸附法^[36]测定获得煤微观孔隙数据,并由此分析煤孔隙结构分形特征。如Reich等人^[37]研究发现分形维数是煤变质程度的函数。Mahamud和Novo^[38]发现煤孔隙表面氧化会降低自身分形维数。Friesen等人^[39]、郭文杰等人^[40]、孙波等人^[41]和徐龙君等人^[42]研究了煤中微孔分形特征与煤质间的关系。然而,在纳米尺度下(1~100 nm),利用SAXS手段对煤中“开孔”和“闭孔”进行分形计算鲜有报道。

本文针对我国主要产煤区——华北的6种不同变质程度的煤样,利用北京同步辐射装置中的1W2A小角散射实验站,采用探测数据点式校准和Porod正偏离校准方法,对比分析不同煤样Porod散射曲线与Guinier散射曲线特征,研究煤中微孔隙(<100 nm)结构特征,获取孔径分布、平均孔径和比表面积等,并基于SAXS测试结果对不同变质程度煤微孔几何特征及分形维数进行了对比分析,探讨了不同变质程度煤纳米尺度(1~100 nm)微孔结构参数变化规律。

1 SAXS实验原理

小角X射线散射(SAXS)是研究倒易空间原点附

近的相干散射现象, 它的强度分布只与散射体的粒子大小及其分布有关, 而与散射体的应力状态和结构因素无关. 纳米尺度的微粒子和微孔洞是产生小角散射的典型情况, 而煤是典型的多孔介质. 一个电子在不同方向的散射强度由汤姆逊(Thomson)公式决定

$$I_e(\theta) = I_0 \cdot \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{1}{a^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}, \quad (1)$$

其中 I_0 为入射X射线强度, a 为试样到接收器的距离, e 为电子电荷, m 为电子质量, c 为光速, 2θ 为散射角, 令

$$i_e = \frac{e^4}{m^2 c^4} = \frac{(4.8 \times 10^{-10} \text{ esu})^4}{(9.11 \times 10^{-28} \text{ g})^2 \times (3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s})^4} = 7.9 \times 10^{-26} \text{ cm}^2.$$

对于多粒子体系, 如果粒子之间的相互距离远远大于粒子本身的尺寸, 散射强度则可近似为单个粒子散射强度的简单加和. 因此, 对于 M 个不相干的粒子体系, 其散射强度可认为近似满足Guinier定律

$$I(q) = I_e M n^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \quad (2)$$

其中 I_e 为一个电子的散射强度, M 为粒子个数, n 为一个粒子中的电子数目, R_g 为粒子的回转半径; 当粒子形状为圆形时, 粒子半径 R 和旋转半径 R_g 的关系为:

$R_g = \sqrt{\frac{3}{5}} R$; q 为散射矢量, 单位1/nm; $I(q)$ 为散射强度, 单位为a.u.

由 $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ 可得出散射强度随散射角度的增加而减小. 通过SAXS实验观测可得到 q 和 $I(q)$ 的关系, 对其进行数据处理, 进而获得散射体相关结构信息, 如散射体的回转半径、粒径大小、形状、分形维数、界面层厚度等^[43].

小角散射数据可分别依据Guinier定理^[43]、Debye定理^[44]和Porod定理^[45]进行数据分析. Guinier定理主要反映散射体的尺度及其分布特征; Porod定理主要表示散射强度随散射角度的变化; 而Debye定理主要反映散射体之间的相关程度. 本文主要采用Guinier定理和Porod定理对散射数据进行分析.

应用Porod定理, 基于SAXS数据可计算散射体比表面积、判断两相界面是否明锐等, 但因实际散射体系的复杂性, 各散射体系对Porod定理的遵循与偏离情况不同. Porod定理指出: 在理想长缝光源条件下, 散射体具有不均匀电子密度和明显界面, 且 q 趋于较大值时, SAXS散射强度遵循以下关系:

$$\lim[q^4 \cdot I(q)] = K, \text{ 或 } \lim \ln[h^4 \cdot I(h)] = \ln K, \quad (3)$$

式中, K 为Porod常数. 当散射颗粒存在模糊的相边界时, 将导致Porod散射曲线的负偏离, 即式(2)左侧乘积随 h 增大而减小; 当散射颗粒内存在电子密度涨落时, 将导致Porod散射曲线的正偏离, 即式(2)左侧乘积随 h 增大而不断增大, Porod散射曲线在高角区不再趋于定值, 而呈现斜率为正的斜直线^[46].

基于Guinier定理, 并利用逐级切线法可计算散射体中不同孔径孔隙所对应的体积百分数, 公式如下:

$$W_1 : W_2 : \dots : W_i = \frac{K_1}{(R_1)^3} : \frac{K_2}{(R_2)^3} : \dots : \frac{K_i}{(R_i)^3}, \quad (4)$$

式中, W_i 为体积百分数, K_i 为截距, R_i 为回转半径^[46].

大多数随机聚集过程均产生分形结构. 分形是一类无特征长度、自相似的结构, 其不规则程度的定量表征参数是分形维数 $D^{[47]}$. 分形物体的X光小角散射强度在分形区可用幂律表示

$$I(q) = I_0 q^{-\alpha}, \quad (5)$$

其中, α 为介于0~4之间的值, 取 $\ln I(q) - \ln q$ 曲线存在线性区域的斜率为 d , 则 $\alpha = -d$. 当 $0 < \alpha < 3$ 时, 散射体为质量分形或孔分形, 其分形维数 $D_{m/p} = \alpha$; 当 $3 < \alpha < 4$ 时, 散射体为表面分形, 其分形维数 $D_s = 6 - \alpha$. 因此, 若 $\ln I(q) - \ln q$ 曲线存在线性区域, 则表明存在分形现象, 进而可通过 α 大小判断分形为表面分形还是质量分形^[47].

2 实验装置及样品

2.1 实验装置

实验采用北京同步辐射装置(Beijing synchrotron radiation facility, BSRF)2014年升级改造后的1W2A小角散射实验站. 1W2A束线水平方向接收角范围为 $-3.5 \sim 0$ mrad, 束线垂直方向接收角范围为 (0.36 ± 0.18) mrad. 实验站原理示意图及样品探测区结构如图1所示.

SAXS可测1~100 nm的粒子; 角分辨率0.5 mrad; 入射X射线波长0.154 nm; 能量分辨率($\Delta E/E$)约为 10^{-3} ; 光通量可达 1×10^{11} cps; 光斑尺寸($H \times V$)为1.4 mm $\times$ 0.2 mm; 样品到探测器距离在0.5~5.0 m范围内分级可调, 以满足不同种类样品测量. 探测器为Mar165CCD, 实验时储存环能量为2.5 GeV, 束流约180 mA. 实验后在扣除本底的散射信息并对入射光强归一化后, 对实验

图1 (网络版彩色)BSRF的1W2A小角散射实验站设备原理示意图和样品测试区。(a) 设备原理示意图;(b) 样品测试区

Figure 1 (Color online) The diagram and photo of test facilities at 1W2A station. (a) Schematic diagram of equipment principle; (b) sample test area

数据进行处理^[48]。

2.2 样品情况

煤样分别采自山西忻州窑11#煤、开滦唐山矿9#煤、河北羊渠河2#煤、余吾3#煤、沁水长畛矿3#煤和北京大台2#煤。实验时,使用煤样粉末粒度为60~80目。首先采用德国Leitz MPV-3显微光度计测定各样品镜质组反射率和显微组分含量,实验过程中将每个样品分为3组分别进行测试,最终结果取其平均值,结果详见表1和2。据测试结果,6种煤样镜质组反射率 $R_{0,max}$ 从0.81%~6.628%,说明样品涵盖低-中-高三种煤阶,有低变质气煤和肥煤,中等变质的贫瘦煤、贫煤和高变质程度的无烟煤。

3 实验结果及分析

3.1 煤样散射曲线、孔径分布、比表面积特征

X射线透射煤样后发生小角散射,由二维探测器记录曝光强度与时间后经FIT2D软件处理,并进行背底

表1 镜质组平均最大反射率

Table 1 The mean maximum reflectance of vitrinite in tested coals

采样地点	编号	镜质组反射率值			煤阶
		$R_{min}(\%)$	$R_{max}(\%)$	$R_{0,max}(\%)$	
忻州窑11#煤	A	0.76	0.85	0.81	气煤
唐山9#煤	B	0.908	1.129	1.115	肥煤
羊渠河2#煤	C	1.349	1.455	1.454	贫瘦煤
余吾3#煤	D	2.23	1.92	2.07	贫煤
长畛3#煤	E	3.164	4.047	4.329	无烟煤
大台2#煤	F	3.268	6.691	6.628	无烟煤

表2 显微煤岩组分定量统计表

Table 2 The statistical table of macerals in different samples

样品号	A	B	C	D	E	F
镜质组(%)	75.4	61.6	84.1	67.8	66.1	13.1
惰质组(%)	20	19.3	1.6	24.5	31.4	81.2
壳质组(%)	1.8	1.6	0	0	0.2	0
矿物(%)	2.8	17.5	14.3	7.7	2.3	5.7

剔除和消模糊处理^[49,50]后得到煤样散射图像。图2为6种不同变质程度煤样SAXS散射图像,其中图片A~F编号与煤样的对应关系详见表1。

图3为绘制的6种不同变质程度煤样散射强度 I 与倒空间散射矢量 q 的关系图。不难发现:6种不同变质程度煤样的散射曲线斜率逐渐降低,证明样品中存在电子密度起伏^[23],即煤中微孔和基质间存在电子密度差。煤样中除唐山9#煤和大台2#煤外,其余4种煤样在 q 为0.09~2.0 nm^{-1} 时,散射强度随煤变质程度的增加而增加,这种现象与Hall等人^[27]对5种不同变质程度煤的SAXS测试所得规律一致。图4为经背底剔除后基于Porod理论解析数据得到对应煤样的Porod散射曲线和进行偏离校准后的散射曲线。可以看出:6种煤样散射曲线均不遵循Porod定理,呈明显正偏离;说明煤样中均存在微电子密度不均匀区,这些区域的电子密度介于煤基质和微孔之间,即散射体外围介质与散射体之间存在“界面层”。该现象的产生可能源于煤中富含 CH_4 且在范德华力作用下吸附于微纳米孔表面,形成具有一定厚度的“界面层”,进而对散射体散射形成扰动,使得不同层电子密度涨落。煤样SAXS数据的正偏离也证明了煤微孔中吸

图2 (网络版彩色)不同变质程度煤的散射图像. (a) 忻州窑 11#煤; (b) 唐山矿 9#煤; (c) 羊渠河 2#煤; (d) 余吾 3#煤; (e) 长岭矿 3#煤; (f) 大台 2#煤

Figure 2 (Color online) The scattering images of coals with different ranks. (a) Xinzhouyao 11# coal sample; (b) Tangshan 9# coal sample; (c) Yangquhe 2# coal sample; (d) Yuwu 3# coal sample; (e) Changzhen 3# coal sample; (f) Datat 2# coal sample

图3 (网络版彩色)不同变质程度煤的散射曲线

Figure 3 (Color online) The scattering curves of coals with different ranks

附态 CH_4 的存在. 然而, 要获得煤中真实微孔隙尺寸及分布信息, 则需对煤样Porod散射曲线进行偏离校准, 以使散射体边界具有明锐的相界面, 偏离校准方法详见参考文献[15].

随后采用Guinier理论对偏离校准后数据进行分析, 绘制了6种煤样Guinier散射曲线, 如图5所示. 分析发现: 变质程度越高的煤样在小角区(q^2 取值 $0.5\sim 2.5\text{ nm}^{-2}$)散射强度也越大. 同时, 煤的变质程度越高, 其对应的Guinier曲线在小角区发生偏转越早, 总体上无烟煤Guinier散射曲线发生偏转时对应的散射角大于烟煤. 同时, 图5中 q^2 在 $2.5\sim 15\text{ nm}^{-2}$ 区间时,

$\ln I$ 随 q^2 呈线性变化关系, 因此根据Guinier理论判断该区间所表示微孔以球状为主.

目前, 基于SAXS数据对多散体系(如煤样)中粒子或微孔尺寸分布进行分析有4种方法: 最大熵概率法^[51]、对数正态分布法^[52]、逐级切线法^[53]和Shull-Ross^[54]法, 本文主要采用熵概率法. 图6为基于最大熵概率法得到的6种煤样微孔径分布图. 不难发现: 6种煤样中微孔径呈双峰分布; 当孔径在 $10\sim 25\text{ nm}$ 时, 唐山9#煤对应的孔径分布较为集中, 相对体积分数为5.27%; 长岭3#煤则较低, 相对体积分数为2.64%; 不同煤样孔径分布多集中在 $18.43\sim 19.85\text{ nm}$. 当孔径在 $37\sim 60\text{ nm}$ 时, 大台3#煤孔径和唐山9#煤孔径分布分别集中在 40.35 和 41.06 nm , 其他样品孔径则集中在 45.3 nm 左右.

图7为根据最大熵概率法计算得到的6种煤样平均孔径和最可几孔径微孔径随变质程度的变化情况. 可以看出: 随变质程度的增加, 平均孔径和最可几孔径均呈降低趋势, 由低变质的气煤($R_{o,\max}$ 为0.81%)到高变质的无烟煤($R_{o,\max}$ 为6.628%), 平均孔径由 31.35 nm 降至 27.91 nm , 下降约11%; 而相应的最可几孔径也由 19.85 nm 下降到 14.9 nm , 下降约25%. 该发现与前人采用压汞法和低温氮气吸附法测定的煤变质程度对平均孔径影响规律一致^[23]. 当然, 受测试煤样数量的限制, 更全面的分析仍有待基于大量煤样SAXS测试的基础来实现.

图8为基于Guinier理论计算得到的煤样微孔比表面积随变质程度的变化曲线. 可以看出: 随变质程度增加, 煤样微孔比表面积呈先增大后减小再增加的趋势, 即从低变质的气煤($R_{o,\max}$ 为0.81%)到贫煤($R_{o,\max}$ 为2.07%)比表面积接近线性增加, 最大值为 $75.06\text{ m}^2/\text{g}$; 随后比表面积随变质程度增加缓慢回落到 $74.3\text{ m}^2/\text{g}$ ($R_{o,\max}$ 为4.329%), 而后又增至 $74.5\text{ m}^2/\text{g}$ ($R_{o,\max}$ 为6.628%). 该现象主要因为: 当变质程度较低($R_{o,\max}$ 为0.81%~2.07%), 煤结构疏松, 平均孔径较大, 比表面积相对较低(最低为 $71.29\text{ m}^2/\text{g}$); 而随变质程度增加($R_{o,\max}$ 为2.07%~4.329%), 煤大分子中的芳香体系缩合程度随之提高, 煤大分子间间距被挤压减小并产生部分内生微裂隙, 微裂隙的增加使大孔的数量增加, 同时随变质程度增加, 煤受高温等变质作用的影响使微孔也有所增加. 但就本次试验数据分析发现: 当煤的 $R_{o,\max}$ 从2.07%变化到4.329%时, 微裂隙或大孔的增加主导了孔隙比表面积的改变,

图4 (网络版彩色)6种煤样Porod曲线及偏离校准结果. (a) 忻州窑11#煤; (b) 唐山矿9#煤; (c) 羊渠河2#煤; (d) 余吾3#煤; (e) 长畛矿3#煤; (f) 大台2#煤

Figure 4 (Color online) Porod curves and related calibrated curves for 6 coal samples. (a) Xinzhouyao 11# coal sample; (b) Tangshan 9# coal sample; (c) Yangquhe 2# coal sample; (d) Yuwu 3# coal sample; (e) Changzhen 3# coal sample; (f) Datai 2# coal sample

即平均孔径和比表面积都出现了降低;当煤化过程进入到高变质无烟煤($R_{o,max}$ 为4.329%~6.628%)范围内,一方面在芳香体系缩合作用下微孔继续增加,另一方面高温和高应力等地质环境造成煤大分子中脂环和侧桥链发生分解和断裂,形成大量能够储集气体的微小气孔和次生裂隙,导致煤纳米孔隙含量逐渐增高,孔径变小,呈现以微孔为主的特征,进而造

成平均孔径加速减小,并主导了煤微孔隙的变化,因此比表面积在大台2#煤样时($R_{o,max}$ 为6.628%)表现出增加的特征.

3.2 煤样分形特征

图9为6种煤样的散射矢量 q 和散射强度 I 对应的双对数曲线.通过在不同 q 值范围下,对6个样品的双

图5 (网络版彩色) 6种不同煤样的Guinier曲线

Figure 5 (Color online) Guinier curves for 6 coal samples with various ranks

图6 (网络版彩色) 基于最大熵概率法获得的6种煤样孔径分布图

Figure 6 (Color online) Pore size distribution of 6 coal samples based on the maximum entropy probability

图7 (网络版彩色) 基于最大熵概率法计算得到的煤微孔孔径随变质程度的变化曲线

Figure 7 (Color online) Relationship between the pore size and the ranks of coals

图8 煤样内微孔比表面积随变质程度变化曲线

Figure 8 Relationship between the coal ranks and the specific surface area of the pores

图9 (网络版彩色) 6种煤样分形求解对应的双对数曲线

Figure 9 (Color online) Double logarithm curve of 6 coal samples to calculate fractal dimensions of micropores

对数曲线做切线的方法, 可得相应 q 值范围段煤样微孔的分形维数. 表3为6种煤样微孔分形维数.

分析发现6种煤样均表现出相似的分形特征, 在低 q 值区($-2.4 \sim 0 \text{ nm}^{-1}$)曲线分形表现为表面分形, 其分形维数描述微孔表面光滑度和平整度, 其值越接近于3, 则说明微孔表面越不规则. 在高 q 区($0 \sim 1 \text{ nm}^{-1}$)则表现为孔分形, 其分形维数可分析微孔空间分布复杂度. 图10为随煤变质程度增高($R_{o,max}$ 在 $0.81\% \sim 6.628\%$ 范围内), 煤样内微孔表面形貌分形维数和微孔空间分布分形维数的变化规律. 图10(a)为煤微孔表面分形维数随煤变质程度的变化规律. 不

表3 6种煤样分形特征结果

Table 3 Results of fractal features of 6 coal samples

采样地点	试样	斜率	分形维数 D_1	分形特征	斜率	分形维数 D_2	分形特征
忻州窑11#煤	A	-3.17	2.83	表面分形	-1.37	1.37	孔分形
唐山9#煤	B	-3.46	2.54	表面分形	-2.33	2.33	孔分形
羊渠河2#煤	C	-3.47	2.53	表面分形	-1.17	1.17	孔分形
余吾3#煤	D	-3.24	2.76	表面分形	-1.08	1.08	孔分形
长岭3#煤	E	-3.11	2.89	表面分形	-1.42	1.42	孔分形
大台2#煤	F	-3.37	2.63	表面分形	-1.62	1.62	孔分形

难发现:煤样微孔表面分形维数随变质程度增加呈先减小后增加而后再减小的变化规律.当 $R_{o,max}$ 为1.45%时,贫瘦煤内微孔表面分形维数最小,其可能因挥发分生油等作用而使微孔表面平整光滑,进而造成微孔表面分形维数较小;随后进入贫煤阶段,由于稠核芳香系统不断增大,分子排列趋于规则,收缩应力逐渐增大,造成微裂隙增加,使微孔表面粗糙,表面分形维数又有增加.当 $R_{o,max}$ 为4.329%时,煤内微孔表面分形维数达到最大值;随后当无烟煤的变质程度进一步增加时,煤微晶结构参数则减小,煤中微孔表面趋于平滑,表面分形维数又再次降低.图10(b)为煤微孔孔分形维数随变质程度变化规律.可以看出:本文所测试的6种煤样微孔孔分形维数随变质程度增加呈先增大后减小再缓慢增加的变化规律,即孔分形维数增加至最高点2.54(肥煤, $R_{o,max}$ 为1.115%)迅速回落至最低点1.08(贫煤, $R_{o,max}$ 为2.07%)而后再缓慢增加(进入高变质无烟煤阶段, $R_{o,max}$ 为4.329%~6.628%).同时,不难看出唐山9#煤微孔孔分形维数异于其他煤样,该现象可能由微观矿物颗

粒造成散射异常所致.以往研究表明煤样中所含矿物会对煤的散射强度产生影响^[55,56].而唐山9#煤中的矿物含量明显高于其他5种样品(表2),因此也造成了该样品在 $0.2\sim 0.75\text{ nm}^{-1}$ 之间散射强度较大,明显异于其他煤样(图3).整体看来:由于在烟煤范围内,随变质程度的增加,微孔分布趋于均匀,孔分形维数值逐渐降低;在无烟煤范围内,由于缩聚应力的增大,导致微次生裂隙逐渐增加,微孔大幅增加,非均质性增强,进而导致孔分形维数增大.

4 结论

(1) 6种煤样的SAXS测试Porod散射曲线均呈正偏离,该现象的产生可能源于煤中富含 CH_4 且在范德华力作用下吸附于微纳米孔表面,形成具有一定厚度的“界面层”,进而对散射体散射形成扰动,使得不同层电子密度涨落.煤样SAXS数据的正偏离也证明了煤微孔中吸附态 CH_4 的存在.煤的变质程度越高,其对应的Guinier曲线在小角区发生偏转越早,总体上无烟煤Guinier散射曲线发生偏转时对应的散射角

图10 6种煤变质程度与分形维数关系。(a) 表面分形维数与镜质组反射率关系;(b) 孔分形维数与镜质组反射率关系

Figure 10 Relationship between ranks and fractal dimension of 6 coal samples. (a) Relationship between surface fractal dimension and vitrinite reflectance; (b) relationship between pore fractal dimension and vitrinite reflectance

大于烟煤. 同时, 根据Guinier理论判断煤纳米尺度孔呈多分散系特征.

(2) 基于最大熵概率法计算得到6种测试煤样微孔径均呈双峰分布. 并且, 随变质程度增加, 平均孔径和最可几孔径均呈降低趋势, 该发现与前人采用压汞法和低温氮气吸附法测定的煤变质程度对平均孔径影响规律一致. 同时, 基于Guinier理论计算得到随变质程度增加, 煤样微孔比表面积呈先增大后减小再增加的趋势.

(3) 6种测试煤样微孔均表现出相似的分形特征, 即在低 q 值区($-2.5 \sim -1.5 \text{ nm}^{-1}$)表现为表面分形, 在高 q 区($0 \sim 1.5 \text{ nm}^{-1}$)表现为孔分形. 并且, 煤样微孔表面

分形维数随变质程度增加呈先减小后增加而后再减小的变化规律, 而微孔孔分形维数随变质程度增加呈先增大后减小再缓慢增加的变化规律.

(4) SAXS是研究煤微孔隙结构的有力手段, 然而需要指出的是小角散射数据处理方法多样, 不同的处理方法或理论均具有自身的优势和局限性. 通过不同方法或理论处理小角散射数据所获得的煤中孔径分布和分形特征等存在一定范围的差异, 因此在后续研究中将针对煤样同步辐射小角散射数据对比分析不同数据处理方法所得结果的差异性, 适当增加不同变质程度煤样数量和种类, 使得所获得的孔径、比表面积等参数随变质程度变化规律更为丰富.

致谢 感谢中国科学院高能物理研究所同步辐射国家实验室提供相关实验条件及李志宏老师和默广老师给予本论文在数据处理方面的悉心指导. 由衷感谢编委及审稿人对文章的建议与指正.

参考文献

- Harpalani S, Chen G. Influence of gas production induced volumetric strain on permeability of coal. *Geotech Geol Eng*, 1997, 15: 303–325
- Nikoosokhan S, Vandamme M, Dangla P. A poromechanical model for coal seams injected with carbon dioxide: From an isotherm of adsorption to a swelling of the reservoir. *Oil Gas Sci Tech*, 2012, 67: 777–786
- Zhou F, Xia T, Wang X, et al. Recent developments in coal mine methane extraction and utilization in China: A review. *J Nat Sci Tech*, 2016, 31: 437–458
- Gray I. Reservoir engineering in coal seams: Part 2. Observations of gas movement in coal seams. *SPE Reserv Eng*, 2013, 2: 35–40
- Mazzotti M, Pini R, Storti G. Enhanced coalbed methane recovery. *J Supercrit Fluids*, 2009, 47: 619–627
- Clarkson C R, Bustin R M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: A laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling. *Fuel*, 1999, 78: 1345–1362
- ХодотВВ. Song S Z, Wang Y A, trans. Coal and Gas Outburst (in Chinese). Beijing: China Industrial Press, 1966 [ХодотВВ. 宋士钊, 王佑安, 译. 煤与瓦斯突出. 北京: 中国工业出版社, 1966]
- Gan H, Nandi S P, Walker P L, et al. The nature of the porosity in American coals. *Fuel*, 1972, 51: 272–277
- Wu J, Jin K L, Tong Y D, et al. Theory of coal pores and its application in evaluation of gas outburst proneness and gas drainage. *J China Coal Soc*, 1991, 16: 86–95
- Fu X H. Physical and numerical simulation of multiphase medium coal and rock mass properties (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2001 [傅雪海. 多相介质煤岩体物性的物理模拟与数值模拟. 博士学位论文. 徐州: 中国矿业大学, 2001]
- Chen P, Tang X Y. The research on the adsorption of nitrogen in low temperature and micro-pore properties in coal (in Chinese). *J China Coal Soc*, 2001, 26: 552–556 [陈萍, 唐修义. 低温氮吸附法与煤中微孔隙特征的研究. 煤炭学报, 2001, 26: 552–556]
- Liu G F, Zhang Z X, Zhang X D, et al. Pore distribution regularity and adsorption-desorption characteristics of gas coal and coking coal (in Chinese). *Chin Rock Mech Eng*, 2009, 28: 1587–1592 [刘高峰, 张子戎, 张小东, 等. 气肥煤与焦煤的孔隙分布规律及其吸附-解吸特征. 岩石力学与工程学报, 2009, 28: 1587–1592]
- Gallé C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: A comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. *Cem Concr Res*, 2001, 31: 1467–1477
- Li G, Luo S H, Gu N. Research progress of nano CT imaging (in Chinese). *Chin Sci Bull(Chin Ver)*, 2013, 58: 501–509 [李光, 罗守华, 顾宁. Nano CT 成像进展. 科学通报, 2013, 58: 501–509]
- Li Z H. SAXS method and its application in colloid and mesoporous material (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Taiyuan: Shanxi Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2002 [李志宏. SAXS 方法及其在胶体和介孔材料研究中的应用.

博士学位论文. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2002]

- 16 Melnichenko Y B, He L, Sakurovs R, et al. Accessibility of pores in coal to methane and carbon dioxide. *Fuel*, 2012, 91: 200–208
- 17 Sakurovs R, He L, Melnichenko Y B, et al. Pore size distribution and accessible pore size distribution in bituminous coals. *Int J Coal Geol*, 2012, 100: 51–64
- 18 Pan J, Niu Q, Wang K, et al. The closed pores of tectonically deformed coal studied by small-angle X-ray scattering and liquid nitrogen adsorption. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 224: 245–252
- 19 Nie B, Liu X, Yuan S, et al. Sorption characteristics of methane among various rank coals: Impact of moisture. *Adsorption*, 2016, 22: 1–11
- 20 Louw E B, Mitchell G D, Wang J, et al. Constitution of drop-tube generated coal chars from vitrinite-rich and inertinite-rich south African coals. *Energy Fuels*, 2015, 30: 112–120
- 21 Radliński A P, Radlinska E Z. *Coalbed Methane: Scientific, Environmental and Economic Evaluation*. Berlin: Springer, 1999
- 22 Radliński A P, Mastalerz M, Hinde A L, et al. Non-invasive measurements of pore size distribution in coal pellets using X-ray and neutron techniques. In: *Proceedings of International Coalbed Methane Symposium*. 2001
- 23 Radliński A P, Mastalerz M, Hinde A L, et al. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal. *Int J Coal Geol*, 2004, 59: 245–271
- 24 Radliński A P. Small-angle neutron scattering and the microstructure of rocks. *Rev Mineral Geochem*, 2006, 63: 363–397
- 25 Zhang R, Liu S, Bahadur J, et al. Estimation and modeling of coal pore accessibility using small angle neutron scattering. *Fuel*, 2015, 161: 323–332
- 26 Sakurovs R, He L, Melnichenko Y B, et al. Pore size distribution and accessible pore size distribution in bituminous coals. *Int J Coal Geol*, 2012, 100: 51–64
- 27 Hall P J, Brown S D, Calo J M. The pore structure of the Argonne coals as interpreted from contrast matching small angle neutron scattering. *Fuel*, 2000, 79: 1327–1332
- 28 Prinz D, Pyckhout-Hintzen W, Littke R. Development of the meso- and macroporous structure of coals with rank as analysed with small angle neutron scattering and adsorption experiments. *Fuel*, 2004, 83: 547–556
- 29 Radliński A P, Busbridge T L, Maca G E, et al. Dynamic micromapping of CO₂ sorption in coal. *Langmuir*, 2009, 25: 2385–2389
- 30 Mirzaeian M, Hall P J, Jirandehi H F. Study of structural change in Wyodak coal in high-pressure CO₂, by small angle neutron scattering. *J Mater Sci*, 2010, 45: 5271–5281
- 31 Mares T E, Radliński A P, Moore T A, et al. Assessing the potential for CO₂ adsorption in a subbituminous coal, Huntly coalfield, New Zealand, using small angle scattering techniques. *Int J Coal Geol*, 2009, 77: 54–68
- 32 Zhao Y, Liu S, Elsworth D, et al. Pore structure characterization of coal by synchrotron small-angle X-ray scattering and transmission electron microscopy. *Energy Fuels*, 2014, 28: 3704–3711
- 33 Song X X, Tang Y G, Li W, et al. Pore structure in tectonically deformed coals by small angle X-ray scattering (in Chinese). *J Chin Coal Soc*, 2014, 39: 719–724 [宋晓夏, 唐跃刚, 李伟, 等. 基于小角 X 射线散射构造煤孔隙结构的研究. *煤炭学报*, 2014, 39: 719–724]
- 34 Lai J, Wang G. Fractal analysis of tight gas sandstones using high-pressure mercury intrusion techniques. *J Nat Gas Sci Eng*, 2015, 24: 185–196
- 35 Zhou S, Liu D, Cai Y, et al. Fractal characterization of pore-fracture in low-rank coals using a low-field NMR relaxation method. *Fuel*, 2016, 181: 218–226
- 36 Hu S, Li M, Xiang J, et al. Fractal characteristic of three Chinese coals. *Fuel*, 2004, 83: 1307–1313
- 37 Reich M H, Russo S P, Snook I K, et al. The application of SAXS to determine the fractal properties of porous carbon-based materials. *J Colloid Interface Sci*, 1990, 135: 353–362
- 38 Mahamud M M, Novo M F. The use of fractal analysis in the textural characterization of coals. *Fuel*, 2008, 87: 222–231
- 39 Friesen W I, Mikula R J. Fractal dimensions of coal particles. *J Colloid Interface Sci*, 1987, 120: 263–271
- 40 Guo W J, Wan J Q, Ma Y W, et al. The application of fractal in porous material research (in Chinese). *J Funct Mater*, 2009, 40: 832–836 [郭文杰, 万金泉, 马邕文, 等. 分形理论在多孔材料研究中的应用. *功能材料*, 2009, 40: 832–836]
- 41 Sun B, Wang K J. Research into the fractal character of pore structures in coal (in Chinese). *Safety Coal Mines*, 1999, 30: 38–40 [孙波, 王魁军. 煤的分形孔隙结构特征的研究. *煤矿安全*, 1999, 30: 38–40]
- 42 Xu L J, Zhang D J. Study on fractal dimension and its variation law of coal micro porous surface (in Chinese). *J Fuel Chem Tech*, 1996, 24: 81–86 [徐龙君, 张代钧. 煤微孔表面的分形维数及其变化规律的研究. *燃料化学学报*, 1996, 24: 81–86]
- 43 Guinier A, Fournet G. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Hoboken: Wiley, 1955
- 44 Li Z H, Gong Y J, Pu M, et al. Determination of interface layer thickness of a pseudo two-phase system by extension of the Debye equation. *J Phys D Appl Phys*, 2001, 34: 16–19

- 45 Li Z H, Gong Y J, Wu D, et al. A negative deviation from Porod's law in SAXS of organo-MSU-X. *Micropor Mesopor Mater*, 2001, 46: 20–25
- 46 Pan J, Niu Q, Wang K, et al. The closed pores of tectonically deformed coal studied by small-angle X-ray scattering and liquid nitrogen adsorption. *Micropor Mesopor Mater*, 2016, 224: 245–252
- 47 Wijnen P W J G, Beelen T P M, Rummens K P J, et al. Silica gel from water glass: A SAXS study of the formation and ageing of fractal aggregates. *J Appl Crystallogr*, 1991, 24: 759–764
- 48 Li Z H, Wu Z H, Mo G, et al. A small-angle X-ray scattering station at Beijing synchrotron radiation facility. *Instrum Sci Tech*, 2014, 42: 128–141
- 49 Zemb T, Lindner P. Neutron, X-rays and light. Scattering methods applied to soft condensed matter. *Mater Today*, 2002, 5: 103–124
- 50 Li Z H. A program for SAXS data processing and analysis. *Chin Phys C*, 2013, 37: 110–115
- 51 Potton J A, Daniell G J, Rainford B D. A new method for the determination of particle size distributions from small-angle neutron scattering measurements. *J Appl Crystallogr*, 1988, 21: 891–897
- 52 Beaucage G, Kammler H K, Pratsinis S E. Particle size distributions from small-angle scattering using global scattering functions. *J Appl Crystallogr*, 2004, 37: 523–535
- 53 Jellinek M H, Soloman E, Fankuchen I. Measurement and analysis of small-angle X-ray scattering. *Ind Eng Chem*, 2002, 18: 172–175
- 54 Shull C G, Roess L C. X-ray scattering at small angles by finely-divided solids. I. General approximate theory and applications. *J Appl Phys*, 1947, 18: 295–307
- 55 Lin J S, Hendricks R W, Harris L A, et al. Microporosity and micromineralogy of vitrinite in a bituminous coal. *J Appl Crystallogr*, 1978, 11: 621–625
- 56 Foster M D, Jensen K F. Small angle X-ray scattering investigations of pore structure changes during coal gasification. *Fuel*, 1990, 69: 88–96

Summary for “煤纳米孔径与分形特征的同步辐射小角散射”

Investigation on the size and fractal dimension of nano-pore in coals by synchrotron small angle X-ray scattering

ZHAO YiXin^{1,2*} & PENG Lei²

¹ School of Resources and Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China;

² State Key Laboratory of Coal Resources and Safety Mining, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China

* Corresponding author, E-mail: zhaoyx@cumt.edu.cn

Coal is a heterogeneous porous medium with complex pore structures. These pore structures directly influence the adsorption, desorption and migration of gas in coal reservoirs. The characteristics of pore structure play an important role in various aspects of coal utilization including extraction of methane from coal seams, CO₂ sequestration in coal and water purification by activated carbon. In this paper, the synchrotron small angle X-ray scattering (SAXS) was applied to test micropore structure (1–100 nm) in six coal samples with different ranks. In the experiment, the particle size of coal powder was 60–80 mesh. The recorded SAXS two dimensional images were processed and quantitatively converted into one dimensional scattering data using FIT2D software. Based on the corrected SAXS data, the pore size distribution and specific surface area were quantitatively estimated. The Porod scattering curves, Guinier scattering curves, pore size distribution, specific surface area, and fractal characteristics of six coal samples were explored and analyzed.

The results indicate that the SAXS data of six coal samples show the positive deviation of Porod theory. This observation proves that there are additional density fluctuations in the coals. Thus, the original SAXS data essentially needs to be corrected to achieve the true scattering results. The polydisperse distribution of micropores is observed based on the Guinier curves of six coal samples. Moreover, the pore size distribution of tested coals was analyzed based on the maximum entropy theory and the “double peaks” feature was observed. Both the average pore diameter and the most probable pore diameter of the tested samples decrease with the increase of coal ranks, which is consistent with the results proved by the methods of mercury injection and low temperature nitrogen adsorption. The fractal dimension of micropores in the tested coal samples was also discussed. According to the double logarithmic curves which shows the relationship between scattering intensity I and the scattering vector q , through different range of q value, method of tangent double logarithm is adopted to get the corresponding q value range of fractal dimension of coal pore. The surface fractal dimensions of micropores were calculated and presented as the scattering vector q stating at the relative lower value. However, the pore fractal dimension related to the distribution of micropores was presented as the scattering vector q rising to the relative higher value. It was found that the surface fractal dimension of micropores experience decreasing firstly, then increasing and finally drop again with the increase of coal ranks. The pore fractal dimension of micropores decreases at beginning and then increases with the rise of coal ranks. It is also found that the minimum value of pore fractal dimension appears as the $R_{o,max}$ equals to 2.07% based on the current test results. SAXS is a powerful tool to study the micro pore structure of coal, however it is necessary to point out that the small angle scattering data processing methods, different processing methods or theories have advantages and limitations. Therefore, in the follow-up study, increasing the sample number and variety of different metamorphic degree of coal, the pore size, the ratio surface area with the metamorphic degree of variation is more abundant and exact.

small angle X-ray scattering (SAXS), nanoscale, pore diameter, specific surface area, fractal dimension

doi: 10.1360/N972016-00970