

文章编号: 1000-2618 (2006) 04-0325-04

# 升温氧化过程煤表面介观特征和分形参数研究

王云鹤<sup>1,2</sup>, 梁 栋<sup>1</sup>, 肖淑衡<sup>1</sup>, 莫善军<sup>1</sup>, 吴浚泓<sup>3</sup>

(1. 中山大学工学院, 广州 510275; 2. 广州大学土木工程学院, 广州 510405;  
3. 本原纳米仪器有限公司, 广州 510070)

**摘 要:** 将原子力显微镜 (AFM) 用于煤表面结构研究, 提出介观尺度下煤表面结构研究方法. 得出基于分形理论和 AFM 观测结果计算分形维数  $D$  的方法. 实验分析证明, 煤表面有明显的分形特征, 在煤样的升温氧化过程中, 分形维数随温度的升高趋于增大.

**关键词:** 煤; 介观; 分形维数; 小岛法; 升温氧化

**中图分类号:** TK 227 **文献标识码:** A

煤具有复杂的表面结构, 研究表明<sup>[1-4]</sup>: 煤的热解、燃烧等化学反应与煤的表面结构直接相关. 煤在自然氧化过程中, 其表面结构不断变化, 因此, 寻求某一参数真实客观的表征煤表面结构特征, 有重要实用价值. Mandelbrot<sup>[5]</sup>提出的分形理论主要用于研究自然界中没有特征尺度而具有自相似性的形状和现象, 定量描述不规则粗糙表面几何特性, 分形几何最根本的性质是自相似性和具有分形维数. 将分形维数运用于介观尺度下煤表面结构的研究, 为研究煤这类具有复杂表面结构的物质提供了新思路. 但与其他固体材料表面结构研究相比, 煤的分形表面结构与其性能的研究, 无论在深度还是广度上都远远落后. 采用分形理论结合 AFM 研究煤表面分形结构, 可使该研究进入新的理论高度; 可以更深层次的认识煤化作用; 了解各种热化学过程, 如热解、气化、燃烧和液化等煤表面结构变化.

## 1 煤表面特性的实验观测

### 1.1 实验装置

采用国产本原纳米仪器有限公司的扫描探针显微镜 (CSEM-3000), 如图 1 所示. 该机集成了扫描隧道显微镜 (STM)、原子力显微镜 (AFM) 和横向力显微镜 (LFM), 主要性能指标为: 分辨率为原子级 (0.1 nm); 检测深度为 100 $\mu$ m 量级; 最

大扫描范围为 3  $\mu$ m  $\times$  3  $\mu$ m (扫描器 1) 或 30  $\mu$ m  $\times$  30  $\mu$ m (扫描器 2). 本实验 AFM 选择 30  $\mu$ m  $\times$  30  $\mu$ m 扫描器.



图 1 原子力显微镜

Fig. 1 Atomic force microscope

测量时, 控制探针在被测样品表面进行扫描, 保持探针与样品表面间原子合适的作用力, 使探针随被测表面的起伏面上下波动. 通过光学方法检测微悬臂的形变, 监测探针尖端原子与表面原子之间的排斥力, 进而测出样品表面的介观尺度形貌.

### 1.2 煤样制备与表面形貌实验观测方法

选取大明矿、鹤壁矿两种煤样. 将煤分别沿其层理方向和垂直层理方向切成 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  3 mm 薄片, 并细磨精抛光. 在 AFM 观测前用酒精清洗两遍样品表面, 以清除表面吸附的杂质颗粒.

将煤样分别加热至 50、100、150 和 200 等不同温度, 在 AFM 上进行实验观测. 煤样的表面形貌实验, 利用 CSEM-3000 系统的 V 信号源对样品表面进行扫描, 扫描结束后, 利用系统的

收稿日期: 2006-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50374034)

作者简介: 王云鹤 (1975-), 女 (汉族), 山西省孝义市人, 中山大学讲师、博士研究生. E-mail: xywyh@sina.com

图像处理软件对扫描图像进行滤波、自动倾斜校正和曲面拟合校正等处理,得到煤样品表面形貌图。

### 1.3 煤样升温氧化过程中的介观表面结构

首先,在室温(30℃)下采用 AFM 对大明煤样表面扫描,获得大明煤样原样表面形貌,如图 2(a)所示。AFM 扫描范围为 512nm × 512nm。观测到 AFM 图中颜色深浅不同,表明介观尺度下煤样表面有凹坑和突起,而且大小不等、形状不一。可

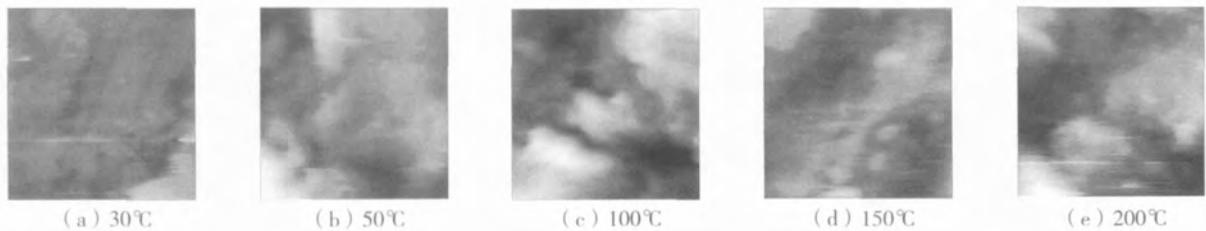


图 2 大明煤样不同氧化温度的 AFM 图

Fig. 2 AFM graphics of daming coal at different oxidation degree

## 2 煤表面的分形特征与分维计算

目前,有关煤分形表面的相关研究<sup>[1-4]</sup>主要着重于煤表面的比表面积和孔结构。其研究方法是将煤样粉碎筛分到一定的粒度,然后,采用等温吸附法测出其比表面积和孔隙分布,最终得到分形维数  $D$ 。本文提出的研究煤分形表面结构方法,采用原子力显微镜 (AFM) 研究介观尺度 (1 ~ 1 000 nm) 下煤表面的分形特征。采用 AFM 观测煤表面结构,分辨率最低可达到纳米量级乃至原子量级,一般能在介观尺度下观测到煤样表面三维图像,进而计算分形维数  $D$ 。根据 Mandelbrot 提出的分形理论,分形维数是通过相似性测量所得,因而选择不同的测量参数就会形成不同的分形维数测量方法。目前已采用的表面分形维数测量方法有“盒子计数法”等多种<sup>[7]</sup>。本文结合原子力显微镜 (AFM) 观测和“小岛法”,计算煤样的表面分维  $D$ 。

根据 AFM 的扫描观测结果,按照以下方法和步骤计算分形维数  $D$ : 对煤样表面用 AFM 扫描,形成一系列不同高度的空间曲面,曲面上有大小不平的凸起。在 AFM 观测的图像信号最大值  $Z_{\max}$  与最小值  $Z_{\min}$  之间,用一系列不同高度的等高截面与煤样表面相交,相交结果呈现许多“小岛”样。

计算每一等值面上各个小岛 (封闭曲线) 的周长

见,介观尺度下煤样表面具有凹凸不平的特征。

将大明煤样从室温 (30℃) 加热到不同温度,获得不同温度下的 AFM 图。图 2 (b) ~ 图 2 (e) 分别为大明煤样品加热至 50℃、100℃、150℃ 和 200℃ 下的表面形貌图。扫描范围均为 512 nm × 512 nm。可以看出,在升温过程中,煤样表面发生氧化反应,使煤样表面形貌发生很大变化。对表面形貌的定量分析结合分形理论进行研究。

和面积  $A$ 。将测得  $n$  个小岛的周长  $P_n$  和面积  $A_n$ , 在双对数坐标  $\ln P - \ln A$  布点,然后对该坐标系所布的点进行线性回归,得到线性回归方程

$$\ln P = C + \frac{D-1}{2} \ln A \quad (1)$$

其中,  $C$  为常数。根据式 (1) 的斜率,确定分形维数  $D$  值。

## 3 结果与分析

### 3.1 原煤表面的分形维数

煤具有复杂的表面结构,不同的煤,其表面结构亦显著不同。对于同一种煤,采用 AFM 扫描时用不同的截面切割小岛,当不同的截面面积  $A$  与周长  $P$  的对数值具有式 (1) 所描述的线性关系时,说明该煤具有分形特征,根据式 (1) 的斜率计算得到分形维数  $D$ 。在图 3 的对数坐标系中,得到对大明煤和鹤壁煤介观表面上各小岛的截面面积  $A$  与周长  $P$  的对数值,从中可见,大明煤和鹤壁煤的  $\ln P$  和  $\ln A$  线性相关性均较好。通过对每组数据分别进行线性回归,可得线性回归方程,计算所得分形维数在 2 ~ 3 之间。表明在煤的升温氧化过程中,采用分形理论研究煤的表面结构是适合的。

### 3.2 升温氧化过程中煤表面分形维数的变化

将大明和鹤壁两种煤在不同加热温度下实验数

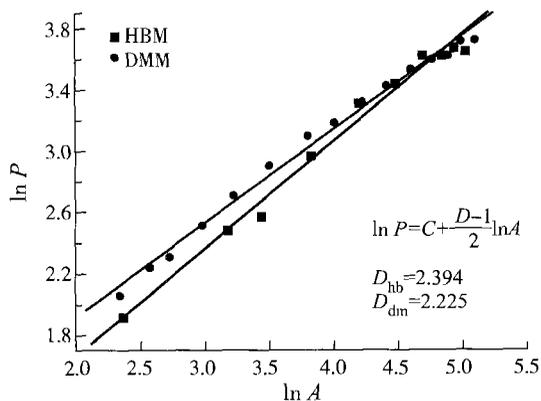


图 3 鹤壁煤/大明煤原样分形维数  $D$   
Fig. 3 Fractal dimension of hebi and damping coal

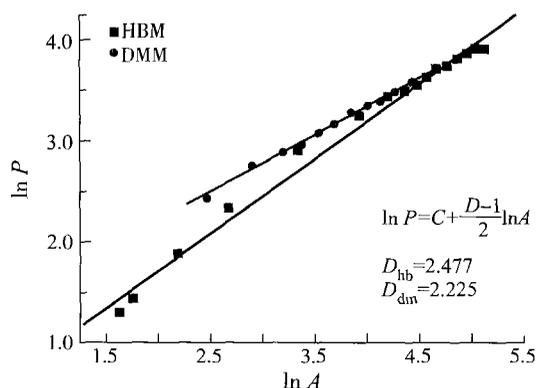


图 4 鹤壁煤/大明煤氧化温度为 50°C 分形维数  $D$   
Fig. 4 Fractal dimension of hebi and damping coal on 50°C

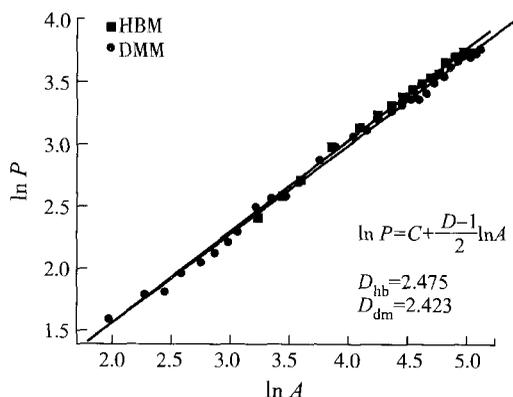


图 5 鹤壁煤/大明煤氧化温度为 100°C 分形维数  $D$   
Fig. 5 Fractal dimension of hebi and damping coal on 100°C

据点分别进行线性回归, 得到不同的线性回归方程, 根据式 (1) 计算得到不同温度下大明煤和鹤壁煤的分形维数  $D$ , 见图 4~图 7. 可以看出, 两种煤不同温度下的  $\ln P - \ln A$  线性相关性仍然较好,

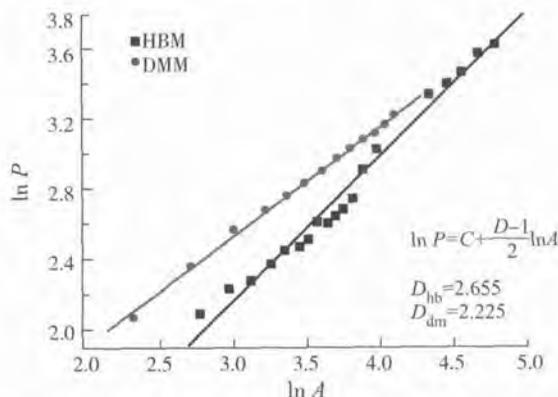


图 6 鹤壁煤/大明煤氧化温度为 150°C 分形维数  $D$   
Fig. 6 Fractal dimension of hebi and damping coal on 150°C

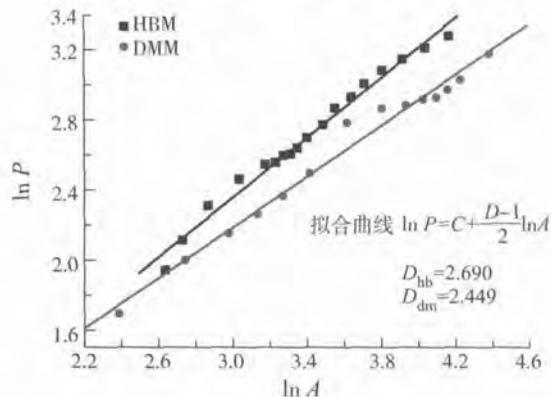


图 7 鹤壁煤/大明煤氧化温度为 200°C 分形维数  $D$   
Fig. 7 Fractal dimension of hebi and damping coal on 200°C

计算得到的分形维数值亦处于 2~3 之间, 表明可以用分形理论和方法研究煤氧化过程的特性.

结合图 3 可见, 从室温加热至 200 的过程中, 鹤壁煤的分形维数  $D$  从原煤的 2.394 增加到 2.690, 表明在升温过程中, 该煤的表面结构已发生一定变化. 而大明煤的分形维数的变化幅度相对较小, 且在 150 时有些降低. 总的趋势是, 无论大明煤样还是鹤壁煤样, 其分形维数的变化均趋于增大.

## 结 语

分形维数  $D$  反映了煤的表面结构, 反映了煤表面形态的氧化作用, 是表征煤表面形态与升温氧化作用的特征参数. 煤升温氧化过程符合一定的分形规律, 随着温度的增加, 表面分形维数也

趋于增大。运用分形理论结合 AFM 研究升温氧化过程中煤表面的分形特征,可揭示升温氧化过程中煤表面形态的变化规律,有助于从全新角度研究煤自燃氧化的微观结构变化。

#### 参考文献:

- [1] 丘纪华. 煤粉在热分解过程中比表面积和孔隙结构的变化 [J]. 燃料化学学报, 1994, 22(3): 316-320
- [2] 姜秀民, 杨海平, 闫 澈, 等. 超细化煤粉表面形态分形特征 [J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(12): 165-169
- [3] 胡大为, 吴争鸣. 从煤的表面特性研究煤燃烧过程 [J]. 煤炭转化, 1998, 21(3): 7-13
- [4] 孙 波, 王魁军. 煤的分形孔隙结构特征的研究 [J]. 煤矿安全, 1999, 1: 38-40
- [5] Mandelbrot B B. 自然界中的不规则形状 [M]. San Francisco: 出版社, 1982
- [6] 曾凡桂. 煤的分形表面结构 [J]. 煤炭转化, 1995, 18(2): 7-13
- [7] 褚武扬. 材料科学中的分形 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

Abstract: 1000-2618(2006)04-0328-EA

## The fractal parameter study of the coal surface structure in mesoscopic scale

WANG Yun-he<sup>1,2</sup>, LIANG Dong<sup>1</sup>, XIAO Shu-heng<sup>1</sup>,  
MO Shan-jun<sup>1</sup>, and WU Jun-hong<sup>3</sup>

- 1) School of Engineering Sun Yat-sen University Guangzhou 510275 P. R. China
- 2) School of Civil Engineering Guangzhou University Guangzhou 510405 P. R. China
- 3) Being Nano-Instruments Ltd Guangzhou 510070 P. R. China

**Abstract:** Atomic force microscope (AFM) is used in studying coal surface structure. A method for studying this structure is proposed in mesoscopic scale. Base on fractal theory and the observation result by AFM, the fractal dimension  $D$  is calculated. It is found that there is obvious fractal characteristic. During the calefactive oxidation process of coal, the value of fractal dimension increases when the oxidation temperature increases.

**Key words:** coal; mesoscopic scale; fractal dimension; islet method; calefactive oxidation

#### References:

- [1] QU Ji-hua. Variation of surface area and pore structure of pulverized coal during pyrolysis [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 1994, 22(3): 316-320
- [2] JIANG Xiu-min, YANG Hai-ping, YAN Che, et al. Fractal characteristic of surface Structure of micro-pulverized coal [J]. Proceedings of the Case, 2003, 23(12): 165-169.
- [3] HU Da-wei, WU Zheng-ming. The study on the behaviour of coal combustion from its surface structure [J]. Coal Conversion, 1998, 21(3): 7-13.
- [4] SUN Bo, WANG Kui-jun. Research into the fractal character of pore structures in coal fusion branch of CCR I [J]. Safety in Coal Mines, 1999, 1: 38-40.
- [5] Mandelbrot B B. The Fractal Geometry of Nature [M]. San Francisco: Freeman, 1982
- [6] ZENG Fan-gui. The fractal surface of coal [J]. Coal Conversion, 1995, 18(2): 7-13.
- [7] CHU Wu-yang. The Fractal in Material Science [M]. Beijing: Chemistry Industry Publishing House, 2004.

【中文责编: 坪 梓; 英文责编: 卫 栋】