

文章编号: 1671-0118(2007)01-0008-03

大隆煤升温氧化时煤表面的介观特性

梁 栋¹, 王云鹤^{1,2}, 肖淑衡¹

(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)

摘 要: 采用内置样品电加热装置的原子力显微镜对低温氧化过程大隆矿 - 390 m 煤样表面形态进行实验观测, 得到不同氧化温度下煤表面形态特征。根据分形理论的功率谱密度法计算煤表面的分形维数, 并进行了分析。结果表明, 不同氧化温度下煤表面的分形维数值都在 2~3, 煤低温氧化过程符合一定的分形规律, 随着氧化温度的增加, 表面分形维数呈增大趋势, 表明分形维数的大小可以反映煤氧化的不同程度。而采用原子力显微镜结合分形理论研究煤自燃氧化的微观结构的变化是一个新的研究途径。

关键词: 煤; 低温氧化; 原子力显微镜; 分形维数

中图分类号: TQ531

文献标识码: A

Experiment analysis of coal surface mesoscopic-characteristic in lower temperature oxidation process

LIANG Dong¹, WANG Yunhe^{1,2}, XIAO Shuheng¹

(1. School of Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China;

2. School of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510405, China)

Abstract: The surface of Dalong - 390 m coal was observed in lower temperature oxidation process by atomic force microscope inside which an electric heating device was set. The conformation character of Dalong - 390 m coal was obtained in different oxidation temperature. According the power spectral method based on fractal theory, the values of fractal dimension of coal were calculated and analyzed. The result indicated that the values of fractal dimension were in the range of 2~3. During lower temperature oxidation process of coal, there is obvious fractal characteristic and the value of fractal dimension increases when the oxidation temperature lifts. It is conclusion that the values of fractal dimension illuminated the degree of coal oxidation. Moreover, it is a new study method to study the microstructure of coal in spontaneous combustion process using AFM and combing fractal theory.

Key words: coal; lower temperature oxidation; atomic force microscope; fractal dimension

0 引 言

井下煤炭自燃严重威胁作业人员的生命安全, 破坏正常生产秩序, 造成巨大经济损失。另外, 地面储煤场和矸石山遗煤的自然还严重污染了空气, 引

发倍受国内外关注的环保问题。煤炭自燃问题已成为煤炭高产高效的严重制约因素, 在一定程度上将影响我国煤炭工业可持续发展战略目标的实现。矿井开采深度越深, 煤炭自燃的危险性越大。因此, 关于煤炭自燃发火机理及防治措施的研究, 已成为各产煤国共同关注的主要理论课题。

收稿日期: 2006-12-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50374034)

作者简介: 梁 栋(1956-), 男, 吉林省四平人, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向: 安全技术及工程, E-mail: gzliangd@163.com。

煤炭自燃倾向性的判定,20世纪80年代以前沿用原苏联的着火温度法,该方法鉴定结论虽大部分和实际情况相符,但测高硫煤时误差较大。我国现行煤自燃倾向性判定方法——色谱动态吸氧法也存在一定的不足^[1-2]。寻求煤的自燃倾向性研究的新途径实为重要。

目前,从揭示事物外观现象来反映本质变化规律的细观(μm 级)、介观($10^{-7} \sim 10^{-8}\text{m}$)和纳米技术已成为各学科领域争相研究的热点。1982年,G Binning和 H. Rohner在 BM 发明了扫描隧道显微镜 (STM)。数年后出现的扫描探针显微镜 (SPM)是第一、二代电子显微镜之后新的扫描成像工具。扫描探针显微镜可在实验室对煤氧化过程中的局部表面变化进行亚微米到纳米范围直接成像,这使观察样品表面簇状结构或单个颗粒成为可能。

笔者基于原子力显微镜 AFM 实验条件,设计一套置于原子力显微镜内的扫描样品电加热装置,在原子力显微镜上观测煤低温氧化过程中表面特性,研究介观尺度下煤表面分形特性与煤不同氧化程度的关系。

1 实验方案设计和分形维数计算

该实验采用国产本原纳米仪器公司生产的原子力显微镜 (CSPM3000)。CSPM3000 系统可用以扫描检测表面材料的介观尺度表面特性,包括三维介观形貌数值图像。原子力显微镜 (CSPM3000)由探头、电子控制、计算机和光学显微镜四部分组成。其主要性能指标为:分辨率为原子级 (0.1nm);检测深度为 100nm 量级;最大扫描范围为 $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ (扫描器 1)或 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ (扫描器 2)。

测量时,控制探针在被测样品表面扫描。探针由于与样品表面间的原子发生相互作用,将随被测表面的起伏而上下波动。隧道电流或光学方法可检测微悬臂的位移,实现探针尖端原子与表面原子之间排斥力的监测,进而可测出试件表面的介观尺度形貌。煤样加热采用自行设计的一套电加热装置。在整个实验过程中样品位置是固定不变的,煤样加热的同时启动原子力显微镜的扫描程序,以实现不同温度下样品表面同一区域的扫描。

采用原子力显微镜扫描 (AFM 扫描),可得到煤样一系列不同高度的三维空间曲面形貌。曲面上有大小不平的凸起,由此判别它们之间的自相似性,进而计算煤样的表面分形维数。

煤是含有毛细管、裂隙、开孔和闭孔的多元非晶态碳基物质,由于煤表面结构的复杂性,常规的煤表面结构参数——比表面积、孔容及孔径分布不易真实客观地反映煤表面结构特征。分形理论提出后,Avnir等人

首先将分形几何学引入表面结构的研究,使以微观形貌描述宏观性能从定性的说明到定量的分析成为可能。随后不少国内外学者在煤的表面结构研究中也应用了分形理论,取得了若干研究成果^[3-6]。文中采用功率谱测分维方法。该方法是对一条具体的非周期函数曲线 (x) ,进行傅里叶变换后,在具体区间 $[0, l]$ 上算出频谱密度函数 $F(\cdot)$,并求出功率谱 $S(\cdot)$,在双对数坐标 $\ln S(\cdot) - \ln$ 上通过线性回归直线的斜率得出 D ,计算方法详见文献 [7]。

2 实验观测和数据采集

实验选取大隆矿 - 390 m 煤样。供 AFM 研究的样品,其制作方法为,将煤分别沿其层理方向和垂直层理方向切成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的薄片,并细磨精抛光。观察前用酒精清洗两遍样品表面,以清除表面吸附的杂质颗粒。

实验观测煤样在升温过程中 ($30 \sim 110$) 的表面形貌。煤样的表面形貌实验利用 CSPM3000 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 Image 4.0 后处理软件对扫描图像进行滤波、自动倾斜校正、曲面拟合校正等处理。得到煤样样品表面形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出,AFM 形貌图较好地反映了煤样表面的粗糙度情况,不同温度下同种煤样表面的粗糙度情况会有所差别。

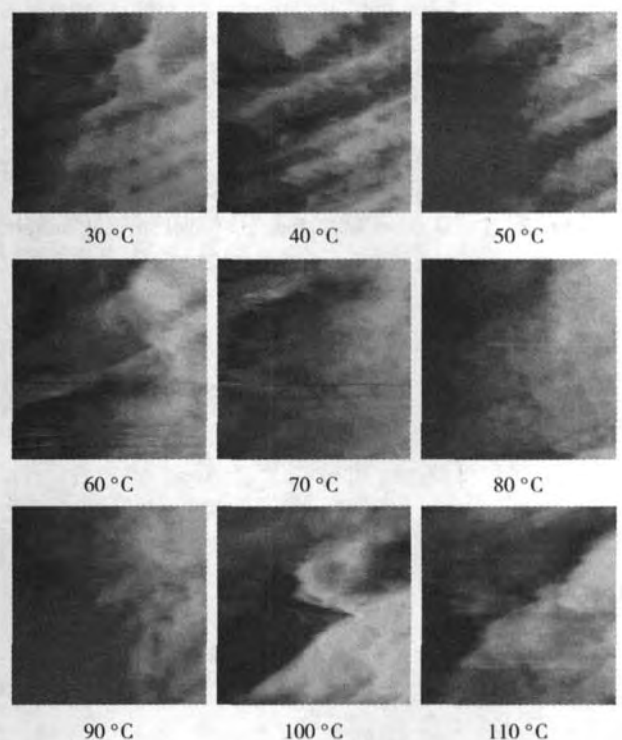


图 1 大隆矿 - 390 m 煤样不同温度下的 AFM 形貌

Fig 1 AFM images of Dalong - 390 m coal sample on different temperature

3 分析与讨论

利用系统的 Image 4.0 后处理软件进行功率谱密度分析, 分别对频率 ω 和功率谱 $S(\omega)$ 取对数, 在双对数坐标 $\ln S(\omega) - \ln \omega$ 上, 回归直线的斜率为 -7 (图 2)。根据 $\ln S(\omega) = A + (2D - 7) \ln \omega$ 求出分形维数 D (图 3)。

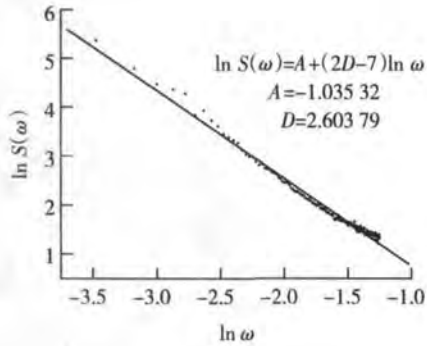


图 2 大隆 - 390 m 煤样 30 °C $\ln S(\omega) - \ln \omega$ 图
Fig 2 $\ln S(\omega) - \ln \omega$ chart of Dalong - 390 m coal sample on 30

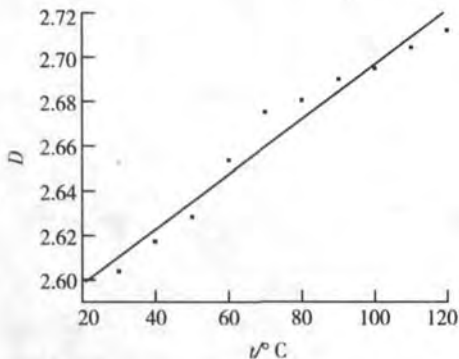


图 3 大隆 - 390 m 煤样升温过程 T - D 图
Fig 3 T - D chart of Dalong on - 390 m coal sample along with temperature lifts

由图 2 对数坐标系可以看出, 大隆矿 - 390 m 煤样的频率 ω 和功率谱 $S(\omega)$ 的线性相关性比较好, 具有很好的线性关系, 符合煤表面结构的自相似性, 因此, 采用分形理论研究煤的表面结

构是适合的。

由图 3 可以看出, 大隆矿 - 390 m 煤样在不同氧化温度条件下, 煤表面分形维数发生变化, 表明在氧化升温过程中煤的表面介观特性已发生一定变化。计算得到的分形维数 D 值均在 2 ~ 3, 与理论预测值一致^[8]。而且随着氧化温度 T 的升高分形维数 D 有增大的趋势。可见, 分形维数的大小反映了煤氧化的不同程度。

4 结 论

分形维数 D 是表征煤表面形态与低温氧化作用的特征参数。它可以衡量物质表面的不规则性。表面分形维数越大, 表面结构越复杂。采用功率谱法计算得到煤表面的分形维数都在 2 ~ 3, 与理论预测值一致。煤低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 ABM 研究低温氧化过程中煤表面的分形特征是一种新的研究手段, 可以帮助人们从全新的角度去认识这些表面特征, 进一步揭示低温氧化过程中煤表面形态的变化规律。有助于从全新的角度了解煤自燃氧化的微观结构变化。

参考文献:

- [1] 陆 伟, 王德明, 仲晓星, 等. 基于绝热氧化的煤自燃倾向性鉴定研究 [J]. 工程热物理学报, 2006, 27 (5): 875 - 878
- [2] 何启林, 王德明. 流态色谱吸氧法测定煤自燃倾向性不合理性分析 [J]. 煤炭科学技术, 2006, (9): 75 - 77.
- [3] 胡大为, 吴争鸣, 李 凡, 等. 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] 李建伟, 葛岭梅, 郑 宁, 等. 单颗粒煤/氧反应动力学分形模型推导 [J]. 西安科技学院学报, 2003, 23 (3): 277 - 286
- [5] 孙 波, 王魁军, 张兴华, 等. 煤的分形孔隙结构特征的研究 [J]. 煤矿安全, 1999, (1): 38 - 40.
- [6] 吴争鸣, 胡大为, 任 军, 等. 煤燃烧过程中表面形态变化规律的研究 [J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (1): 24 - 28.
- [7] 肖淑衡, 梁 栋, 王云鹤, 等. 煤表面介观形貌特征的二维功率谱分析 [J]. 湖南科技大学学报, 2006, 29 (4): 23 - 26.
- [8] 褚武扬. 材料科学中的分形 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.