

文章编号:1673-9469(2008)03-0073-04

煤焦表面 SEM 图像孔径分布变化规律

张 杰,白素芳,吕向阳,王丽辉
(河北工程大学 城建学院,河北 邯郸 056038)

摘要:利用扫描电镜和 Matlab 图形处理软件,结合像素尺寸转换方法,获取 SEM 图像的孔径分布图,对邯郸矿务局陶一煤矿无烟煤孔径分布进行了研究;根据孔径分类方法获取中孔及大孔的平均孔径 R_1 、 R_2 及个数 N_1 、 N_2 ,研究不同燃烧温度条件下煤的孔隙结构变化规律。

关键词:扫描电镜; Matlab; 孔径分布

中图分类号: TK16

文献标识码: A

Distribution change of pore size in char surface SEM image

ZHANG Jie, BAI Su-fang, LV Xiang-yang, WANG Li-hui
(College of Urban Construction, Hebei University of Engineering, Handan 056038, China)

Abstract: The figure of the pore size distribution of the SEM was gained by using scanning electron microscopy and Matlab graphics processing software and combining the conversion methods of pixel size. The anthracite coal of Handan Tao Yi Mining Bureau was studied. The average diameter of medium hole and large hole R_1 、 R_2 and the number N_1 、 N_2 were accessed by using aperture classification. The changes of pore structure changes in the law under the different conditions of coal combustion temperature were studied.

Key words: scanning electron microscopy; Matlab; pore size distribution

在煤焦燃烧变换过程中,化学反应都必然在反应物及煤固体表面之间发生。煤焦表面与孔结构相关联,即反应产物的扩散与反应介质的进入,和煤中的孔结构有关;孔隙的发达程度,也影响煤的物理和化学性质。煤焦表面结构对煤的气化、液化、焦化及煤的燃烬率均有显著的影响,对其研究无论在煤的基础理论还是实际应用过程中均具有重要意义。

Maria 研究了较低温度下煤热解过程中表面积的变化,认为开始升温热解时形成大量的微孔结构,但大孔及中孔却没有太大变化。温度进一步升高后,出现新的微孔结构,同时将原来微孔进一步扩展为中孔及大孔。徐龙君等还对煤孔隙分类和孔尺寸分布做了一定的研究^[1],用压汞法和 CO₂ 吸附法对突出煤的孔隙结构特征进行了研究^[2]。顾燧等^[3]对煤燃烧过程中孔径分布变化进行了研究,证明了燃烧过程中存在剧烈的内部孔

变化。刘辉等^[4]采用低温氮吸附法对快速热解褐煤焦的比较面积及孔隙结构研究表面,认为不同粒度及不同热解时间的煤焦,其孔径分布及比表面积分布曲线形态形似。张蕊蕊^[5]通过对不同燃烧工况下的煤焦表面孔洞分形维数的分析,总结了在燃烧过程中煤焦表面结构变化的规律。

1 实验方法

1.1 煤样制备

样品采集于邯郸陶一无烟煤,简称 TY,将煤块粉碎、研磨,并进行筛分,获取粒径小于 0.125mm 的样品,命名为 TY₃。对其进行酸洗(脱灰处理),得到酸洗后的煤样 TY_{3S}。

本文采用化学方法中的盐酸和氢氟酸混合处理的降灰方法。以酸煤比为 10(ml):1(g)的比例,

在水浴的条件下加热约 6h 后,冷却至室温,然后用去离子水洗至没有氯离子为止(用 AgNO_3 检验),在真空干燥箱中干燥煤样以备后用。经过以上酸处理煤样,煤中的矿物质如粘土、碳酸盐和硫酸盐等可以部分脱除,并且在脱灰过程中不会影响煤的大分子结构。

采用电热恒温水浴锅,型号为二列六孔,额定电压为 220V,额定功率为 1500W,温度范围为 $37^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 。酸洗后干燥采用电热鼓风干燥箱,型号为 HG101-2。

1.2 实验方法

分别称取 1gTY_{35} 和 TY_3 ,在马弗炉中进行燃烧实验,燃烧进行 6min,分别获得 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 的煤焦样品,共 10 个。煤焦样品制备所采用的设备是箱式电阻炉,型号为 XL-1,其采用的是 WZK-1 型温度控制器。称重仪器为分析天平,型号为 TG328A。测定原煤 TY 的灰分、挥发分、水分及固定碳含量,并对其进行元素分析测定,得到如下结果,N: 1.010%; C: 59.970%; S: 0.647%; H: 1.696%; 灰分: 23.40%; 挥发分: 6.20%; 水分: 1.66%; 固定碳: 68.74%。

2 理论分析

2.1 图像预处理

煤焦表面 SEM 图像的灰度值可以反应表面的粗糙度及孔洞分布情况,首先通过 Photoshop 软件对图像进行处理,将其转化为灰度值在 $0 \sim 255$ 范围内的灰白图,并进行取反。

2.2 图像分割

由图像处理进入到图像分析的关键步骤是图像分割。图像分割是一个将一幅数字图像划分为不交叠、连通的像素集的过程,其中一个对应于背景,其他的则对应于图像中的各个物体。图像分割的方法大致可以分为三种^[6]: 阈值法、区域提取法和边缘检测法。本文采用阈值法。

2.3 二值化图像

二值化图像是指每个像素非黑即白,其灰度值没有中间过渡的图像。二值化图像的矩阵取值很简单,即 $f(i, j) = 0$ (黑),或 $f(i, j) = 1$ (白),具有数据量小的优点。对于某一灰度小段,若其阈

值为 T,则 MATLAB 的二值化赋值原理为

$$g(i, j) = \begin{cases} 1 & f(i, j) \geq T \\ 0 & f(i, j) < T \end{cases} \quad (1)$$

式中 (i, j) 表示图像矩阵中的某个像素点,当某点的灰度值 $f(i, j)$ 大于阈值时,则该像素点被划分为目标,赋值为 1;反之,则划为背景,赋值为 0。

3 图片处理及分析

以 $\text{JTY}_{35} - 6 - 1000^\circ\text{C}$ 为例,使用 Photoshop 结合 Matlab 对 SEM 图像进行处理(图 1a),得到二值化图像(图 1b)。从图中可以看到,有些孔洞的中间被显示成为背景,为了更为准确的提取出孔洞特征,还需要对图片做继续的处理:

采用 Sobel 算子实现边缘提取,由检测效果图(图 1c)可以看到,虽然 edge 函数提取了图像的大概轮廓,但是边缘存在断裂的情况,没有完整而精确地描绘出孔洞的轮廓,在这里,可以使用 strel 函数创建一个线性结构元素对象对边缘进行膨胀,填补边缘的缝隙(图 1d)。对其进行膨胀操作,膨胀后的灰度图精确显示了空洞的外围轮廓,但是在空洞内部还有一些孔隙。可以利用 imfill 函数对这些空隙进行填充(图 1e)。

利用一个逐渐变大的结构元素,不断地对变换图像进行形态开启操作,并统计开启后对象的剩余面积,通过绘制结构元素的大小和剩余面积的大小,就可以计算出各种大小的孔洞在图像中占有的比例。随着结构元素的增大,对象的剩余面积发生锐减,这是由于原始图像中含有较多的相同大小孔洞的缘故。通过计算两次开启操作前、后的斜率(即一阶导数)就可以估计出图像中相同大小孔洞所占比例,如图 2 所示。

图 2 中,横坐标表示孔径,以像素大小表示,纵坐标表示孔洞所占像素个数。由于本实验所得 SEM 图像均是在电子显微镜下放大拍摄的图像,因此,每个像素代表的实际尺寸都不同,单个像素边长为 $l = L/X$,其中 X 代表放大倍数。可得到以 nm 为单位的孔径分布。如图 3。

在研究煤的孔隙结构时,主要是根据孔隙大小对孔隙进行分类;不同学者由于研究目的、测试仪器、测试方法的不同,分类也不一致。

Dubin: 大孔 > 20.0 , 过渡孔 $2.0 \sim 20.0$, 微孔 2.0 , 超微孔 < 10 ;

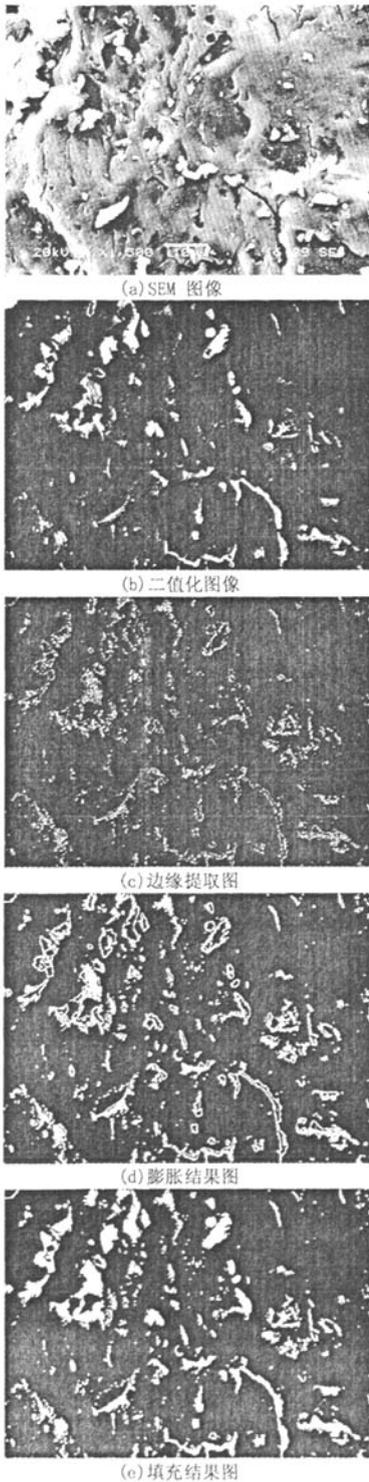


图1 JTY₃₅-6-1000°C的SEM图像处理过程
Fig.1 Image processing of JTY₃₅-6-1000°C SEM

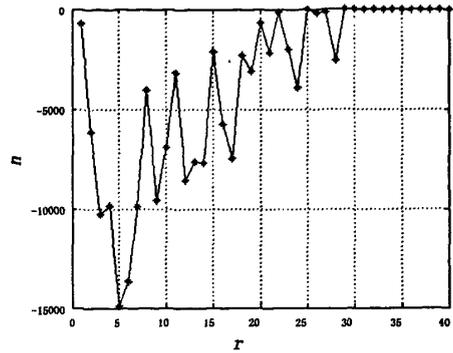


图2 孔径与孔洞关系图
Fig.2 The relation graph of aperture-hole

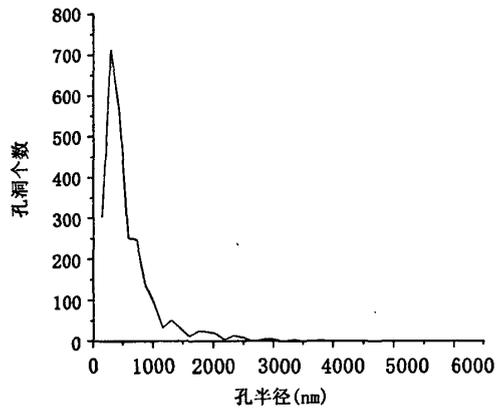


图3 半径分布图
Fig.3 Radius distribution

Ходот: 大孔 > 1000, 中孔 1000 ~ 100, 过渡孔 10 ~ 100, 微孔 < 10;

IUPAC: 大孔 > 50, 中孔 50 ~ 2, 微孔 < 2

本文采用 Ходот 分类方法, 得到在不同温度燃烧 6min 的情况下 TY₃₅ 大孔和中孔的平均孔径及其孔洞个数, 见表 1。

4 结论

1) 本文介绍了获取其表面结构特征的一种有效的分析方法: Matlab 处理煤焦 SEM 图像, 通过分析数据得出孔径分布图, 波峰偏左, 中孔个数所占比例很大;

2) 根据孔隙分类方法, 计算平均孔径, 寻求像素大小转换为实际尺寸的方法, 通过此方法计算 JTY₃₅ 中孔平均孔径在 396.4 ~ 527.0, 大孔平均孔径在 1575.4 ~ 1829.5; JTY_{3y} 中孔平均孔径在 241.4 ~ 421.9, 大孔平均孔径在 1411.0 ~ 1650.5, 可以看出, 中孔的孔洞个数远大于大孔的孔洞个数。

表1 大孔和中孔的平均孔径及孔洞个数

Tab.1 The average pore size and the number of holes of big hole and medium hole

样 品	中孔数量	中孔平均半径	大孔数量	大孔平均半径	
	N_1	R_1 (nm)	N_2	R_2 (nm)	
JTY ₃₈	6-600	1474	527.0	914	1829.5
	6-700	1991	414.4	358	1700.0
	6-800	1110	402.9	264	1689.3
	6-900	2429	396.4	681	1819.8
	6-1000	2222	424.8	335	1575.4
JTY ₃₇	6-600	3683	405.0	258	1650.5
	6-700	2217	421.9	211	1411.0
	6-800	1563	327.9	66	1608.5
	6-900	9507	241.4	70	1648.0
	6-1000	2569	281.3	107	1519.7

3)经过酸洗后的五矿烟煤焦样,其中孔和大孔的平均孔径变化趋势均较平缓,而未经过酸洗的中孔先变大后变小再变大,大孔孔径先变小后变大再变大。

参考文献:

- [1] 徐龙君,张代钧,鲜学福.煤的超细物理结构特征[J].重庆大学学报,1997,20(1):31-37.
- [2] 徐龙君,鲜学福,刘成伦,等.突出区煤的孔隙结构特征研究[J].矿业安全与环保,1999,(2):25-27.
- [3] 顾 燧,许晋源,沈红梅.煤颗粒燃烧的孔隙特性研究[J].燃料化学报,1993,21(4):425-429.
- [4] 刘 辉,吴少华,孙 锐,等.快速热解褐煤焦的比较面积及其孔隙结构[J].中国电机工程学报,2005,25(12):86-90.
- [5] 张蕊蕊.煤焦 SEM 图像的表面孔洞分形维数的 Matlab 实现 [J].河北工程大学学报(自然科学版),2007,24(2):40-44.
- [6] 朱 虹.数字图像处理基础[M].北京:科学出版社,2005.

(责任编辑 闫纯有)