

Fraktálna analýza práškoveho sulfidického minerálu

Annamária Mockovčiaková¹, Eva Boldžárová¹ a Viera Miklúšová¹

Fractal analysis of sulphidic mineral

In this paper, the application of fractal theory in the characterization of fragmented surfaces, as well as the mass-size distributions are discussed. The investigated mineral-chalcopyrite of Slovak provenience is characterised after particle size reduction processes-crushing and grinding. The problem how the different size reduction methods influence the surface irregularities of obtained particles is solved. Mandelbrot (1983), introducing the fractal geometry, offered a new way of characterization of surface irregularities by the fractal dimension. The determination of the surface fractal dimension D_s consists in measuring the specific surface by the BET method in several fractions into which the comminuted chalcopyrite is sieved. This investigation shows that the specific surface of individual fractions were higher for the crushed sample than for the short-term (3 min) ground sample. The surface fractal dimension can give an information about the adsorption sites accessible to molecules of nitrogen and according to this, the value of the fractal dimension is higher for crushed sample.

The effect of comminution processes on the mass distribution of particles crushed and ground in air as well as in polar liquids is also discussed. The estimation of fractal dimensions of particles mass distribution is done on the assumption that the particle size distribution is described by the power-law (1). The value of fractal dimension for the mass distribution in the crushed sample is lower than in the sample ground in air, because it is influenced by the energy required for comminution.

The sample of chalcopyrite was ground (10min) in ethanol and *i*-butanol [which according to Ikazaki (1991)] are characterized by the parameter μ/V , where μ is its dipole moment and V is the molecular volume. The values of μ/V for the used polar liquids are of the same order. That is why the expressive differences in particle size distributions as well as in the values of fractal dimensions of fine particles distribution were not observed.

Key words: crushing, grinding, sulphidic mineral, mass-size distribution, fractal dimension.

Úvod

Mandelbrot (1983) poskytol zavedením fraktálnej geometrie účinný aparát, pomocou ktorého sa fraktálna dimenzia stala mierou nerovnomernosti, rozdrobenosti a nepravidelnosti akýchkoľvek objektov, ktoré by sa v naivnom ponímaní považovali za jedno-, dvoj-, resp. trojrozmerné. Preto je hodnota fraktálnej dimenzie D na rozdiel od hodnoty euklidovskej dimenzie neceločíselná a mení sa v intervale od $1 < D < 2$ pre fraktálne krivky; pre fraktálne priestorové útvary je z intervalu $2 < D < 3$.

Ak je ľubovoľná časť povrchu práškových materiálov po izotropickom zväčšení identická s celým povrchom, potom je povrch seba-podobný. Zdrobnený materiál, resp. jeho povrch, vytvára seba-podobný fraktál. Táto vlastnosť má u prírodných útvarov ohraničenú platnosť, fraktálny rozmer majú len vo vymedzenom intervale.

Spríevodnou charakteristikou zdrobňovacieho procesu je zrnitostné zloženie materiálu, resp. distribúcia častíc podľa ich veľkosti. Pri údajoch získaných sitovou metódou Turcotte (1997) odhalil vnútornú podobnosť medzi hmotnosťami častíc a ich veľkosťami vo frakciách, čím určil fraktálnu dimenziu distribúcie častíc.

V tomto článku chceme poukázať na rôzne aplikácie fraktálnej teórie, s cieľom určiť:

- fraktálnu dimenziu distribúcie hmotnostných výnosov po roztriedení skúmaného materiálu na triedy v určitých hraniciach veľkosti zŕn,
- fraktálnu dimenziu distribúcie veľmi jemných častíc po mletí v polárnych kvapalinách (etanol a *i*-butanol),
- povrchovú fraktálnu dimenziu minerálu po drvení a po mletí na vzduchu.

Materiál a metódy

Predmetom skúmania bol minerál chalkopyrit - CuFeS_2 z rudného ložiska Slovinky. Chemické zloženie minerálu je uvedené v tab.1. Sulfidický minerál bol zdrobený drvením pod lisom a mletím v planetárnom mlyne Pulverisette 4 (Fritsch, Nemecko) pri nasledovných podmienkach: guľová náplň - 25 guľičiek s priemerom 10 mm a 5 guľičiek s priemerom 25 mm; relatívne zrýchlenie mlyna - 10,3; materiál mlecej komory a guľovej náplne - karbid wolfrámu; vstupná zrnitosť vzorky - 200 μm ; navážka vzorky do mlyna -20 g. Čas suchého mletia bol 3 min. V polárnych kvapalinách etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) a *i*-butanol ($\text{C}_4\text{H}_8\text{OH}$), s vlastnosťami uvedenými v tab.2., boli vzorky mleté 10 minút. Vzorka pomletá na vzduchu bola rozsietovaná do 10-ich frakcií v rozsahu 20-1000 μm a hmotnosť každej frakcie bola zistená vážením. Pre všetky zrnitostné triedy bol stanovený špecifický povrch S_A BET metódou v sorpčnom aparáte Gemini 2360 (Micromeritics, USA).

¹ RNDr. Annamária Mockovčiaková, PhD., RNDr. Eva Boldžárová, PhD. a RNDr. Viera Miklúšová, PhD., Ústav Geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice
(Recenzované, revidovaná verzia dodaná do 10.12.2001)

Distribúcia ultrajemných častíc po mletí v polárnych kvapalinách bola získaná metódou rozptylu laserových lúčov na granulometri Helos a Rodos (Sympatec, GmbH, Claustal, Zellerfeld, Nemecko).

Tab.1. Chemické zloženie minerálu.
Tab.1. Chemical composition of mineral.

Minerál	Chemické zloženie [%]			
	Cu	Fe	S	SiO ₂
chalkopyrit	31,55	31,44	32,54	4,11

Tab.2. Vlastnosti použitých polárnych kvapalín.
Tab.2. Properties of used polar liquids.

Kvapalina	Molekulová váha M	Molekulová hustota ρ [kgm ⁻³]	Molekulový objem $V=M/\rho$ [m ³ kg ⁻¹]	Dipólový Moment $\mu \times 10^{-30}$ [Cm]	$\mu/V \times 10^{-29}$ [Ckgm ⁻²]
Etanol	46,07	789,2	0,05838	5,67	9,71
i-butanol	74,12	805	0,09208	5,44	5,91

Hmotnostná distribúcia častíc

Procesy zdobňovania - drvenie a mletie, predstavujú fyzikálnu premenu častíc väčších rozmerov na menšie v priebehu mechanického pôsobenia. Zrnitostné zloženie materiálu, získané síťovou analýzou, ako aj granulometrickým rozborom, je dané zastúpením častíc v jednotlivých frakciách. Distribúciu častíc je možné popísať pomocou vzťahov, ktoré platia medzi počtom častíc a ich rozmerom, medzi hmotnosťou a rozmerom, prípadne medzi ich objemom a rozmerom. Na štatistické distribúcie objektov je možné použiť fraktálnu koncepciu (Blenkinsop, 1991). Ak N je počet častíc o rozmere väčšom ako r , potom fraktálna distribúcia častíc $N(r)$ je definovaná vzťahom:

$$N(>r) \sim r^{-D}, \quad (1)$$

kde D je fraktálna dimenzia. Z toho vyplýva, že počet častíc $N(r_1, r_2)$ vo frakcii (r_1, r_2) je:

$$N(r_1, r_2) = c (r_1^{-D} - r_2^{-D}), \quad (r_1 < r_2) \quad (2)$$

kde c je konštanta úmernosti. Ak predpokladáme konštantnú hustotu ρ vzorky, kumulatívna hmotnosť všetkých častíc vo frakcii $(r_1 < r_2)$ môže byť popísaná mocninovou funkciou. Celková hmotnosť častíc nachádzajúcich sa vo frakcii (r_1, r_2) je daná vzťahom:

$$M(r_1, r_2) = \frac{4}{3} \pi \rho \int_{r_1}^{r_2} r^3 dN(r) = \frac{4}{3} \pi \rho \frac{cD}{3-D} (r_1^{3-D} - r_2^{3-D}) \quad (3)$$

Porovnaním podielov hmotnosti v jednotlivých frakciách je možné určiť fraktálnu dimenziu D distribúcie častíc v procesoch zdobňovania. Údaje z granulometrickej analýzy vzoriek chalkopyritu pomletého v etanole a *i*-butanole ponúkajú rovnakú možnosť k štúdiu distribúcie ultrajemných častíc z hľadiska fraktálnej analýzy.

Povrchová fraktálna dimenzia

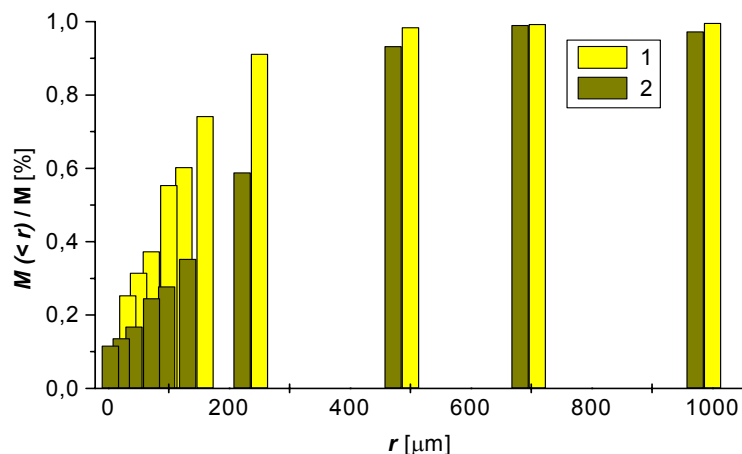
Pri skúmaní nepravidelných, drsných povrchov zdobňovaných materiálov bolo dokázané, že aj tieto povrchy sú fraktálne útvary (Pfeifer, 1983). Jednou z metód stanovenia fraktálnej dimenzie je adsorpčná metóda, ktorá už bola popísaná skôr (Mockovčiaková et al, 1998). Je založená na aplikácii základného vzťahu popisujúceho vnútornú sebadobnosť (1). V prípade skúmania fraktálneho povrchu, ako produktu po procesoch zdobňovania, sa určí veľkosť špecifického povrchu (BET metóda) v každej rozmerovej triede. Skúmaním závislosti veľkosti nameraného špecifického povrchu S_A na strednej hodnote veľkosti zrna r je možné zo vzťahu (4) určiť povrchovú fraktálnu dimenziu D_S :

$$S_A \sim r^{D_S-3} \quad (4)$$

Zo smernice priamky v logaritmickom grafe závislosti $\ln S_A$ na $\ln r$ sa vypočíta povrchová fraktálna dimenzia D_S .

Výsledky a diskusia

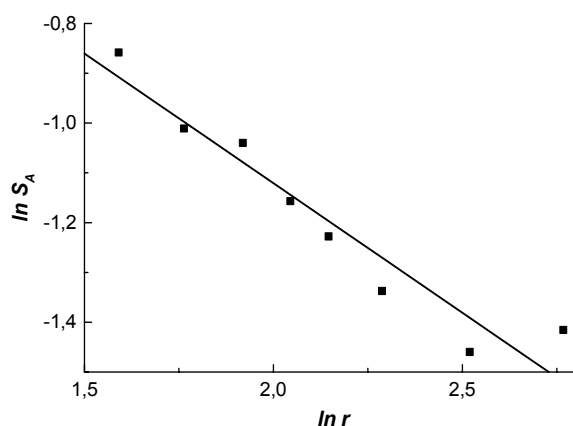
Z experimentálnych údajov získaných po sitovej analýze produktov mletia chalkopyritu, bol vytvorený stĺpcový diagram (obr.1), z ktorého sa získali informácie o vzájomnej závislosti kumulatívnej hmotnosti a rozmeru častíc.



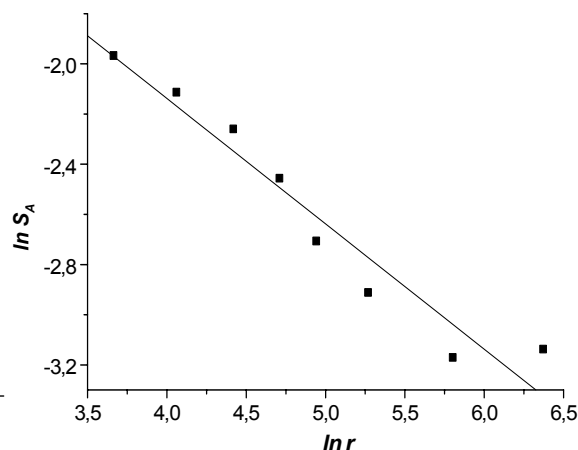
Obr.1. Hmotnostná distribúcia chalkopyritu: 1-mletého, 2-drveného.
Fig.1. Mass distribution of chalcopyrite: 1-ground, 2-crushed.

Hodnoty fraktálnych dimenzií distribúcie častíc skúmaných vzoriek po drvení a mletí na vzduchu sú uvedené v tab.3. Oblasť fraktálnej distribúcie je vymedzená intervalom (32-710) μm . Stanovené hodnoty fraktálnych dimenzií môžu slúžiť na predikciu podielu hmotnosti v ľubovoľnej frakcii. Hodnotenie hmotnostnej distribúcie pomocou fraktálnej dimenzie vypovedá aj o energii spotrebovanej na redukciu veľkosti častíc v danom procese: pre drvenú vzorku je menšia ako pre mletú (mletá vzorka bola pred mletím aj podrvená).

Namerané hodnoty špecifických povrchov BET metódou v jednotlivých frakciách vzoriek drveného a mletého chalkopyritu boli východiskom pre vytvorenie bodového diagramu závislosti $\ln S_A$ na $\ln r$ (obr. 2 -3).



Obr.2. Grafické znázornenie závislosti $\ln S$ na $\ln r$ pre mletú vzorku chalkopyritu
Fig.2. Logarithmic plot of S against r for the crushed sample of chalcopyrite.



Obr.3 Grafické znázornenie závislosti $\ln S$ na $\ln r$ pre vzorku chalkopyritu po drvení
Fig.3. The logarithmic plot of S against r for the ground sample of chalcopyrite

Parametre teoretickej lineárnej závislosti boli zistené z rovnice priamky $y = -0,5206x - 0,0794$ pre mletý a $y = -0,4998x - 1,3894$ pre drvený chalkopyrit. Hodnoty povrchovej fraktálnej dimenzie D_s pre mletý a drvený chalkopyrit sú v tab. 3 a majú platnosť v intervale $r \in (50, 710) \mu\text{m}$.

Keďže povrchová fraktálna dimenzia je mierou nepravidlosti, resp. drsnosti povrchu, poskytuje informácie o počte voľných adsorpčných miest prístupných adsorbovanej látke. Výsledným efektom

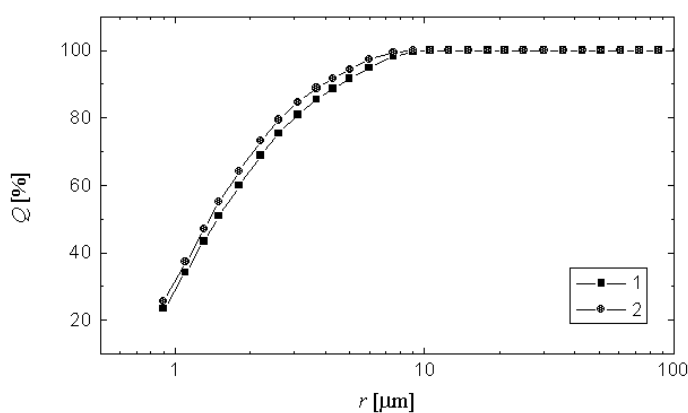
mechanickej aktivácie je nárast špecifického povrchu, ale hodnoty špecifického povrchu namerané po krátkodobej (3 min) mechanickej aktivácii chalkopyritu v planetárnom mlyne boli v jednotlivých frakciách menšie, ako v rovnakých frakciách drvenej vzorky. Po krátkodobom mletí vzoriek k tvorbe nových povrchov pravdepodobne ešte nedošlo, čím sa dá vysvetliť nižšia hodnota povrchovej fraktálnej dimenzie mletej vzorky.

Tab.3. Fraktálna dimenzia hmotnostnej distribúcie častíc D a povrchová fraktálna dimenzia D_s chalkopyritu po drvení a mletí na vzduchu a v polárnych kvapalinách.

Tab.3. Fractal dimension of mass distribution D and surface fractal dimension D_s of chalcopyrite crushed and ground in polar liquids.

Procesy zдробňovania	Mlecie prostredie	Fraktálna dimenzia	
		hmotnostnej distribúcie častíc D	povrchová D_s
drvenie		2,2322	2,5002
mletie	vzduch	2,4520	2,4794
	etanol	2,4096	
	i-butanol	2,4268	

Mlecia schopnosť prostredia polárnych kvapalín je podľa Ikazakiho (1991) charakterizovaná veličinou μ/V , kde μ je jej dipólový moment a V molekulový objem (tab. 2.). Granulometrické údaje (obr.4) zaznamenané pri distribúcii kumulatívneho objemu častíc vzorky chalkopyritu pomletého v etanole a *i*-butanole boli použité na aproximáciu mocninnou funkciou danou vzťahom (3). Fraktálny charakter distribúcie bol pozorovaný v intervale (0,9-9,75) μm a hodnoty fraktálnych dimenzií distribúcie jemných častíc po mletí v polárnych kvapalinách sú uvedené v tab.3.. Nakoľko hodnoty veličiny μ/V použitých alkoholov sú rádovo rovnaké, výrazné rozdiely v distribúcii častíc a teda aj vo fraktálnej dimenzii neboli zistené. Podľa El - Shalla (1983) je mletie v polárnych kvapalinách efektívnejšie, to znamená, že množstvo energie potrebnej na redukciu veľkosti častíc je menšie ako pri procesoch zдробňovania na vzduchu.



Obr.4. Distribúcia objemu častíc Q chalkopyritu mletého v polárnych kvapalinách :1-etanol, 2-*i*-butanol.

Fig.4. Volume distribution Q of chalcopyrite particles ground in polar liquids: 1-ethanol, 2-*i*-butanol.

Záver

Obsahom tohto príspevku bola aplikácia fraktálov, vhodných na charakteristiku štruktúr vznikajúcich v procesoch zдробňovania. Objektom skúmania boli povrchy vzoriek chalkopyritu drvených pod lisom a mletých v planetárnom mlyne v rôznych prostrediach. Drsnosť povrchov schopných adsorbovať určité množstvo molekúl plynu bola charakterizovaná pomocou povrchovej fraktálnej dimenzie. Skúmala sa aj hmotnostná distribúcia častíc po sitovej analýze vzoriek drvených a mletých za sucha a distribúcia vzoriek mletých v polárnych kvapalinách po granulometrickom rozbere. Okrem fraktálnych objektov sa určitou vnútornou usporiadanosťou vyznačujú aj množiny, v ktorých je pomer veľkých zmien k malým rovnaký. Práve tento pomer je nezávislý na veľkosti mierky, v ktorej sa zmeny zaznamenávajú a popisuje fraktálnu distribúciu zmien. Existencia dvoch fraktálnych dimenzií pre povrch a hmotnostnú distribúciu častíc je dôkazom výskytu seba-podobnosti pri procesoch zдробňovania.

Podakovanie: Autorky ďakujú grantovej agentúre VEGA za podporu projektu G-7239, pri riešení ktorého vznikol tento článok.

Literatúra

- BLENKINSOP, T. G. 1991... Cataclasis and processes of particle size reduction. *Pageoph.* 1991, Vol. 136, No.1, p. 59-86.
- EL-SHALL, H., SOMASUNDARAN, P. 1984 Physico-Chemical Aspects of Grinding: a Review of Use of Additives. *Powder technology*, 1984, No.38, p. 275-293.
- IKAZAKI, F., KAMIYA, K., UCHIDA, K., GOTOH, A., KAWAMURA, M. 1991 Chemically assisted comminution, *Sibirskij, Chim. Ž.*, 1991, No. 5, p. 11-18.
- MANDELBROT, B. B. 1983. *The fractal geometry of nature*. San Francisco: W.H. Freeman.
- MOCKOVČIAKOVÁ, A., BOLDIŽÁROVÁ, E., MIKLÚŠOVÁ, V. 1998. Fractal characterization of fragmented materials. *Felsbau Rock and Soil Engineering*, 1998, Vol. 16, No.5, p. 326-328.
- PFEIFER, P., AVNIR, D. 1983. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces. *J. Chem. Phys.*, 1981, Vol. 79, No. 7, p. 3558-3565.
- TURCOTTE, D.L. 1997. *Fractals and Chaos in Geology and Geophysics*. Second Edition Cambridge: Cambridge University Press