

Jacek Kordek, Tomasz Niedoba**

OZNACZANIE SKŁADU ZIARNOWEGO PROSZKÓW — PORÓWNANIE WYNIKÓW OTRZYMANYCH RÓŻNYMI METODAMI POMIAROWYMI**

1. Wprowadzenie

Poza analizą na sitach analitycznych, uważaną za niewystarczającą, wielkości ziaren i składy ziarnowe oznacza się obecnie bardziej złożonymi metodami, wśród których najważniejsze i najbardziej uniwersalne to metody w których wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji spójnego światła laserowego. Jednakże, wyznaczenie składu ziarnowego za pomocą różnego typu instrumentów daje zazwyczaj różne wyniki pomiarowe. Dzieje się tak dlatego, że każda metoda pomiaru opiera się na innych zasadach i inaczej postrzega ziarna. Ponadto każdy instrument różni się też zakresem mierzalności wielkości ziaren badanego proszku. Materiały badane przez autorów, dla których wykonano łącznie około stu indywidualnych pomiarów, charakteryzowały się różnorodnością kształtów ziaren oraz różnymi charakterystykami. Dlatego wynikowe składy ziarnowe dla różnych instrumentów pomiarowych różnią się od siebie. Celowym jest więc szukanie postaci funkcyjnej zależności pomiędzy wynikami, umożliwiającą wzajemną interpretację wyników dla obu metod.

2. Materiały do badań

Do pomiarów przygotowano następujące materiały: diabaz, porfir, dwie odmiany wapieni, baryt, dolomit, oraz szkło. Diabaz pochodzący ze złoża w Niedźwiedziej Górze (województwo małopolskie), jest skałą magmową wylewną o strukturze gruboziarnistej. Pochodzący z sąsiedniego złoża porfir jest podobną skałą o strukturze drobnoziarnistej. Wapienie są skałami osadowymi, zastosowano wapień z Bełchatowa, oraz wapień ze złoża Czatkowice koło Krzeszowic. Baryt jest minerałem powstałym w warunkach nisko hydroter-

* Wydział Górnictwa i Geoinżynierii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

** Artykuł powstał w ramach projektu badawczego nr 5 T12A 017 25

malnych i występuje w skałach osadowych w postaci konkrecji. Dolomit jest skałą osadową. Przygotowanie próbek do badań polegało na rozdrobnieniu poszczególnych materiałów w stosownych urządzeniach laboratoryjnych z których ostatnim był młynek kulowy o średnicy 200 milimetrów wypełniony optymalnie kulami stalowymi o średnicy 30 milimetrów. Próbkę do konkretnych pomiarów przygotowano powiększając czas mielenia od około 30 do 200 minut odpowiednio do twardości (mielności) danego materiału. We wszystkich przypadkach zadbano o to ażeby największe ziarna nie przekraczały 500 mikrometrów co potraktowano jako wymóg aparaturowy. Próbkę pogrupowano ze względu na mielony materiał i czas mielenia.

3. Zastosowane instrumenty pomiarowe

3.1. System IPS (*Infrared Particle Sizer*)

Analizator IPS-U jest instrumentem pomiarowym do określania składu ziarnowego proszków o zakresie od 0,5 mikrometra do 2 milimetrów. Pomiar odbywa się w warunkach powietrzno-suchych. Przez celę pomiarową o wymiarach 6×3 mm (długość nie ma znaczenia), za pomocą specjalnego układu dysz, wcześniej rozluzowany działaniem ultradźwięków proszek, jest przedmuchiwany, tak ażeby zapewnić utworzenie strumienia pojedynczych sztuk ziaren. Cella jest oświetlona strumieniem światła podczerwonego którego źródłem jest dioda laserowa. Czujnik pomiarowy w trakcie pomiaru odbiera impuls który jest sumą efektów; pochłaniania, przysłaniania (cień), rozproszenia i dyfrakcji światła na poszczególnych ziarnach analizowanego proszku. Instrument jest tak wykalibrowany, ażeby wielkość impulsu z czujnika była proporcjonalna do przekroju ziarna, a w konsekwencji do jego wielkości. Program komputerowy zlicza poszczególne impulsy, klasyfikuje i stosownie do potrzeb przelicza na zadany skład ziarnowy [1, 2].

3.2. Dyfraktometr laserowy

Laserowy miernik cząstek (dyfraktometr laserowy) jest instrumentem pomiarowym do określania składu ziarnowego proszków o zakresie od 0,16 mikrometra do 1,2 milimetrów. Materiał do pomiaru musi być przygotowany w postaci zawiesiny w cieczy o określonym „stężeniu”. Źródłem światła jest klasyczny laser helowo-neonowy o mocy około 0,2 W. Wiązka światła laserowego jest modyfikowana tak ażeby otrzymać strumień o średnicy około 8 milimetrów i idealnie równomiernym natężeniu. Tak zmodyfikowany strumień światła laserowego prześwietla szklaną kuwetę przez którą przepływa zawiesina badanego proszku. Nieprzeźroczyste ziarna proszku odgrywają rolę swoistej siatki dyfrakcyjnej wobec strumienia światła laserowego. Obraz dyfrakcyjny, na ekranie który jest zarazem wielostrefowym czujnikiem natężenia światła jest zatem dyfraktogramem adekwatnym do składu ziarnowego analizowanego proszku. Najdrobniejsze ziarna powodują największe ugięcie strumienia światła, tworząc okręgi dyfrakcyjne o największych średnicach, odpowiednio większe ziarna proporcjonalnie mniejsze. Równocześnie natężenie światła okręgu dyfrakcyjnego informuje o zawartości tworzących go obiektów, a tym samym jest podstawą do analizy

ilościowej. Specjalny program komputerowy którego podstawą jest dyfrakcja Fraunhofera, oraz teoria rozpraszania Reyleigha i Miego [1, 2, 5, 7] pozwala na jednoznaczną interpretację sygnałów jako zestawu ziaren, inaczej składu ziarnowego badanego proszku. Wpływy czynników regulujących na wyniki analiz granulometrycznych zostały omówione w [4].

TABELA 1

Zestawienie wyników składu ziarnowego uzyskanych metodą IPS i metodą laserową

Diabaz 50			Diabaz 110		
Wielkość ziarna, μm	IPS	DL	Wielkość ziarna, μm	IPS	DL
2,5	0	5,354	2,5	0,027	12,080
2,8	0	5,887	2,8	0,047	13,256
3,2	0,054	6,534	3,2	0,078	14,705
3,6	0,109	7,124	3,6	0,136	16,034
4	0,163	7,673	4	0,213	17,289
4,5	0,239	8,309	4,5	0,342	18,774
5	0,392	8,910	5	0,559	20,193
5,6	0,576	9,590	5,6	0,890	21,839
6,3	0,851	10,348	6,3	1,460	23,699
7,1	1,342	11,175	7,1	2,380	25,774
8	1,958	12,066	8	3,905	28,051
8,9	2,742	12,926	8,9	5,877	30,281
10	3,824	13,936	10	8,907	32,937
11	4,901	14,824	11	12,250	35,282
13	7,409	16,516	13	19,510	39,754
14	8,656	17,323	14	23,203	41,872
16	11,125	18,863	16	29,943	45,859
18	13,381	20,304	18	35,788	49,505
20	15,509	21,660	20	40,769	52,845
25	20,338	24,712	25	51,011	59,947

TABELA 1 cd.

Diabaz 50			Diabaz 110		
Wielkość ziarna, μm	IPS	DL	Wielkość ziarna, μm	IPS	DL
28	23,052	26,353	28	56,453	63,532
32	26,482	28,379	32	63,257	67,645
36	29,827	30,266	36	69,627	71,187
40	33,102	32,047	40	75,347	74,252
45	37,058	34,179	45	81,362	77,578
50	40,943	36,237	50	86,209	80,423
56	45,445	38,644	56	90,657	83,373
63	50,656	41,396	63	94,184	86,248
71	56,736	44,483	71	96,696	88,964
80	63,442	47,914	80	98,315	91,419
89	69,810	51,293	89	99,166	93,358
100	77,025	55,354	100	99,608	95,221
110	82,408	58,957	110	99,833	96,491
130	89,791	65,815	130	99,942	98,227
140	92,153	69,005	140	99,963	98,769
160	95,224	74,780	160	99,963	99,500

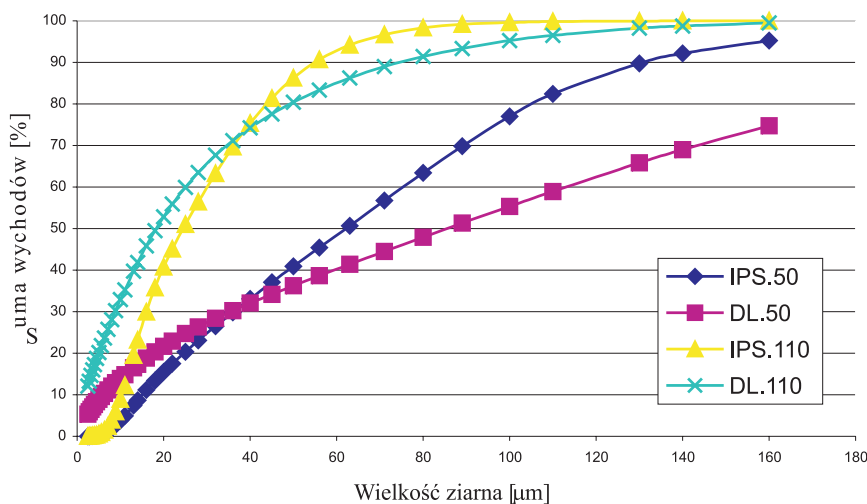
4. Pomiary i zestawienie wyników

Z wszystkich analizowanych proszków, zarówno poszczególnych minerałów jak i ze względu na stopień zmielenia pobrano próbki reprezentatywne i wykonano równoległe pomiary składu ziarnowego zarówno miernikiem IPS, jak i laserowym miernikiem cząstek. Wyniki otrzymano w klasycznej konwencji w postaci tabel opisujących sumę wychodów wagowych dla określonych wielkości ziaren. W celu porównywania wyników, korzystając z opracowanego specjalnie programu wszystkie wyniki zestawiono dla identycznych zestawów wielkości ziaren traktowanych na potrzeby niniejszej pracy jako standardowe.

Przykład zestawienia wyników ilustruje tabela 1, w której w pierwszej kolumnie zestawiono wielkości ziaren, w drugiej wynik otrzymany metodą IPS i w trzeciej wynik otrzy-

many metodą DL (dyfraktometr laserowy). W tabeli zilustrowano dwa materiały o różnym stopniu rozdrobnienia.

Ilustracją zestawionych wyników jest rysunek 1.



Rys. 1. Krzywe składu ziarnowego dla diabazu zmielonego w czasach 50 i 110 minut uzyskane różnymi metodami pomiarowymi

Zestawienie wyników pozwala stwierdzić, że punkt przecięcia krzywych składu ziarnowego otrzymanych z obu metod wypada zazwyczaj w granicach wielkości ziarna równej 40 µm. Współczynniki korelacji dla obu składów ziarnowych są wysokie, co świadczy o liniowej zależności pomiędzy wynikami z obu instrumentów. Dlatego do opisu zależności można zastosować równanie regresji liniowej, w której współczynnik kierunkowy można przyjąć średnio (dla wszystkich materiałów i czasów mielenia) jako $a = 0,62$. Wyraz wolny w_0 jest wartością charakterystyczną i wynika ze specyfiki stosowanych metod pomiarowych. Ogólne równanie regresji przyjmuje postać

$$W_{DL} = 0,62 \cdot W_{IPS} + w_0 \quad (1)$$

Wyraz wolny w_0 jest wyraźnie większy od zera i dowodzi, że analizy wykonywane IPS dla najdrobniejszych ziarn są zaniżone w stosunku do analiz wykonywanych DL. Dla konkretnej wartości wyrazu wolnego w_0 można wyznaczyć hipotetyczne wartości pomiarowe dla obydwu analiz, np. znając rozkład składu ziarnowego otrzymany metodą IPS można odtworzyć prawdopodobną całą analizę dla metody dyfraktometru laserowego DL. Dokładność przeliczeń została opisana w kolejnym rozdziale. Zestawienie wyliczenia wartości współczynników kierunkowego, oraz wyrazów wolnych obliczonych dla całego eksperymentu zawiera tabela 2.

TABELA 2

Współczynniki równania regresji liniowej otrzymane dla różnych materiałów i czasów mielenia (w min)

Diabaz		Baryt		Wapień Czatkowice	
30	$a = 0,439543$ $b = 4,32863$	10	$a = 0,210282$ $b = 3,234797$	50	$a = 0,447051$ $b = 10,87609$
40	$a = 0,7420$ $b = 9,795505$	20	$a = 0,584829$ $b = 11,01643$	60	$a = 0,491037$ $b = 15,55817$
50	$a = 0,628368$ $b = 10,0863$	30	$a = 0,654486$ $b = 13,90737$	70	$a = 0,552869$ $b = 23,36795$
60	$a = 0,725435$ $b = 12,58836$	40	$a = 0,700771$ $b = 22,21765$	80	$a = 0,55196$ $b = 24,96996$
70	$a = 0,533762$ $b = 22,60269$	50	$a = 0,679703$ $b = 26,76638$	90	$a = 0,660865$ $b = 30,43159$
90	$a = 0,703639$ $b = 18,39122$	60	$a = 0,66941$ $b = 29,24382$	110	$a = 0,540804$ $b = 31,84498$
110	$a = 0,734696$ $b = 20,89316$	70	$a = 0,667499$ $b = 32,4836$	130	$a = 0,676405$ $b = 37,72223$
130	$a = 0,714249$ $b = 20,61154$	80	$a = 0,660891$ $b = 33,40185$	150	$a = 0,598446$ $b = 32,76547$
150	$a = 0,712487$ $b = 21,12767$	90	$a = 0,633496$ $b = 37,63949$		
		120	$a = 0,624119$ $b = 40,50022$		

Dolomit		Szkło		Wapień Bełchatów	
30	$a = 0,54537$ $b = 10,88462$	60	$a = 0,459989$ $b = 4,025568$	10	$a = 0,676437$ $b = 8,295791$
40	$a = 0,675126$ $b = 18,79795$	80	$a = 0,559608$ $b = 6,546656$	20	$a = 0,627992$ $b = 24,85992$
50	$a = 0,655692$ $b = 16,54474$	100	$a = 0,623234$ $b = 8,817508$	30	$a = 0,552372$ $b = 36,10638$
60	$a = 0,612859$ $b = 21,10752$	140	$a = 0,560041$ $b = 7,463643$	40	$a = 0,509027$ $b = 36,99175$
70	$a = 0,718267$ $b = 24,62724$	200	$a = 0,700963$ $b = 11,56906$	50	$a = 0,51501$ $b = 40,25498$
80	$a = 0,7105$ $b = 23,6878$			60	$a = 0,550179$ $b = 41,64855$
90	$a = 0,7115$ $b = 21,5622$			70	$a = 0,519237$ $b = 46,24392$
110	$a = 0,696372$ $b = 27,16155$			80	$a = 0,493397$ $b = 49,22577$
130	$a = 0,667501$ $b = 29,21564$			90	$a = 0,500577$ $b = 46,49394$
150	$a = 0,674049$ $b = 26,47626$			130	$a = 0,486327$ $b = 54,65601$

5. Statystyczne opracowanie modelu

Na podstawie analizy współczynników kierunkowych prostych regresji otrzymanych na podstawie wszystkich badanych materiałów określono średnią wartość współczynnika równą około 0,62. Przedział ufności dla tego współczynnika, na poziomie ufności $1-\alpha$, ma postać określoną wzorem

$$a \in \left(\bar{a} - t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}}, \bar{a} + t_{\alpha} \frac{s}{\sqrt{n-1}} \right) \quad (2)$$

gdzie \bar{a} oznacza średnią wartość współczynnika kierunkowego regresji, s jest estymatorem odchylenia standardowego, n — liczbą otrzymanych wyników a t_{α} jest odczytaną wartością kwantyla z rozkładu t -Studenta dla $n-1$ stopni swobody [3].

Otrzymany przedział, na poziomie ufności 0,95 wynosi (0,5612, 0,6762).

W celu określenia zmiennego wyrazu wolnego prostej regresji przyjęto zasadę, że wartość tego współczynnika określa się przy pomocy mediany dla pomiarów metodą IPS i odpowiadającej jej wartości dla pomiarów metodą laserową. Metoda wyboru tego współczynnika wynika z faktu, że prosta regresji powinna przechodzić przez punkt odpowiadający wartościom średnim wyników otrzymanych za pomocą obu metod (tab. 3).

Zastosowanie przyjętego modelu zaprezentowane zostanie na przykładzie diabazu zmielonego w czasach 50 i 110 minut.

TABELA 3

Zestawienie wyników zależności pomiarów pomiędzy metodami

	a	b	r	a^*	b^*	Przedział ufności dla a	$s_r, \%$	φ^2
Diabaz 50	0,6283	10,0863	0,9947	0,65	8,4696	(0,6052, 0,6591)	2,45	0,001125
Diabaz 110	0,7347	20,8932	0,9932	0,65	26,7898	(0,7030, 0,7757)	5,72	0,032905

gdzie: a — empiryczny współczynnik prostej regresji, b — empiryczny wyraz wolny prostej regresji, a^* — teoretyczny współczynnik prostej regresji, b^* — teoretyczny wyraz wolny prostej regresji, r — współczynnik korelacji pomiędzy wynikami otrzymanymi z obu metod, s_r — średnie odchylenie resztkowe pomiędzy wynikami empirycznymi a teoretycznymi, φ^2 — współczynnik zgodności przyjętego modelu.

Wielkości s_r i φ^2 obliczono z następujących wzorów:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y^{i*})^2}{n-2}} \quad (4)$$

$$\phi^2 = \frac{\sum (y_i - y_i^*)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (5)$$

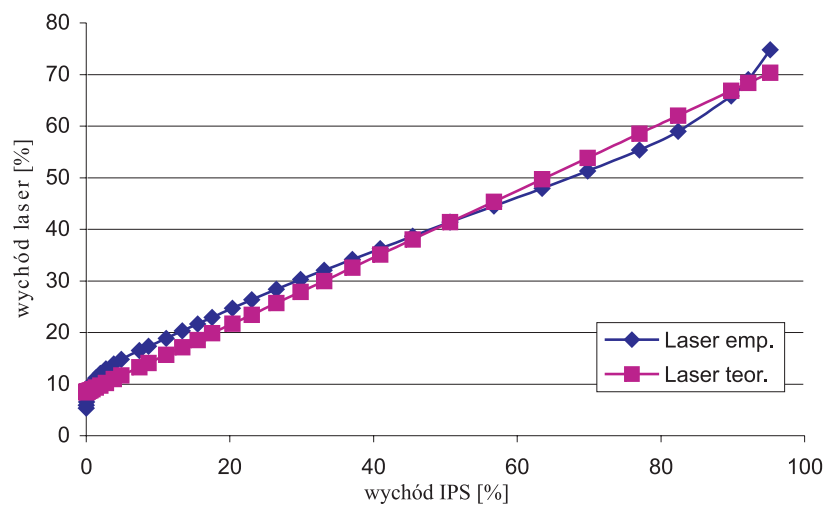
gdzie:

- y_i — wyniki pomiarowe dla metody laserowej,
- y_i^* — wyniki dla metody laserowej otrzymane z przyjętego równania $y_i^* = a \cdot x_i + b$,
- x_i — wyniki otrzymane metodą IPS.

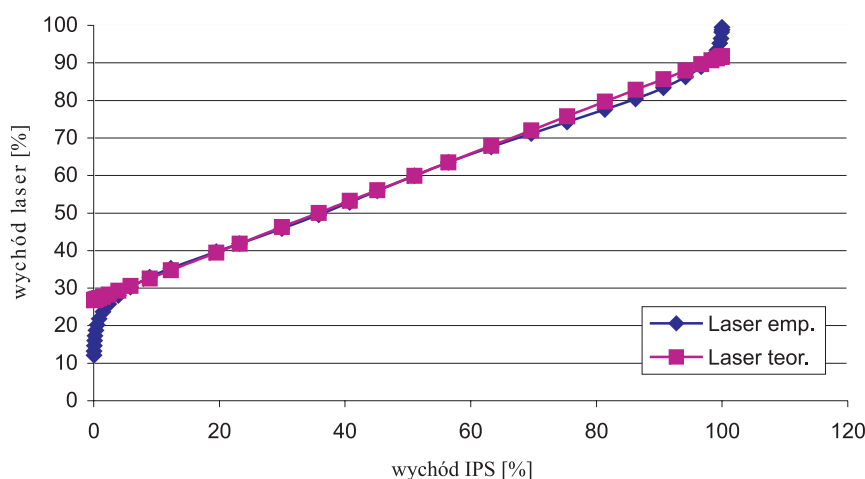
Można zauważyć, że w przypadku diabazu 50 przyjęty współczynnik prostej regresji 0,62 mieści się w przedziale ufności, tak więc zarówno średni błąd resztkowy, jak i współczynnik zgodności są wielkościami niewielkimi, co potwierdza słuszność założonego modelu. Natomiast w przypadku diabazu 110 wartość przyjętego współczynnika znajduje się poza przedziałem ufności. Ma to wpływ na dużo wyższy wskaźnik s_r oraz ϕ^2 . Mimo to średni błąd nie przekracza 6%. Nasuwa się wniosek, że przyjęcie stałego współczynnika regresji w niektórych przypadkach może powodować zbyt duże odchylenie od modelu właściwego. Zasadne byłoby przyjęcie, że współczynnik ten mieści się w konkretnym przedziale. W tym przypadku można założyć, że $a \in (0,6, 0,7)$.

Na rysunkach 2 i 3 zaprezentowano porównanie wykresów zależności wyników empirycznych i wyników otrzymanych z przyjętego, hipotetycznego modelu.

W obu przypadkach, zarówno dla diabazu mielonego w czasie 50 minut, jak i diabazu mielonego w czasie 110 minut stwierdzono dużą zbieżność otrzymanych wykresów. Dla diabazu 110 minut większy błąd resztkowy wynika z niedopasowania na krańcach rozpatrywanego przedziału wartości co jest wynikiem specyfiki i zakresu pomiarowego dla obu metod. Metoda IPS „nie dostrzega” tak drobnych ziaren jak metoda dyfrakcji laserowej.



Rys. 2. Zależność rozkładu otrzymanego metodą laserową od metody IPS — diabaz 50 minut



Rys. 3. Zależność rozkładu otrzymanego metoda laserową od metody IPS — diabaz 110 minut

6. Podsumowanie i wnioski

Na podstawie wyników przedstawionego eksperymentu można stwierdzić, że dla przetestowanych minerałów (o twardości w skali Mohsa 3÷5) można z dużą dokładnością porównywać wyniki pomiarów składów ziarnowych otrzymanych metodą suchą IPS z wynikami otrzymanymi metodą dyfraktometryczną na mokro. Porównanie oraz wzajemne przeliczanie wyników obowiązuje w pokrywającym się zakresie pomiarowym to jest około 2 μm do około 300 μm . Poza tym zakresem wyniki mogą być ekstrapolowane, ale nie muszą spełniać przedstawionych za zależności. Współczynnik kierunkowy regresji na poziomie $\alpha = 0,95$ spełnia hipotezę zerową dla całego eksperymentu. Wyraz wolny prostej regresji, który informuje o ogólnym zakresie wielkości analizowanego materiału może być wyznaczony indywidualnie dla konkretnego pomiaru na podstawie wartości mediany IPS lub dowolnej wartości (np. d_{50}) metody DL. Wyniki stwarzają możliwość szybkiego wzajemnego przeliczania oznaczeń z określoną dokładnością. Prace będą kontynuowane dla materiałów o innej twardości i własnościach fizykochemicznych.

LITERATURA

- [1] Allen T.: Particle Size Measurement. London, Chapman and Hall 1997
- [2] Bernhardt C.: Particle Size Analysis. London, Chapman and Hall 1994
- [3] Greń J.: Modele i zadania statystyki matematycznej. Warszawa, PWN 1970
- [4] Kordek J., Niećweja A.: Wpływ czynników regulacyjnych na wyniki analiz granulometrycznych wykonywanych laserowym miernikiem cząstek. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 13, zeszyt specjalny, Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków 1997, 261–274
- [5] Manual instruction for Laser Particle Sizer, Fritsch 1996
- [6] Meyer-Arendt J.R.: Wstęp do optyki. Warszawa, PWN 1997
- [7] Pluta M.: Mikroskopia optyczna. Warszawa, PWN 1982