

Porównanie metod pomiaru granulacji materiałów ziarnistych

Stanisław KAMIŃSKI, Dorota KAMIŃSKA – Kamika Instruments s.c., Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2012, 66, 5, 406-411

Nieznane właściwości „laserówek”

Metoda pomiaru: **dyfrakcja laserowa** nie mierzy bezpośrednio wymiarów cząstek, tylko kąt ugięcia promienia laserowego od powierzchni cząstek. Na podstawie tego kąta określa się wielkość cząstek, czyli jakiś wymiar. Co wiemy o tym wymiarze? Nic nie wiemy. Nie wiemy, czy to jest wymiar średnicy, długości czy przekątnej cząstki? Czy to jest uśredniony wymiar maksymalny lub minimalny cząstki? A może jest to wymiar zależny od właściwości optycznych przyrządu a nie kształtu cząstek?

Przedstawiany w ofertach różnych przyrządów wykorzystujących dyfrakcję laserową (czyli tzw. laserówek) „zakres wymiarów badanych cząstek”, np. 0,02 μm – 2000 μm należy odróżnić od regulowanego zakresu pomiarowego urządzenia. Oprócz zakresu wymiarów badanych cząstek, istnieje dosyć ograniczony zakres pomiarowy urządzenia, tzn. odległość pomiędzy minimalnym a maksymalnym wymiarem, możliwym do uzyskania podczas jednego ustawienia układów optyczno-elektronicznych. Jest to określenie tzw. dynamiki pomiaru.

Żeby ją wyznaczyć, trzeba poznać parametry przetwornika A/C (analogowo/cyfrowego), który mierzy natężenie strumienia światła na fotoelementach „laserówki”. Na każdym oświetlonym fotoelemente generuje się prąd, który można zamienić na napięcie mierzone przez przetwornik A/C.

Przetwornik A/C jest to układ do pomiaru napięcia, który ma określoną ilość przedziałów pomiarowych/kanałów odpowiadających stopniowemu wzrostowi napięcia. Najniższy przedział powinien odpowiadać oświetleniu fotoelementu przez jedną cząstkę, a najwyższy przedział oświetleniu fotoelementu przez określoną maksymalną ilość cząstek. Większej ilości cząstek przetwornik A/C już nie rozróżnia. Jeśli w pierwszej klasie wymiarowej przetwornika A/C „znajduje się” jedna cząstka, to w ostatniej, najwyższej powinno „być” tych cząstek tyle, ile jest klas przetwornika A/C. Jest to rozdzielczość przetwornika przy pojedynczym pomiarze.

Pomiar pojedynczy maksymalnej cząstki jest bardzo ważny, bo jedna 2 mm cząstka równoważy 2000³, czyli 8 000 000 000 cząstek o wielkości 1 μm . Niemierzenie pojedynczej maksymalnej cząstki podważa sens pomiaru całego zbioru cząstek. Jeśli przyjmujemy wymiar minimalnej cząstki, to należy postawić pytanie, jaki będzie wymiar maksymalny cząstki przy określonym nastawieniu optyki i możliwościach pomiarowych przetwornika A/C. Dla cząstek o różnej wielkości można napisać równanie opisujące i porównujące ich objętość:

$$\frac{\pi}{6} D^3 \times 1 = \frac{\pi}{6} d^3 \times n$$

$$D = d \times \sqrt[3]{n}$$

po uproszczeniach

gdzie:

$\sqrt[3]{n}$ – jest tak zwaną dynamiką pomiaru

d – minimalny wymiar

D – maksymalny wymiar

n – liczba cząstek mniejszych, która musi być równoważną sumaryczną rozdzielczością przetwornika A/C

dla	n = 10 000	D = 21 d
	n = 100 000	D = 46 d \approx 50 d
	n = 1 000 000	D = 100 d

Biorąc pod uwagę średnią sumaryczną rozdzielczość przetwornika A/C, n = 100 000 i przeliczając według wzoru D \approx 50 d dla różnych zakresów pomiarowych urządzenia otrzymamy:

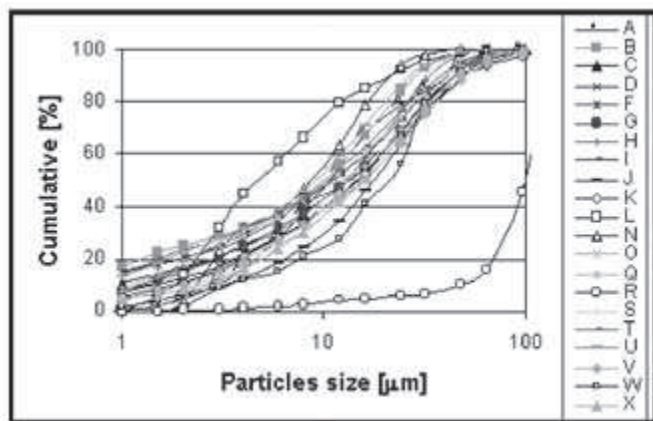
dla minimalnych wymiarów	d = 0,02 μm	D = 1 μm
dla popularnych wymiarów	d = 1 μm	D = 50 μm
dla maksymalnych wymiarów	d = 40 μm	D = 2000 μm

Dla wielokrotnie większej ilości cząstek w zbiorze niż rozdzielczość przetwornika następuje sumowanie i uśrednienie wyników pomiarów. Wówczas istnienie największych pojedynczych cząstek w zbiorze zanika, a zakres pomiarowy urządzenia jeszcze bardziej się zawęża. Dlaczego jest to możliwe? Bo każda cząstka w metodzie dyfrakcji laserowej jest reprezentowana przez sygnał analogowy i dopiero suma sygnałów analogowych jest przekształcana przez przetwornik A/C (analogowo/cyfrowy) w sygnał cyfrowy przekazywany do komputera. Suma sygnałów analogowych to jest najpierw suma natężenia światła na danym fotoelemente, przekształcona na prąd i następnie przekształcona na napięcie, które można pomierzyć przetwornikiem A/C.

Przekształceń dużo – dokładności mało, bo dodatkowo jest to światło odbite od cząstki i gdy cząstka nie jest kulista, to wynik pomiaru nie zawsze pokrywa się z wymiarem rzeczywistym.

Wynik pomiaru zależy jeszcze od własności optycznych cząstki. Teoria Mie, którą czasem próbuje się stosować, nadaje się tylko do cząstek idealnie kulistych i przezroczystych. Gdy cząstka ma powierzchnię matową, kształt nieregularny, to wynik pomiaru jest jeszcze mniej dokładny. Dlatego trudno porównywać pomiar według analizy sitowej z pomiarem wykonanym przy użyciu dyfrakcji laserowej, a takie porównanie powinno być całkiem oczywiste. Wynik pomiaru granulometru laserowego zależy również od liczby cząstek, którą można wyznaczyć z natężenia obrazu laserowego. Dla pojedynczych cząstek obraz dyfrakcyjny jest „zaledwie widzialny” (nie wiadomo od jakiego progu czułości mierzalny?) wg [1]: „Obrazy pochodzące od poszczególnych grup nakładają się na siebie. Wypadkowy obraz (...) będzie miał wygląd rozmytej plamy. Z wielkości poszerzenia maksimum dyfrakcyjnego można wnioskować o rozkładzie rozmiarów cząsteczek, przynajmniej tak długo jak długo odległości pomiędzy nimi są dużo większe od ich rozmiarów”.

O badaniu rozmytej plamy dyfrakcyjnej bardzo mało się mówi i dosyć dowolnie się ją mierzy za pomocą przetworników optyczno-elektronicznych umieszczonych w laserówkach. Jako przykład można podać test [2] opublikowany przez NIST. NIST, to amerykański komitet normalizacyjny. W teście brało udział 21 przyrządów w tym 18 laserówek, które mierzyły ten sam materiał. Jak widać na wykresie (Rys. 1), różne ustawienie właściwości optycznych przyrządów daje szeroki rozrzut takiego samego rozkładu cząstek. Rozrzut wynosi ok. 20% dla 1 μm . W jaki sposób dokładnie i prawidłowo mierzyć **rozmytą plamę dyfrakcyjną** do dzisiejszego dnia nie wiadomo.



Rys. 1. Wynik testu przeprowadzonego przez NIST – rozrzut wyników pomiarów tej samej substancji wykonanych na głównie granulometrach laserowych [2]

Koronnym argumentem w wielu przetargach jest powoływanie się na zgodność z normą ISO nr 13320 [3]. W tej normie jest ogólnie opisany sposób pomiaru metodą dyfrakcji laserowej dla cząstek o specjalnych kształtach i właściwościach. Te kształty i właściwości opisane są osobno. Są to „optycznie jednorodnie” cząstki „izotropowo sferyczne”. Dla cząstek innych niż kuliste norma nie podaje sposobu pomiaru.

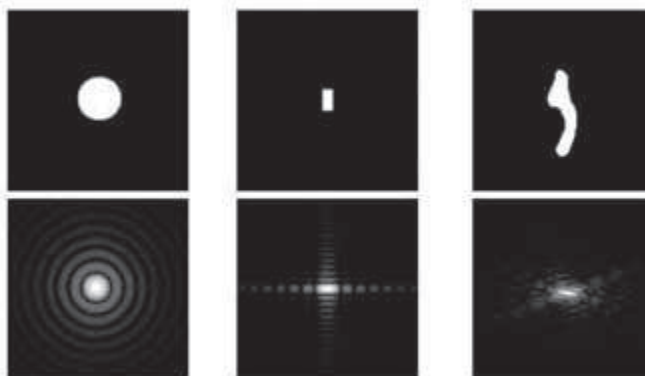
Gdy rzeczywiste cząstki są inne, to wynik pomiaru może być tylko uzyskany przez porównanie z wcześniej zmierzonym podobnym zbiorem, określonym przez inne metody pomiarowe. Do tego potrzeba innych przyrządów i analizatorów, żeby określić wymiary i kształt cząstek przed pomiarem „laserówką”. Jako przykład przedstawiono zdjęcia ze strony 38 opisywanej normy [3]. Rysunek 2 przedstawia trzy różne kształty cząstek i ich obrazy dyfrakcyjne.

Kula – jest jednoznacznie i precyzyjnie określone optycznie i można je dobrze zmierzyć.

Prostopadłościan – jest dobrze mierzalny, jeśli jego osie geometrycznie pokrywają się z osiami układu optycznego. Jeśli prostokąt pochylimy na bok, to obraz dyfrakcji staje się bardziej skomplikowany i nie jest jednoznacznie mierzalny. Można jeszcze taki prostopadłościan pochylić do przodu lub do tyłu, co daje obraz dyfrakcji trudny do przewidzenia, bo obraz zależy jeszcze od ostrości krawędzi prostopadłościanu.

Nieregularna cząstka – przedstawiony obraz dyfrakcji pozwala dowolnie interpretować wymiary cząstki. Na ogół stosuje się interpretację najkorzystniejszą dla użytkownika, ale czy to jest zgodne z rzeczywistymi wymiarami?

ISO 13320:2009(E)



Rys. 2. Cząstki kuliste, prostokątne i nieregularne oraz ich obrazy dyfrakcyjne [3]

„Laserówki” mogą określać tylko jeden wymiar. A „cyfrówki” – urządzenia wykorzystujące najnowsze sposoby optyczno-elektronicznego cyfrowego pomiaru? Za pomocą zarejestrowanego czasu

skanowania, przy znanej prędkości poruszania się cząstki przez określoną przestrzeń pomiarową, można określić drugi wymiar cząstki. W przyrządach wykorzystujących technikę cyfrową do pomiaru pojedynczych cząstek można dostawić w różny sposób skonfigurowane geometrycznie tory pomiarowe i mierzyć cząstki trójwymiarowo.

„Laserówki” a cyfrowe metody pomiarowe

W dobie rozwoju komputerów i elektronicznych (cyfrowych) metod pomiaru, używanie analogowych metod pomiarowych jest anachronizmem. Nawet jeśli się do tego używa lasera. Zresztą diodem laserowym używanym obecnie brakuje dokładnej stabilizacji pracy w czasie i geometrycznej jednorodności natężenia promieniowania. Do pomiarów analogowych jest to wystarczające. Obecnie przy bardzo szybkich elementach elektronicznych można zmierzyć każdą cząstkę oddzielnie, a wielomilionowy zbiór cząstek można zliczyć, pomierzyć i podzielić na frakcje w ciągu kilku minut [5].

Nowoczesne metody pomiarowe nie mają kilku istotnych wad „laserówek”. Skanując każdą cząstkę z osobna można określić jej kształt podczas pomiaru, co umożliwia automatyczne przyjęcie odpowiedniego algorytmu dla obliczenia objętości cząstki. W „laserówkach” identyfikację cząstek, jeśli chodzi o kształt i własności optyczne, należy wykonać przed pomiarem. Jeśli się tego nie zrobi, to dokładność pomiaru łatwa jest do przewidzenia... Chodzi tu o porównanie tego, co widzimy pod mikroskopem lub potrafimy zmierzyć jakąkolwiek klasyczną metodą, np. na sitach z wynikiem uzyskanym przy pomocy „laserówki”. Największym sukcesem „laserówek” jest to, że wielu uwierzyło, że pomiar można wykonać w czasie 20 s. W szczególnych przypadkach jest to możliwe, gdy substancja idealnie nadaje się do takiego pomiaru. W ciągu 20 s nie da się rozkleić wszystkich zlepieńców i konglomeratów, a w szczególności na sucho zmierzyć całej reprezentatywnej próbki. Rzeczywisty pomiar wymaga dużo więcej czasu.

W „cyfrówkach” cała reprezentatywna próbka powinna być zmierzona, i trwa to kilka minut, chociaż mały zbiór cząstek można zmierzyć nawet w 10 s. Dużym problemem pomiarowym „laserówek” są wielomodalne rozkłady, czyli rozkłady „wielogarbne”. Uzyskanie takiego rozkładu na „laserówce” jest wielką sztuką. Na ogół popularne rozkłady dwumodalne wynikają z błędów zanizania pomiarów cząstek i dodawania tła oraz szumów do rozkładu. W tym przypadku, typowy pierwszy „garb” na ogół znajduje się ok. 1 µm i rozciąga się poniżej tego wymiaru.

Szybkie skanowanie przebiegu napięcia w metodach cyfrowych automatycznie wyznacza poziom zera. Ponieważ zawsze jest mierzona jedna cząstka, więc cały zakres przetwornika A/C jest do jej dyspozycji. Może być dokładnie zmierzona bez współudziału wielu innych cząstek i cyfrowo zarejestrowana w pamięci komputera. Mając w pamięci wymiary wszystkich cząstek nie ma problemu z wielomodalnymi wynikami.

Optyczno-elektroniczne przyrządy do pomiaru cząstek wykorzystujące metody cyfrowego pomiaru rejestracji cząstek („cyfrówki”)

W opisaną dalej metodzie pomiarowej, każda pojedyncza cząstka jest mierzona i liczona za pomocą optyczno-elektronicznego układu. Odbywa się to w różny sposób, najczęściej przez pomiar rozproszenia promieniowania; czasem na rozproszenie ma wpływ dyfrakcja. Pomiar dwóch wymiarów cząstki opisany w pracy [6] odbywa się za pomocą 12 przetwornika A/C o częstotliwości próbkowania do 12 MHz. Odpowiadający wielkości cząstki, analogowy impuls elektryczny jest mierzony przez przetwornik A/C i amplituda impulsu odpowiada maksymalnemu wymiarowi cząstki, a szerokość impulsu odpowiada grubości cząstki. Maksymalny zmierzony wymiar cząstki zależy od sposobu poruszania się cząstki w przestrzeni pomiarowej i można tym sterować poprzez odpowiednie urządzenie dozujące.

Wyniki pomiarów pojedynczych impulsów w postaci cyfrowej są bezpośrednio przekazywane do komputera, gdzie są zapisywane na dysku. Na te pomiary nie mają wpływu własności optyczne cząstki, ponieważ dla rozproszenia światła przez doskonale przezroczystą cząstkę, wystarczy inny ciężar właściwy cząstki niż ma powietrze lub woda. Co jest ważne, pomiar odbywa się w równoległej wiązce promieniowania, w określonych wymiarach przestrzeni pomiarowej, którą się dobiera w zależności od wielkości mierzonych obiektów. Do dyspozycji są przestrzenie pomiarowe o przekroju od kilku mm² do 60 000 mm² (powierzchnie w różnych przyrządach) [7].

Właściwe wymiary cząstki uzyskuje się przez analizę jej skanowania. Dla dozowania materiałów ziarnistych w tej metodzie używa się głównie powietrza, ale dla materiałów w postaci zawiesin można używać wody lub roztworów wodnych przy zmienionej konstrukcji urządzenia.

Pomiar w powietrzu dla wszelkich suchych materiałów upraszcza przygotowanie i wykonywanie pomiarów. Taki pomiar można stosować do materiałów sklejących się lub zawilgoconych. Istnieje ścisła zależność pomiędzy maksymalnym wymiarem ziarna a amplitudą impulsu elektrycznego oraz minimalnym wymiarem ziarna, określonym przez szerokość impulsu. Zmierzone i policzone impulsy pozwalają jednoznacznie, dokładnie i powtarzalnie określić zbiór ziarn w jednostkach elektrycznych, to jest w kanałach przetwornika, które można zapisać w pamięci komputera.

Zapisany w pamięci komputera, w postaci rozkładu statystycznego ilości i wielkości zbiór ziarn, po przeliczeniu na rozkład objętościowy, można porównać z rzeczywistymi pomiarami wykonanymi według klasycznych metod pomiarowych. Z każdego porównania można uzyskać charakterystykę kalibracyjną dla optyczno-elektrycznego przyrządu pomiarowego. Kalibracja „cyfrowki” przypisana jest do określonej metody pomiarowej lub kształtu ziarn. Dla tego samego pomiaru można uzyskać wyniki rozkładu uziarnienia według kalibracji: sferycznej, sitowej i na przykład sedymentacyjnej.

Może zaistnieć pytanie: która z tych kalibracji jest najlepsza? Wszystkie są dobre, jeśli się je konsekwentnie stosuje do kontroli procesu przemysłowego. Problem tkwi nie w kalibracjach, ale w jednoznacznym i dokładnym sposobie pomiaru ziarn, co zapewniają „cyfrowki”, czyli urządzenia mierzące kolejno pojedyncze ziarna. Przy tak wykonanych pomiarach, które odpowiadają wymiarom rzeczywistym, można w 100% symulować analizę sitową lub areometryczną. Zwykle całkowity zakres pomiarowy „cyfrowki” podzielony jest na kilka podzakresów ze względu na prostą optymalizację pomiarów. Jeżeli nie ma dużych cząstek, można zawęzić zakres pomiarowy. Do odpowiednich wymiarów cząstek można wybrać właściwy zakres pomiarowy. Dla każdego z tych zakresów przetwornik pracuje z maksymalną rozdzielczością, która wyznacza nowe standardy w pomiarach wielkości cząstek.

Podsumowując

Metoda cyfrowej rejestracji cząstek umożliwia:

1. Przy jednoczesnych wielokierunkowych pomiarach, można uzyskać informację o kształcie każdej cząstki, znacznie przekraczając możliwości płaskiej analizy mikroskopowej.
2. Dla przyrządu mierzącego tylko jednokierunkowo, wykorzystując dodatkowo czas przejścia cząstki przez przestrzeń pomiarową, uzyskuje się dwuwymiarowy obraz cząstki bez dodatkowych urządzeń mikroskopowych.
3. Ze względu na sposób dozowania, można uzyskać obraz morfologiczny badanej substancji, nie tylko ze względu na kształt, ale również uwzględniający ciężar właściwy cząstki.

Literatura

4. Meyer-Arendt J.R.: *Wstęp do optyki*. PWN 1979.
5. Ferraris, C.F, Hackley V.A., Aviles A.I., Buchanan C.E.: *Analysis of the ASTM Round-Robin Test on Particle Size Distribution of Portland Cement: Phase I*. NISTIR 6883, May 2002.

6. Norma ISO 13320-1:2009: *Particle size analysis – Laser diffraction methods*.
7. Jilavenkatesa A., Dapkunas S.J., Lum L.-S. H.: *Particle size characterization*. NIST Special Publication 2001, 960-1.
8. Kamińska S., Kamińska D.: *Porównanie optyczno-elektrycznych metod pomiaru granulacji*. Aparatura Badawcza i dydaktyczna 2007, **XII**, 2-3, 85-93.
9. Kamiński S.: *Dwuwymiarowa analiza uziarnienia popiołów*. Materiały konferencyjne: Popioły z energetyki, Zakopane 19-21 października 2011, 233-245.
10. Kamiński S., Kamińska D.: *Pomiar granulacji surowców w mineralurgii przy użyciu nowoczesnych elektrycznych urządzeń pomiarowych*. Górnictwo i Geoinżynieria 2009, **33/4**, 135-139.

Dr inż. Stanisław KAMIŃSKI, założyciel firmy KAMIKA Instruments (dawniej ZEAP), opracował opatentowaną unikalną metodę pomiarową, która pozwala mierzyć granulację w jednym, dwóch, a nawet trzech wymiarach, twórca wielu systemów pomiarowych pozwalających na szybką kontrolę procesów przemysłowych, przez wiele lat pracownik naukowy Instytutu Lotnictwa, obecnie jako ekspert jest członkiem PKN i CEN. KAMIKA Instruments
info@kamika.pl

Mgr Dorota KAMIŃSKA, absolwentka Uniwersytetu Warszawskiego, od wielu lat zajmuje się pomiarami granulacji przy pomocy analizatorów produkcji KAMIKA.

KAMIKA Instruments, info@kamika.pl

Climate Change, Economy, Law and Society – Interactions in BSR

Zmiany klimatu, gospodarki, prawa i społeczeństwa – Interakcje w regionie Morza Bałtyckiego

Główny organizator

Uniwersytet Szczeciński

Wydział Nauk Ekonomicznych i Zarządzania

Wydział Nauk o Ziemi, Wydział Zarządzania i Ekonomii Usług

Wydział Prawa i Administracji

Wydział Humanistyczny.

Podstawowym celem konferencji jest wymiana doświadczeń osób i instytucji regionu Morza Bałtyckiego zajmujących się zarówno teoretycznymi jak i praktycznymi aspektami związanymi ze zmianami klimatycznymi, gospodarką, istniejącym prawem oraz zagadnieniami społecznymi. Interdyscyplinarna konferencja ma też stanowić platformę przyszłej współpracy instytucji z krajów regionu Morza Bałtyckiego w zakresie międzynarodowych projektów badawczych, szczególnie zmian klimatycznych rozpatrywanych w ujęciu interdyscyplinarnym, jak również być przestrzenią do prowadzenia dialogu na temat wspólnych problemów i pomysłów dotyczących zmian klimatu, ekonomii, finansów, prawa i kwestii społecznych oraz wspieranie powiązań, współpracy i dobrych relacji w regionie. W organizacji tego wydarzenia oprócz Uniwersytetu Szczecińskiego uczestniczą również liczne instytucje o charakterze naukowym, badawczo-rozwojowym oraz praktycznym z Polski i zagranicy. Kontakt: ccelsi2012@wneiz.pl lub tel.: 91 444 1978/ 91 444 2121.

Więcej informacji oraz rejestracja: www.us.szc.pl/ccelsi