

## İNCE TANE BOYU ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Fine Partide Size Analyzing Techniques

Saruhan SAKLARA  
İrfan BAYRAKTARA  
Muammer ÖNER<sup>\*,5</sup>

### ÖZET

Bu yazı, özellikle madencilik sektöründe kullanımı yaygın olan ince tane boyu analiz yöntemlerinin teori ve uygulamalarını kapsamaktadır. Son yıllarda adını sıkça duyuran lazer kırınımı ve X-ışını sedimentasyonu ile birlikte elektriksel direnç (Coulter-Counter), mikroskop, vb. yöntemlerde amaca uygun analiz yönteminin seçilmesi açısından karşılaştırılmıştır. Güvenilirliği en yüksek yöntemin, mikroskop yönteminden sonra elektriksel direnç yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Sözcük:** Tane Boyu Analizi

### ABSTRACT

In this paper, fine particle size analyzing techniques used in the mining industry were explained with their physical foundations. The techniques gaining popularity in recent years such as X-ray sedimentation and laser diffraction were evaluated together with electrical resistivity, microscopy and the like for the purpose of choosing the suitable technique for a particular job. It has been concluded that the most reliable technique is microscopy followed by electrical resistivity (Coulter-Counter).

Keyword: Particle Size Analysis

<sup>n</sup> Maden YükMüh., MTA Genel Müdürlüğü, MAT Dairesi, Ankara

<sup>(.)</sup> Prof.Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Beytepe, Ankara

<sup>(\*\*v)</sup> Doç.Dr., Hacettepe Üniversitesi, Maden Müh. Bölümü, Beytepe, Ankara

## 1. GİRİŞ

Tane boyu analizi, cevher hazırlamanın her adımında kullanılan bir yöntemdir. Özellikle serbestleşmenin saptanmasında, kırma, öğütme, sınıflandırma ve susuzlandırma gibi birim işlemlerin tasarımında, performans analizinde veya prosesin kontrol ve anlaşılmasında başvurulan ana araçlardan biridir. Bir cevher için; boyut küçültmeden sınıflandırmaya, flotasyon veya yerçekimi gibi zenginleştirme devrelerinden tikner alt akımına, hatta elde edilen nihai ürünün niteliklerinin belirlenmesine kadar her aşamada tane boyu analizi yapmak zorunludur.

Tane boyu analizleri genellikle 38 mikrona kadar olan iri boylarda standart laboratuvar elekleri kullanılarak yapılmaktadır. Bunun nedeni yöntemin çok basit ve az masraflı oluşu, ayrıca malzemenin fraksiyonlarına rahatlıkla ayrılabilmesidir. Tane boyu analizinde esas problem standart laboratuvar elekleri ile inilemeyecek boyutların analizinin, mevcut yöntemlerden hangisi ile yapılacağıdır. Varolan yöntemler kendi içerisinde tekrarlanabilir sonuçlar vermesine rağmen, birbirleri arasında farklılıklar olmaktadır. Ayrıca, farklı yöntemlerin kullandığı fiziksel temelden kaynaklanan avantaj ve dezavantajlar da bulunmaktadır. Bu nedenlerden ötürü bu çalışmada ince boyut dağılımlarının analizinde kullanımı yaygın olan ana yöntemlerin değerlendirilmesi yapılarak konunun tartışmaya açılması amaçlanmıştır.

## 2. İNCE TANE BOYU ANALİZİNDE KULLANILAN YÖNTEMLER

Tane boyu analizi cevher hazırlamanın yamsıra kimya, gübre, çimento, astronomi, meteoroloji, farmakoloji vb. alanlarda da kullanılmaktadır. Örneğin, hücre ve moleküllerin veya bunların bir araya getirdikleri toprakların da boyut analizleri yapılmaktadır. Bu kapsamda, ince boyutlu taneler için 400'ün üzerinde analiz yöntemi belirtilmiştir (Barth ve Flippen,1995). Ancak, cevher hazırlama mühendisliğinin ilgilendiği en alt tane boyu birkaç um'la sınırlanabilir. Bu alanda kullanımı en yaygın olan yöntemler; sedimentasyon ve elütrasyon teknikleri,

mikroelek, mikroskop, elektriksel direnç ve ışın saçılımı olarak sınıflandırılabilir.

### 2.1. Sedimentasyon Yöntemleri

Sedimentasyon yöntemleri genel olarak katı tanelerin sıvı veya gaz bir ortam içerisinde yerçekimi kuvvetinin etkisiyle çökelmeleri esasına dayanır. Akışkan bir ortam içerisinde bulunan hafif veya küçük boyutlu taneler, kendilerinden daha iri veya daha ağır olan tanelere göre daha yavaş çöker. Dolayısıyla, tanelerin akışkan ortam içerisindeki çökme hızları bunların irilikleri hakkında bilgi verir.

Sedimentasyon yöntemlerinde, çökme hızı ve tane çapını ilişkilendiren Stokes eşitliği kullanılarak, tanelerin çökme hızlarından tane boyu hesap edilir (Eşitlik 1).

$$v = \frac{1}{18} \cdot \frac{V_t \cdot g}{\mu} \cdot (\rho_s - \rho_f) \cdot d^2$$

d)

Burada;

D : Tane çapı, m

$V_t$  : Çökme hızı, m/s

$\mu$  : Vizkozite, kg.m/s<sup>2</sup>

$\rho_s$  : Tanenin yoğunluğu, kg/m<sup>3</sup>

g : Yerçekimi ivmesi, m/s<sup>2</sup>

dir.

Ancak, bu eşitlik küresel taneler ve serbest çökelmenin oluşabileceği ideal koşullar için geçerlidir. Laminar akış koşulu için belli bir tane boyu aralığında (1-60 um) kullanılabilir. Bu eşitlikte, çökelen taneye etki eden 2 ana kuvvet vardır; bunlar yerçekimi ve direnç kuvvetleridir. Oysa pratikte taneler küresel değildir. Ayrıca, yerçekimi ile direnç kuvvetlerinin haricinde tane üzerine etki edebilecek diğer kuvvetler de söz konusu olabilir (Taneler arası itme-çekme kuvvetleri-Van der Waals-, Brownian hareketi vb.). Dolayısıyla, Stokes eşitliğinden bulunan çap tanenin yaklaşık çapıdır. Buna Stokes Çapı veya Çökme Çapı da denir.

Sedimentasyon yöntemleri içerisinde kullanımı en yaygın olanları dekantasyon, Andreasen pipet,

fotosedimentasyon ve x-ışını sedimentasyonu olarak sınıflandırılabilir.

### 2.1.1. Dekantasyon

İnce boyutlu tanelerin analizinde kullanılan en basit ve en eski yöntemlerden biridir. Ölçekli bir kap içerisindeki süspansiyondan belli zaman aralıklarında sifonlama yapılarak farklı tane boyu fraksiyonlarının elde edilmesine dayanır.

Ayrımın yapılacağı tane boylarına ve sifonlama derinliğine karar verildikten sonra, Stokes eşitliği kullanılarak, bu boyutlar için çökme hızları hesaplanır. Mesafe ve hız bilindiği için çökme zamanı hesap edilebilir. En iri tane boyu için, belirlenen çökme zamanının sonunda çökme mesafesinin bittiği noktadan sifonlama yapılır. Bu şekilde, bu boyut ve daha iri olan kısmın çökme kabından dışarı alınması sağlanır. Aynı işleme daha ince boylar için de devam edilerek numune boyut gruplarına ayrılır.

Yöntem, ince tane boyları için çok uzun çökme zamanları gerektirir. Ayrıca, doğru sonuç alabilmek için deneylerin en az 5 tekrarlı yapılması önerilmektedir (Wills, 1985). Günümüzde, hassas çalışmalarda başvurulan bir yöntem olmamakla birlikte, ucuz ve basit bir yöntem oluşu, yaygın olarak kullanımını sağlamıştır.

### 2.1.2. Andreasen Pipet

Andreasen pipet, özel ölçülü, yarım litrelik silindirik bir cam kaptır. Üst kısmında bulunan 10 ml'lik hazneye, süspansiyonun alt kısmından numune çekebilecek şekilde tasarlanmıştır. Deneylerde, %3-5 katı içeren süspansiyon, belli zaman aralıklarında hazneye çekilerek Andreasen pipetten dışarı alınır ve numunenin boyutlandırılması Stokes eşitliği ile yapılır.

Yöntem, beher dekantasyonu ile aynı çalışma prensibine sahiptir. Fakat Andreasen pipetin tasarımı, deneylerin daha kontrollü ve basit şekilde yapılmasını sağlar. Kendi sınıfı içindeki yöntemlerle karşılaştırıldığında, düşük maliyeti Andreasen Pipet yönteminin en büyük avantajı olarak görülmektedir.

### 2.1.3. Fotosedimentasyon

Yöntem, numune süspansiyonunun belli bir kesitinde, zamanla çökelen tanelerin neden olduğu derişim değişiminin, kesitten geçirilen ışık ile ölçülmesine dayanır. Çökme kabından geçen ışık, karşı tarafta bulunan bir fotosele ulaşır ve buna bağlı bir galvonometre yardımıyla elektrik akımı (foto-akım) olarak ölçülür. Böylece, zamana bağlı olarak, süspansiyonun ölçüm zonunda oluşan derişim azalmaları, elektrik akımındaki değişime dönüştürülmüş olur. Çökme yükseklikleri ve buna karşılık gelen çökme zamanları, süspansiyon derişimi vb. parametreler bilindiği için Lambert-Beer yasası ve Stokes eşitliği kullanılarak tane boyu dağılımı belirlenir.

Işığın süspansiyondan geçtiği ölçüm zonunda, çökmenin başladığı ilk anlarda, aşağı çöken tanelerin yerleri, yukardan gelenlerle doldurulduğu için derişim değişmeyecektir. Fakat, süspansiyonda bulunan en iri taneler ( $d_{max}$ ) ölçüm zonunun yüzeyinin altına geçtikten sonra, geçen ışık veya ölçülen elektrik miktarı artacaktır. Çünkü sürekli olarak  $d_{max}$  boyutundan daha ince taneler çökecektir. Böylece, süspansiyondaki en iri tanenin belirli bir derinlikten çökmesi sağlandıktan yani boyut dağılımındaki en iri boy bulunduktan sonra, herhangi bir t anında, katı derişimi değişimine neden olan tane boyları ( $d_{st}$ ) veya fraksiyon sınırları Stokes eşitliği kullanılarak hesaplanır.

Fraksiyon ağırlıklarının bulunmasında Lambert-Beer yasasından faydalanılır. Buna göre herhangi bir t anında ölçülen ışık azalmasının miktarı (Eşitlik 2), bu anda ölçüm zonunda bulunan ve  $d_{st}$  çapından daha ince tanelerin yüzey alanı ile orantılıdır (Eşitlik 3).

$$D = \log(I/I_0) \quad (2)$$

Burada;

D : Işık azalması (optik yoğunluk),  
I<sub>0</sub> : Safsıvı varken elde edilen akım şiddeti,  
I : Herhangi bir t anında elde edilen akım şiddeti  
dir.

Çizelge 1. Fotosedimantometre Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi (Ailen, 1992).

Zaman (dak.)	Çökme Yük. (cm)	Tane Boyu (um)	Ort.Tane Boyu (um)	Optik Yoğ. (D)	AD	% Alan	Küm. % (-)	ADx dort	% Ağır.	Küm. % (-)
1	18	50	45,8	0,495	0,020	4,0	100	9,15	10,6	100
2	18	41,5	35,5	0,475	0,068	13,7	96,0	24,11	28,0	89,4
4	18	29,4	25,1	0,407	0,086	17,4	82,2	21,59	25,0	61,4
8	18	20,8	17,8	0,321	0,081	16,4	64,8	14,38	16,7	36,4
16	18	14,7	13,2	0,240	0,046	9,3	48,5	6,05	7,0	19,7
20	14	11,6	10,3	0,194	0,042	8,5	39,2	4,31	5,0	12,7
24	10	8,9	7,7	0,152	0,040	8,1	30,7	3,06	3,5	7,7
28	6	6,4	4,9	0,112	0,052	10,5	22,6	2,56	3,0	4,2
32	2	3,45	1,7	0,06	0,060	12,1	12,1	1,04	1,2	1,2
Toplam			-	-	0,495	100	-	86,23	100	-

$$D = -K-k-C-L- \ln i^2 \quad (3)$$

rf = 0

Burada;

K: Işık azalma katsayısı,

k: Şekil faktörü,

L : Işığın süspansiyon içinde aldığı mesafe, cm

C : Süspansiyon derişimi, g/cm<sup>3</sup>

d : tane boyu, cm

n : Tane sayısı,

nd<sup>2</sup>: t anındaki ve d<sub>st</sub> çapından küçük olan tanelerin, ışığın süspansiyon içindeki ilerleme

doğrultusuna dik olan kesit alanı, crn<sup>2</sup> dir.

Dolayısıyla, At zaman aralığı için elde edilen AD değişimi, o fraksiyonun alanı ile doğrudan orantılıdır. Süspansiyon derişimi (C), kap genişliği (L) gibi parametrelerin çarpımı belirli bir sistem için sabit olduğundan (Kc), daha genel bir ifade ile Eşitlik 3 aşağıdaki gibi yazılabilir (Eşitlik 3.1, AA: Fraksiyon kesit alanı).

$$AD = -K -AA \quad (3.1)$$

Fotosedimantometre ile deney süresince (zamana bağlı olarak) optik yoğunluktaki değişim ölçülür. Farklı çökme yüksekliklerinden okumalar yapılır. Çökmenin başlatıldığı an ile okumaların

yapıldığı yükseklik ve zaman bilindiği için bu yüksekliklerde çökecek tanelerin Stokes çapı bilinir. Örneğin -A+B um fraksiyonu için A boyuna karşılık gelen D değeri 15 cm'den okunuyorsa, B boyunun D değerinin okunabilmesi için aynı derinliğe çökmesi gerekmez. B boyu ince olduğundan, daha az bir derinlikten daha kısa bir zamanda çöker. Sonuçta, deney süresince süspansiyon yüzeyinden gittikçe daha düşük derinliklerden okuma yapılarak analiz tamamlanır. Bu sayede analizin, daha kısa sürede bitmesi sağlanır.

Bu durum Andreasen pipet veya beher dekantasyonu yapılırken her seferinde yüzeye daha yakın bir noktadan sifonlama yapılarak, analiz süresinin kısaltılmasına benzetilebilir.

Pratikte bu teknikler için böyle birşey mümkün olmasa da, analiz kabından numune alınmadığı ve okumanın çok kısa sürede yapılmasından dolayı, fotosedimantasyonda mümkün olmaktadır. Örneğin, süspansiyon yüzeyinin 2 cm altına kadar optik yoğunluk (D) okuması yapılabilmektedir.

Belirlenen fraksiyonlar için elde edilen AD değerleri kullanılarak yüzeye bağlı tane boyu dağılımı hesaplanır. Fraksiyon kesit alanı, fraksiyonun ortalama tane boyu ile çarpılırsa (AD x dort), o fraksiyonun ortalama hacmi bulunur. Numunedeki tanelerin yoğunluklarının eşit olduğu düşünülerek, ağırlığa bağlı tane boyu dağılımı da elde edilir (Çizelge 1).

Analizin çok düşük bir katı derişiminde yapılması gereklidir (hacimce %0,5-1 katı). Ayrıca, analiz süresince süspansiyona dışarıdan bir müdahale yapılamaz. Böylece tam bir "serbest çökme" sağlanır. Zaman ve okuma derinliği ayarı, bir model kullanılarak bilgisayar kontrolünde gerçekleşir (Caron vd., 1996). Sıcaklık değişimi, vizkoziteyi etkilediği için analiz sırasında sıcaklık sabit bir değerde tutulur. Fakat, daha iyi sonuçların alınabilmesi için, elde edilen verilere bir model yardımıyla şekil düzeltmesi yapılması gerekmektedir (Hostomsky vd., 1996).

#### 2.1.4. X-Işını Sedimentasyonu

Yöntem, fotosedimentasyonla benzer çalışma prensibine sahiptir (Şekil 1). Fraksiyonların boyutlandırılması yine Stokes eşitliği ile yapılır. Fakat, Lambert-Beer yasasının bu sistem için tanımı farklıdır. Buna göre  $(I/I_0)$  oranı geçirgenlik,  $-\log(I/I_0)$  ise absorpsiyon olarak tanımlanır. Bu durumda, teörinin X-ışını sedimentometre için kullanım şekli aşığıdaki Eşitlik 4'teki gibidir:

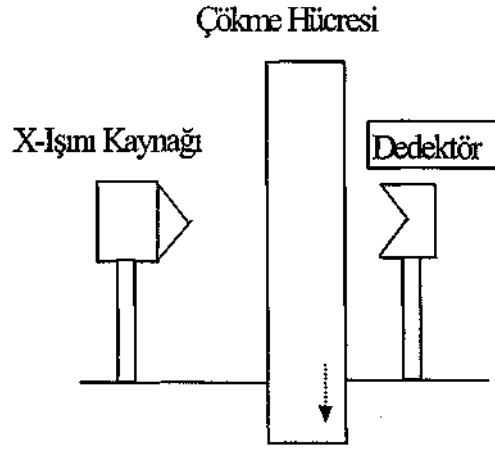
$$T = (I/I_0) = \exp[-(a_s \langle l \rangle_s + a_k \langle l \rangle_k) L_1 - a_h L_2] \quad (4)$$

Burada:

$(I/I_0)$  : Geçirgenlik (T),  
 $a_s, a_k, a_h$ : Sırasıyla; sıvının, katının ve hücre duvarının x-ışını absorpsiyon sabitleri,  
 $\langle l \rangle_s$  : Sıvının ağırlık oranı,  
 $\langle l \rangle_k$  : Katının ağırlık oranı,  
 $L_1$  : Hücresinin iç genişliği, cm  
 $L_2$  : Toplam hücre duvarı kalınlığı, cm  
 dır.

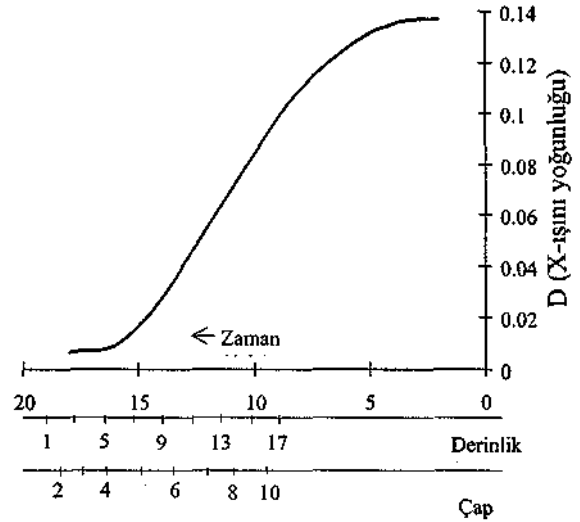
Katı ve sıvı ağırlık oranları toplamı 1 olduğu düşünülürse  $(\langle l \rangle_s + \langle l \rangle_k = 1)$  Eşitlik 4'te  $\langle l \rangle_s$  yerine  $1 - \langle l \rangle_k$  konulabilir. Ayrıca belirli bir sistem için  $a_s, a_k, a_h, L_1$  ve  $L_2$  gibi parametreler sabit olduğundan, bunların çarpımları da sabit olacaktır (S). Dolayısıyla Eşitlik 4, aşığıdaki Eşitlik 4.1 şeklinde yazılabilir:

$$T = I/I_0 = \exp(-S \langle l \rangle_k) \quad \text{veya} \quad D = \ln(T) = \ln(I/I_0) = -S \langle l \rangle_k \quad (4.1)$$



Şekil 1. X-ışını sedimentometresi

Burada optik yoğunluk (D), X ışını yoğunluğu olarak tanımlanır. Sonuçta, X-ışını sedimentasyonunda, X-ışınının geçirgenliği (T) veya ışın yoğunluğu (D), süspansiyondaki katıların yüzey alanı yerine, doğrudan ağırlıklarının bir fonksiyonu olmaktadır. Analiz süresince D değişimi ölçülür (Şekil 2). İstenen boyut aralıkları için belli zaman aralıklarındaki AD değerleri bulunarak tane boyu dağılımı hesaplanır (Çizelge 2).



Şekil 2. X-ışını sedimentometre analiz sonucu

Çökmenin başlatıldığı an, X-ışını ile hücresinin en alt kısmında belli bir çökme yüksekliğinde

Çizelge 2. X-Işını Sedimentometre Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi (Ailen, 1992).

Zaman (dak.)	Okuma Yüksekliği (cm)	Tane Boyu (Mm)	D	AD	% Ağırlık	Küm.% (-)
2	17,1	20	0,137	0	0,0	100,0
2,8	17,1	17,5	0,137	0,002	1,5	100,0
4	17,1	14,6	0,135	0,007	5,1	98,5
5,6	17,1	12,3	0,128	0,019	13,9	93,4
8	17,1	10	0,109	0,025	18,2	79,6
10	14,0	8,4	0,084	0,0285	20,8	61,3
12	11,0	6,8	0,0555	0,0281	20,5	40,5
14	8,1	5,3	0,0274	0,0182	13,3	20,0
16	5,1	3,9	0,0092	0,0026	1,9	6,7
18	2,0	2,3	0,0066	0,0066	4,8.	4,8
				0,137	100,0	

okuma yapılır. Geçirgenliğin (D) değiştiği nokta, süspansiyondaki en iri boyutun ölçüm zonundan geçtiği anlamına gelir. Süspansiyon yüzeyinden gittikçe azalan derinliklerde okumalar (taramalar) yapılarak, analiz kısa sürede tamamlanır (-15 dak).

En çok bilinen X-ışını sedimentometresi, Micromeritics firmasının ürettiği Sedigraph serisidir (Sedigraph-3000, 5000 vb.).

Cihazın analiz aralığı 300-0,2 um olarak belirtilmekle birlikte bu durum Stokes yasasının sınırladığı alanı aşmaktadır. Micromeritics mühendisleri (Webb ve Orr, 1997), bu durumu Reynolds sayısının maksimum bir değerde tutulması ile açıklamaktadır ( $Re < 0,3$ ).

Bu yöntemde, teoremin dışında, analizde ışık yerine X-ışını kullanılması getirdiği diğer bir farklılık, analiz hücresi taramasının daha hızlı ve net bir şekilde yapılabilmesidir. Bu ise daha yüksek çözünürlük anlamına gelmektedir.

Suda çözünebilir veya suyla ıslanmayan (hidrofob) taneler, bu yöntemde sorun oluşturmaktadır. Kil gibi özgül yüzey alanı çok yüksek olan malzemelerde de çökme problemi olduğundan, elde edilen sonuçlar yanıltıcı olabilmektedir (Rawle, (a)). Ayrıca organik malzemeler için absorblama özelliklerinden dolayı uygun bir yöntem değildir.

## 2.2. Elütrasyon Yöntemleri

Elütrasyon, akışkan bir ortam içerisindeki (su veya hava) tanelerin, akışkanın hızına karşı çökmeleri sağlanarak boyutlandırılmasıdır. Böyle bir akışkan ortamda, iri taneler yüksek, ince taneler daha düşük akışkan hızlarında çökebilir. Bu düşünce ile elütratörlerde genellikle yüksek akışkan hızından düşük akışkan hızına doğru dizayn edilen kolonlar kullanılır. Böylece, alt sınırı 5 ile 10 um arasında değişen fraksiyonlar elde edilebilmektedir. Fraksiyonların sınırları Stokes Eşitliği yardımıyla hesaplanır.

Elütrasyon tekniklerinin ana dezavantajı olarak, akışkanın kolon içindeki hızının sabit olmaması gösterilmektedir. Hız, kolonun kenarlarında minimum, ortasında maksimum olacak şekilde parabolik bir profil verir. Elütrasyon hızı olarak bu maksimum hız esas alınmasına rağmen tanelerin kolon içindeki konumları ayırım boyunca buna her an uygun olmayabilir. Elütratörlerin tasarımlarından da kaynaklanan laminar akış koşulundan sapmalar, hassas analizlerin yapılmasını zorlaştırmaktadır. Ancak, bazı elütratörlerde santrifüj kuvvetinden de faydalanılarak ayırım etkinliği artırılmıştır. Özellikle Avustralya'da yaygın olarak kullanılmakta olan çok siklonlu boyutlandırıcı (Cyclosizer) bu tip elütratörlere örnek olarak verilebilir.

### 2.2.1. Çok Siklonlu Boyutlandinci

Aygıt, genel olarak birbirine seri olarak bağlı ve ters yerleştirilmiş 5 adet hidrosiklondan oluşur. Pompa sistemi, termometre ve akışölçer gibi donanımların yardımıyla ekipmana beslenen numune, siklonlarda 5 farklı fraksiyona ayrılır. Sistem, siklonların kesme boylan 44, 33, 23, 15 ve 11 um olacak şekilde imal edilmiştir. Kesme boyundaki bu düşüş, akış doğrultusundaki her siklonda besleme giriş çapı ve dalma borusu (vortex) çapındaki azalmadan kaynaklanır. Başka bir deyişle, merkezkaç kuvvetinin şiddeti artırılarak daha ince tanelerin bu kuvvetten etkilenmeleri sağlanır.

Siklonların kesme boylanları, kuvars ( $2,65 \text{ g/cm}^3$ ) için standart koşullarda (yoğunluk, sıcaklık, akış hızı ve zaman) elde edilen değerlerdir. Farklı yoğunluktaki mineraller ve deney koşulları için aşağıdaki Eşitlik 5 kullanılarak yeni kesme boylan hesaplanır.

$$d_e = d_s \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4 \quad (5)$$

Burada

$d_e$  : Efektif kesme boyu,

$d_s$  : Her siklon için standart kesme boyu,

$f_1$  : Yoğunluk düzeltme faktörü,

$f_2$  : Sıcaklık düzeltme faktörü,

$f_3$  : Akış hızı düzeltme faktörü,

$f_4$  : Zaman düzeltme faktörü

dür.

Eşitlikteki düzeltme faktörleri, kuvars için belirlenen standart koşullar ve Stokes eşitliği kullanılarak elde edilmektedir (Warman Ltd., 1976).

Elütrasyon teknikleri için olumsuz görüşler olmakla beraber (Ailen, 1992), çok siklonlu boyutlandinci ile diğer tekniklerle rekabet edebilecek hassasiyette analiz yapılabileceği de belirtilmektedir (Napier-Munn vd., 1996).

Sedimentasyon ve elütrasyon tekniklerinde analiz hassasiyetini etkileyen faktörlerden biri, her ikisinin de, numunedeki tanelerin hepsinin aynı yoğunlukta olduğu kabulünü yapmalarıdır.

Aslında diğer tekniklerde de genellikle aynı kabul yapılmakla birlikte, yoğunluğun sedimentasyon ve elütrasyon üzerindeki etkisi daha fazladır. Örneğin, numunenin serbestleşme derecesine göre taneler arasındaki yoğunluk farkının önemli bir seviyeye çıkması söz konusu olabilir. Dolayısıyla bu yöntemler kullanılırken numunedeki minerallerin yoğunluk farklarının dikkate alınması gerekmektedir.

### 2.3. Mikroskop Yöntemleri

Tanelerin doğrudan gözlenip, ölçümlerinin yapıldığı tek yöntem olmasından dolayı genellikle referans yöntem olarak kabul edilir. Yöntem, tanelerin referans daireler (graticules) veya ölçekler yardımıyla boyutlandırılarak, mikroskopta tane sayımına dayanır. Bazı uygulamalarda mikroskop görüntüsü fotoğraflanarak da sayım yapılmaktadır.

Mikroskop görüntüsü iki boyutludur ve tane şekli doğal olarak küresellikten sapma göstermektedir. Sayım işleminde bu nedenlerden kaynaklanabilecek problemlerin giderilmesi ve standart koşulların sağlanabilmesi için farklı geometrik anlamı olan tane çapları tanımlanmıştır (Feret çapı, Martin çapı vb.). Bu çaplardan birisi seçilerek tane sayımı yapılır. Mikroskopta taranacak alan sayısı ve bunlarda sayılan tane adeti üzerine kesin bir sayı belirtilmemekle beraber iyi bir analiz için en az 100 farklı alanın, bir bakışta en az 6 sayım yapacak şekilde taranması önerilmektedir (Ailen, 1992). Bununla birlikte, yoğunluğu 2,5 olan ve 10 um'lik tanelerden oluşan 1 gr'lık numunede 760 milyon adet tane sayılmıştır. En iyi operatörün günde en fazla 2000 tane sayabileceği düşünülse bile hiçbir zaman doğru örnekleme yapılamayacağı da belirtilmektedir (Rawle (b)).

Tane boyu dağılımının hesaplanmasında, tane hacminin ağırlığı ile orantılı olduğu kabulü yapılmaktadır. Başka bir deyişle numunedeki tüm tanelerin yoğunlukları eşit kabul edilir. Aşağıdaki Eşitlik 6 veya aynı eşitliğin istatistiksel olarak daha gelişmiş biçimleri kullanılarak, sayım sonuçları ağırlıkça yüzde cinsinden kümülatif değerlere dönüştürülür.

$$dW = x^3 - dN \quad (6)$$

Burada;

x : Tane boyu, um

W: Tane boyu grubunun ağırlığı, gr

N : Sayılan tane miktarı

dır.

Yukardaki eşitlik, bir fraksiyon veya boyut için uygulanırsa, " $nd^3p/(\sum nd^3)p$ " (p=yoğunluk) hesabı her fraksiyon için % ağırlığı verir. Bu yöntem ağırlık dağılımı denilmekle birlikte aynı analiz, sayısal dağılım kullanılarak da yapılabilir. Fakat, genellikle kullanılan yöntem ağırlık dağılımıdır. Çizelge 3'te görüldüğü gibi sayı ve ağırlık dağılımı birbirinden çok farklıdır.

Çizelge 3. Mikroskop Sayım Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Tane Boyu (d, um)	Sayılan Tane Adeti (n)	Hacim (nd <sup>3</sup> )	% (Ağır.)	% (Sayı)
40	2	128.000	23,0	0,1
20	10	80.000	14,3	0,5
10	100	100.000	17,9	4,7
5	2000	250.000	44,8	94,7
Toplam	2112	558.000	100,0	100,0

Mikroskopla tane boyu analizi, uzun zaman içinde dikkatin dağılmamasını gerektirir. Dolayısıyla zaman alıcı ve yorucudur. Operatörün yeteneği bu yöntemde diğerlerine göre daha fazla önemlidir. Ayrıca, tanelerin üst üste gelmelerini önleyecek şekilde homojenleştirilmiş numunenin mikroskop lameli üzerine yerleştirilmesi de yöntemin zorluklarından biridir.

SEM (scanning electron microscopy) veya TEM (transmission electron microscopy) gibi ileri teknolojik imkanları kullanan mikroskoplarla 0,001 um'ye kadar analiz yapılabilir. Fakat, bu tekniklerle (SEM ve TEM) yapılan analizlerin numune hazırlığı, çok daha ayrıntılı ve oldukça uzun kimyasal bir işlem dizisi gerektirmektedir.

Mikroskop yönteminin en gelişmiş şekli, görüntü analiz edicilerdir. Bunlar, fotoğraf veya

doğrudan mikroskop görüntüsünün bir kamera ile taranması ve bu şekilde taneler ile ilgili her türlü bilginin elektronik olarak değerlendirilmesi şeklinde çalışırlar. Taranan bölge 650.000 adet küçük resim parçalarına bölünerek, oldukça detaylı ve hassas analiz yapabilmektedir. Bu ekipmanların dezavantajı olarak teferruatlı bir bilgisayar donanımına sahip olmaları ve pahalı oluşları gösterilmektedir.

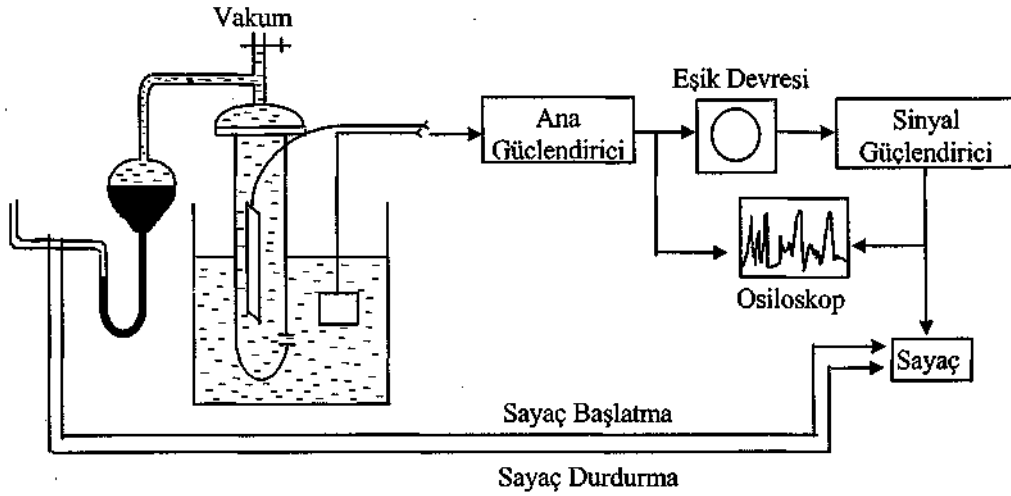
#### 2.4. Mikroelek

Elek açıklığı mikron mertebesine kadar inebilen mikroeleklerin üretimi ile elek analizi 5 um gibi ince boyutlara kadar yapılabilmektedir. Ancak, yöntem pratikte nadiren kullanılmaktadır. Buna neden olarak, Chatterjee (1998) insanların yeni gelişmelere karşı isteksiz olmalarını göstermektedir.

Mikroeleklerle analiz genellikle 1 veya 5 gr numune kullanılarak yaş eleme ile yapılır. Burada karşılaşılan ana problem, suyun yüzey geriliminden dolayı eleğin küçük deliklerinin kapanması ve elemeye karşı büyük bir direncin oluşmasıdır. Bunun önüne geçebilmek için ultrasonik veya elektromanyetik titreşimciler, basınç farkı oluşturan pompa sistemleri veya bunların kombinasyonlarını içeren yaş eleme düzenekleri geliştirilmiştir (Hidaka ve Miwa, 1979). Daha etkili ve daha pratik bir yöntem Finch ve Leroux (1982) tarafından önerilmiştir. Bu yöntemde eleme, ultrasonik bir banyonun içinde el ile yapılır. Ultrasoniğin kuvvetine giden elek altı malzeme bir behere alınarak, aynı işleme daha ince bir mikroelek ile devam edilir. Az miktardaki numunenin (1 ile 5 gr arası) bu şekilde bir elekten geçirilmesi sadece birkaç dakika almaktadır. Böylece 30-40 gr'lık bir numune 10 um'ye kadar fraksiyonlarına seksen dakikada ayrılabilir. Bu yöntemin başarılı uygulamalarına örnek olarak Ersayın (1986) veya Gülsoy (1995)'un çalışmaları verilebilir.

Elek analizinin dayandığı tek fiziksel parametre tanenin boyutudur. Başka bir deyişle analiz, yoğunluktan bağımsızdır. Bu durum yöntemin en büyük avantajıdır. Özellikle yoğunluk farkı yüksek mineraller içeren numuneler için mikroelek cazip görünmektedir. Diğer önemli bir nokta, yöntemin çok basit ve kolay anlaşılır





Şekil 3. Coulter-Counter çalışma şeması

olmasıdır. Böylece, elde edilen sonuçlar daha kolay yorumlanabilmektedir.

Referans numunelerle veya coulter-counter gibi güvenilir tekniklerle çok iyi uyumlar elde edilmesine rağmen (Daeschner, 1968), bugün mikroelektrikler ince dağılımların analizi için diğer yöntemlere göre daha az tercih edilmektedirler.

Bunun bir nedeni, mikroelektriklerin çok nazik olmalarından dolayı operatörlerin yöntemde sıcak bakmamaları, ayrıca ışın saçımını ve elektriksel direnç gibi yöntemler ile analizlerin daha pratik ve hızlı olarak gerçekleştirilebilmesidir.

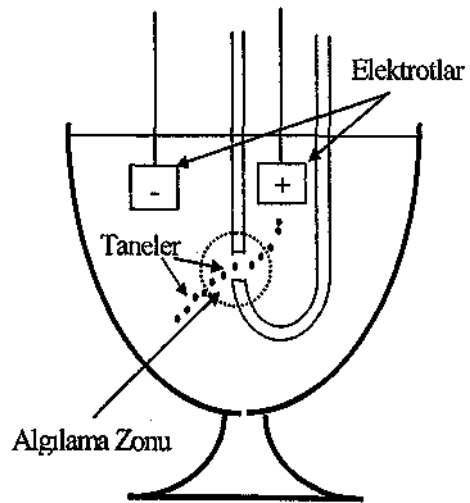
## 2.5. Elektriksel Direnç

Genellikle "Coulter-Counter" olarak isimlendirilen bu yöntem, tanelerin elektrik akımına karşı gösterdikleri direnç ile bunların hacimleri arasındaki ilişkiyi faydalanılarak yapılan tane boyu analizidir. Yöntemi ilk geliştiren Coulter firması olduğu için daha çok bu adla anılan teknik, "Elzone" veya "Multisizer" gibi ticari isimlere de sahiptir.

Klasik bir coulter-counter cihazının çalışma prensibi Şekil 3 ve 4'te gösterilmiştir. Bir elektrolit içindeki numune (10-20 mg), alt kısmında dairesel bir açıklık bulunduran cam tüpün içine vakumlanır (Şekil 3). Bu açıklığın çapı, analizi yapılacak numuneye göre pratikte

30  $\mu\text{m}$ 'den 800  $\mu\text{m}$ 'e kadar değişebilir. Elektrotlar arasına uygulanan potansiyel farkı ile elektrik akımı oluşturulur. Taneler açıklıktan geçerken, bu elektrik akımına karşı hacimleri ile orantılı olarak direnç gösterirler. Şekil 3'te bu durum ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

Aygıt ölçümden önce belli bir tane hacmine karşılık gelen direnç farkını verecek akım değerine ayarlanır. Buna eşik (threshold) ayarı denir. Bu şekilde sadece istenen direnç farklılığını veren bir boyut ve daha irilerin sayımı sağlanır.

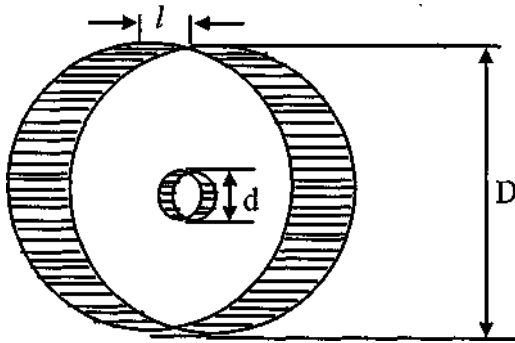


Şekil 4. Tanelerin ölçüm zonunda algılanması

Civa kolonunun hareketi ile belli hacimdeki süspansiyon tüp içine çekilir. Başka bir deyişle numune süspansiyonundan cam tüp içine çok küçük hacimli (genellikle 0,5 ml) yeni bir numune alınır. Bu sırada civa kolonu elektronik sayıcının başlama probunu harekete geçirir. Her bir tanenin tüpe girişiyle ölçülen direnç farklılıkları voltaj sinyaline dönüştürülür ve güçlendiriciden (amplifier) geçirilerek eşik devresine ulaştırılır. Sadece eşik ayarına ulaşan veya geçen sinyaller sayılır. Bu işlem, civa kolonu elektronik sayıcının durma probuna ulaşana kadar devam eder.

Bu sırada elde edilen sinyaller bir osiloskoba beslenerek ekran üzerinde de görüntülenir. Tane boyu analizi, farklı tane hacimlerine karşılık gelen akım değerleri için sürdürülerek tamamlanır.

İlk ölçümde, en yüksek direnç farkını verecek akım değerine ayarlanarak öncelikle iri tanelerin sayımı sağlanır. İkinci ölçümde daha ince bir boyu ölçebilmek için akım düşürülerek daha düşük bir direnç farkında sayım yapılır. Fakat, tüpe çekilen her numunede aynı tanelerin bulunmasından dolayı önceki ölçümde sayılan iri taneler tekrar sayılmış olur. Çünkü iri taneler, daha ince taneler için ayarlanan daha düşük direnç farklarını rahatlıkla geçebilirler. Dolayısıyla, analiz boyunca cihazın sayacından kümülatif elektüstü değerleri okunur. Cihazın tasarımından kalibrasyonuna kadar yöntemin dayandığı temel yasa Eşitlik 7'de verilmiştir. Temel fizik yasalarından biri olan bu ilişki Şekil 5'te verilen sisteme uygulanmıştır.



Şekil 5. Tüp açıklığı ve tanenin boyutları

$$R = p \cdot l f \quad (7)$$

Burada;

R (ohm); uzunluğu  $l$  (m), kesiti  $A$  (m<sup>2</sup>) olan ve  $p$  öz direncine (ohm.m) sahip cismin direncidir.

Açıklığın tane olmadığı andaki elektrolitle doldurulan kısmının direnci ( $R_0$ ) ve tanenin direnci ( $R$ ), Eşitlik 7 ile bellidir. Tanenin açıklık içinde bulunduğu andaki toplam direnç, elektrolit ile tanenin paralel bağlı olması durumuna karşılık gelir ( $R$ ). Dolayısıyla, tanenin geçmesi ile oluşan direnç farkı  $\Delta R = R - R_0$  olacaktır. Silindire eşdeğer hacimli küre için boyut parametrelerinin ayarlanması ve bazı elektriksel kabuller ile aşağıdaki Eşitlik 8 elde edilir.

$$\Delta R = \frac{4 \cdot d^3}{1.5 \cdot \pi \cdot D^4} \cdot \rho_0 \cdot \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \quad (8)$$

Uygulamada  $\rho_0/p$  oranının ihmal edilebileceği bulunmuştur. Sonuç olarak aygıtın ölçtüğü direnç farkı Eşitlik 8'e göre belli bir elektrolit ve tüp açıklığı için doğrudan tane hacmi ile orantılı olur.

Yöntemin başlıca tartışılan yönleri hatalı geçiş ve son nokta belirlemesidir. Teoride tanelerin idealde tüp açıklığından teker teker geçtikleri varsayılır. Fakat pratikte taneler, ikili, üçlü veya bir küme şeklinde üst üste gelerek açıklıktan geçebilirler ve hatalı okumalar yapılabilir. Bunu önlemek için analiz sonunda elde edilen ham veriler olasılık eşitlikleri ile düzeltilir. Bu amaçla geliştirilen eşitlikler içinde Coulter Ltd. (1984)'in önerdiği, muhtemel hatalı geçiş oranının %10 olma ihtimali için kullanılan eşitlik genel kabul görmüştür (Ailen, 1992). Diğer tartışma konusu olan "son nokta" kavramı, yöntemin en alt ölçüm boyunun sıcaklık değişimleri ve elektronik gürültü ile sınırlı olmasını ifade eder. Toplam hacmi oluşturan tüm taneler bu yöntemle sayılamaz. Pratik alt boy 1  $\mu$ m'dir. En alt boyun altındaki tane sayısı ya da miktarı, çeşitli extrapolasyon teknikleri kullanılarak bulunabilmektedir. Bu tekniklerdeki ana düşünce, sayılamayan miktarın 100'den çıkarılmasına dayanır.

Sepiyolit gibi gözenekli mineraller haricinde hemen hemen her türlü malzemeyle güvenilir sonuçlar alınabilmektedir. Yöntemin en önemli avantajı, bulunan çapın "eşdeğer hacim çapı" olmasıdır. Tane şeklinin ölçüm üzerindeki etkisi kaldırılmıştır. Çünkü boyut ifadesi geometrik ve fiziksel olarak kuvvetli bir temele oturtulmuştur. Ayrıca, diğer tekniklerde elde edilemeyen yüksek çözünürlüğün sağlanması bir diğer önemli avantajdır (Hildebrand ve Row, 1995). Saniyede 10.000 sayım yapılabilir. Bu gibi nedenlerden ötürü Coulter-Counter mühendisleri bu yöntemin rakibi olan lazer tekniğinden daha üstün olduğunu ileri sürmektedirler (Berg, 1992).

## 2.6. Lazer Işını Saçımını

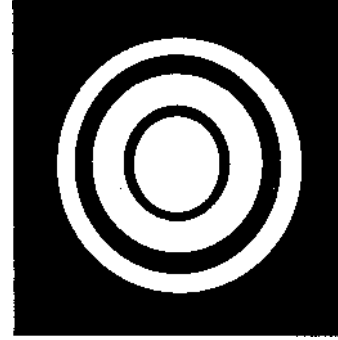
Işın saçımını ifadesi; lazer ışını saçımını, x-ışını saçımını, nötron saçımını, velosimetre, turbidimetre, foton korelasyon spektroskopisi vb. birbirinden farklı birçok teknik için kullanılan genel bir ifadedir. Bunlar çoğunlukla 1  $\mu$ m'un altında analiz yapan "sub-mikron" taneciklere uygun tekniklerdir. Bu teknikler arasında cevher hazırlama mühendisliğini ilgilendiren teknik, "düşük açılı lazer ışını saçımını" (Low Angle Laser Light scattering-LALLS) veya daha genel adıyla "lazer kırınımı" yöntemidir.

### 2.6.1. Teori

Genel olarak lazer kırınımı cihazlarında, ışığın temel özelliklerinden faydalanılır. Işık bir cisimle veya bir ortamla karşılaştığı zaman saçımına uğrar. Işık saçımını başlıca 4 farklı fiziksel olay içerir. Bunlar; yansıma, kırılma, soğurum ve kırınım.

Işık, yoğunluğu farklı bir ortamla karşılaşırsa normalle bir açı yaparak yansır ve ortam geçerse kırılır. Bir miktar ışın ise taneler tarafından soğurulur. Kırılma, soğurumdan farklı bir fiziksel olay olmakla birlikte, vektörel çözümler ile kırılma indisi, "gerçek" ve "soğurulan" kırılma indisi şeklinde kısımlarına ayrılabilir. Bu teknikte de, kırılma indisinin tanelerce soğurulan kısmı hesaplanarak, soğurum bir ölçüde dikkate alınır ve daha ayrıntılı sonuçlar elde edilir.

Işık, kendi dalga boyu ile karşılaştırılabilecek bir engelle karşılaşırsa, yansıma ve kırılmanın dışında ayrıca "kırınım"a uğrar ve o cismin kendine özgü kırınım deseni oluşur. Kırınım deseni, ışığın cisimle belli bir açıda saçımından meydana gelir. Bu desenin şekli, kırınım açısı, cismin geometrik yapısı (şekli, iriliği, yüzey pürüzlülüğü), opak veya saydamlığı (kırılma indisi) vb. değişkenlere bağlıdır. Şekil 6.a'da küresel bir tanenin klasik kırınım deseni görülmektedir.



Şekil 6-a. Küresel bir tanenin kırınım deseni

Belli bir açıda (8) kırınımına uğrayan ışık, belli uzaklıktaki bir düzlemin üzerinde, farklı açılar ve şiddetlerde bir dağılım verir (Şekil 6.a). Bu görüntü, aynı zamanda ışının küresel bir taneden kırınımı ile belli bir alandaki ışık dağılımı olarak da tanımlanabilir. Işık şiddeti dağılımının maksimum olduğu noktalar Şekil 5.a'daki aydınlık kısımlara, minimum olduğu noktalar ise karanlık kısımlara karşılık gelir. Işık şiddetinin ilk sıfır olduğu açı ise karakteristik "ilk minimum" kavramını tanımlar. İlk minimumun belirlediği dairesel alan, bu desenin oluşumuna neden olan küresel tanenin boyutu ve kırınım açısı ile matematiksel olarak ilişkilidir. Şekil 6.b'deki kırınım deseninin oluşturulabilmesi için ışınları toplayan ve bir noktaya odaklayabilen yakınsak merceklerin kullanılması gerekir. Böyle bir optik düzeneği, ilk olarak Fraunhofer 1800'lü yılların başında kırınım deseninin matematiksel çözümünü için önermiştir. Günümüzde bu şekilde oluşturulan kırınım, genellikle (optik) fizikte Fraunhofer kırınımı olarak adlandırılmaktadır. Deneysel düzeneğine ise "Fourier Optik" denir.

Laser kırınımı yönteminde kullanılan başlıca iki optik model mevcuttur. Bu modeller, küre şeklindeki, tek bir taneden elde edilen kırınım deseni için geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi Fraunhofer modelidir (Eşitlik 9).

$$I(\theta) = \frac{I_0}{k^2 a^2} \cdot \alpha^4 \left[ \frac{J_1(\alpha \sin(\theta))}{\alpha \sin(\theta)} \right]^2 \quad (9)$$

$$S_1 = S_2 = \alpha^4 \left[ \frac{J_1(\alpha \sin(\theta))}{\alpha \sin(\theta)} \right]^2$$

Burada;

- 1(0) : 9 açısında tane tarafından kırınıma uğrayan toplam ışın şiddeti,  
 I<sub>0</sub> : Gelen ışının şiddeti,  
 a : Dedektör ile tane arasındaki mesafe, mm,  
 a : Birimsiz boyut parametresi (a=7tx/Å),  
 x : Tane boyu (um), X: Dalga boyu (nm),  
 k : Dalgaboyu katsayısı (k=27t/Å),  
 S<sub>1</sub> ve S<sub>2</sub>: Sırasıyla saçman ışının dikey ve paralel bileşenleri,  
 J<sub>1</sub> : Birinci derece Bessel fonksiyonudur.

Saçınım açısı (θ) ve gelen ışının şiddeti (I<sub>0</sub>) biliniyorsa, bu model yardımıyla çapı x olan bir küre için 9 açısındaki toplam saçınım şiddeti bulunabilir. Aslında 1(θ), toplam ışın şiddeti olarak belirtilmekle birlikte, aynı zamanda kırınım deseninin belirlediği toplam alanı da ifade ettiği için, bu eşitliğin integrali alınırsa bu

durumda desenin belirlediği alanın veya desenin oluşumuna neden olan kürenin göreceli hacmi bulunmuş olur

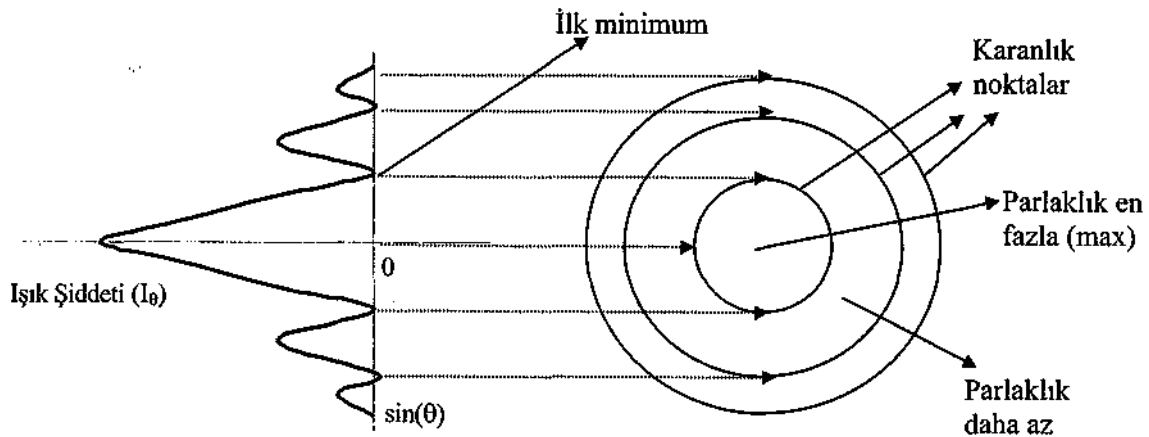
Bu modele göre, ışık şiddetinin ilk sıfır olduğu nokta (ilk minimum), sin(θ)=1,22λ/x değerinde oluşur. Kullanışlı ve diğer modellere göre daha basit olmasının yansıması, Fraunhofer modelinin bazı kısıtlamaları aşağıda sıralanmaktadır. Rawle, (Rawle, 2000;Rawle (b)).

Modelin kullanılabilmesi, saçınım açısının oluşumunda, ışığın tane ile ileri yönde saçımına uğraması koşulunu gerektirir. Yani, yana ve geriye doğru saçılan ışığın analizi bu modelle yapılamamaktadır.

Taneler opaktır ve ışığı geçirmezler' ve tüm tane boylan ışığı aynı verimde saçarlar

Işığın dalga boyundan geniş olan taneler için geçerlidir, He-Ne lazeri için bu boy 3 um'dir.

Bu nedenlerden ötürü, modelin kullanımını en fazla 8-10°'ye kadar olan saçınım açıları ile kısıtlamıştır. İri taneler küçük saçınım açılarında, ince taneler ise büyük saçınım açılarındaki ışığı saçtıklarından, Fraunhofer modeli ancak belli bir tane inceliğine kadar kullanılabilir. En alt boyun sınırı için 3 um belirtilmekle birlikte, bu boyutun 25 um'ye kadar çıkabileceği de belirtilmektedir (ISO 13320, 1999). Teori 19. yüzyılın başında geliştirilmiş olmasına karşın, bu



Şekil 6-b Kırınım deseninin şiddet-açı değişimi

teknikle tane boyu dağılım cihazlarının üretimi 20. yüzyılın sonlarına doğru gerçekleşmiştir.

(Hildebrand ve Row, 1995). Bu ilk üretilen cihazlarda ancak belli bir açıya kadar ölçüm yapılabildiğinden, yöntem "düşük açılı lazer ışını saçımını" ismi verilmiştir (LALLS).

Kullanılan diğer optik model, Fraunhofer modelinden daha gelişmiş olan Mie modelidir. Işık saçımını daha önce bahsedilen dört olayın (kırılma, yansımaya, vd.) sonucudur ve Mie modelinin bunların kırınımına olan etkisini ortaya koyma gücü daha yüksektir. Bu model, kırılma, yüzey alanı, vb. parametreleri içerir ve matematiksel olarak çok daha kompleksdir. 1980'li yıllara kadar bu parametrelerin bilgisayarla çözümü uzun zaman alması nedeniyle ilk cihazlarda sadece Fraunhofer modeli kullanılmıştır. Ancak, 80'li yıllardan sonra bilgisayarlardaki hız problemi aşıldığından, Mie modeli de lazer kırınım cihazlarında kullanıma girmiştir. Mie modeli ışın saçımına uğradığı her doğrultu (ileri, geri ve yan saçım) için kullanılabilen ve 150°'ye kadar olan saçım açılarında da etkili sonuç verebilmektedir. Mie modelinin kullanımını sağlayan dedektör ve bilgisayar teknolojisindeki gelişme sonucunda, bu teknik günümüzde "düşük açılı lazer ışını saçımını" yerine daha çok lazer ışını saçımını veya lazer kırınımı olarak isimlendirilmektedir. Tek bir küresel tane için Mie modelinin genel şekli Eşitlik 10'daki gibidir.

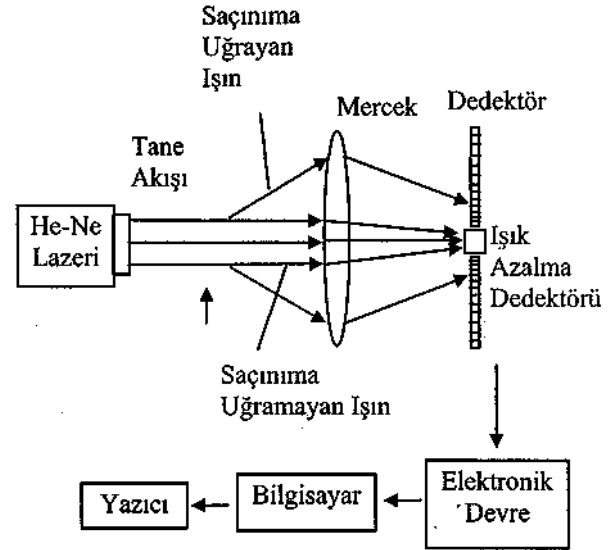
$$I(\theta) = \frac{I_0}{2k^2a^2} \left\{ \left[ S_1(\theta) \right]^2 + \left[ S_2(\theta) \right]^2 \right\} \quad (10)$$

$S_1(\theta)$  ve  $S_2(\theta)$  : Işık şiddetinin, saçım açısı  $\theta$ 'ya göre sırasıyla dik ve paralel bileşenlerini belirten kompleks fonksiyonlardır. Bu fonksiyonlar boyut parametresi  $a$  ile doğrudan ilişkilidir.

Mie modelinin kullanımı, tanelerin kırılma indisinin bilinmesini gerektirir. Bu bilgiler hemen her mineral için cihazın bilgisayarında yüklüdür. Lazer kırınım cihazlarında, her iki modelle de analiz yapabilme olanağı vardır.

Lazer kırınımı tekniğinde, tane boyu dağılımının belirlenmesinde kabul edilen ana düşünce; belli

bir boyut aralığındaki tanelerin toplam kırınım deseninin, bunların herbirinin kırınım deseninin birer birer toplamına eşit olmasına dayanır. Eğer bir tane için ölçülen toplam ışık şiddeti ( $I_e$ ), kırınım deseninin belirlediği alanı tanımlıyorsa,  $n$  adet tane için elde edilecek toplam şiddet, toplam alanı tanımlayacaktır. Dolayısıyla, Eşitlik 8 veya 9'un integrali  $n$  adet tane için bunların toplam (göreceli) hacmini verir.

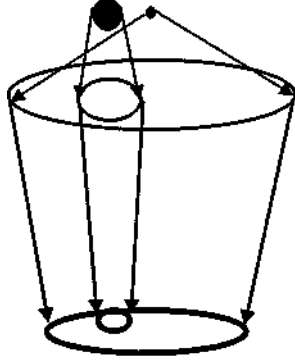


Şekil 7. Lazer kırınım cihazı şeması

## 2.6.2. Uygulama

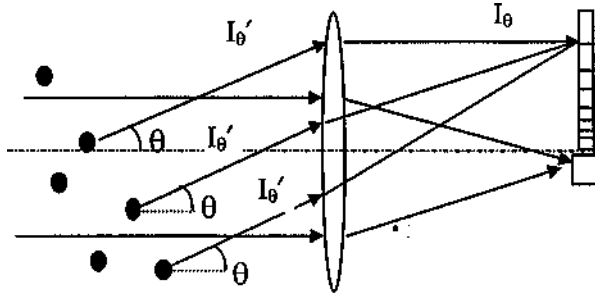
Tipik bir lazer kırınım aygıtının optik şeması Şekil 7'de verilmiştir. Bu aygıtlarda, duraylılığı nedeniyle He-Ne lazeri ( $\lambda=0.633 \mu\text{m}$ ) kullanılır. Numune bir vakum kaynağı yardımıyla lazer ışını içinden geçirilir. Işın içinden geçen taneler, boyutları ile ters orantılı açılarda ışığı saçarlar, tri taneler küçük açılarda, ince taneler büyük açılarda ışını saçımına uğratırlar (Şekil 8). Saçılan ışınlar yakınsak bir mercek üzerinde toplanır ve dedektör üzerine odaklanır. Dedektörden elde edilen bütün veriler elektrik sinyaline dönüştürülür ve bilgisayara veri olarak gönderilir. Saçımına uğramayan ışın ise, aynı merceğin merkezi odaklama özelliğinden dolayı dedektörün ortasında bulunan ışık azalma dedektörünün (obscuration dedector) üzerine odaklanır.

Böylece, bir anlık bir ölçüm zamanında, m boyutlu tanelerden elde edilen tüm ışınlar dedektör tarafından algılanmış olur. Başka bir deyişle, m boyutlu tanelerin "0" saçınım açısındaki toplam kırınım deseni verisi (I<sub>0</sub>) elde edilir (Şekil 9).



Şekil 8. Tane iriliğinin saçınım açısına etkisi

Bu işlem, analiz süresi içinde yüzlerce defa tekrar edilerek, m boyutlu taneler için en doğru le verisinin elde edilmesi sağlanır.

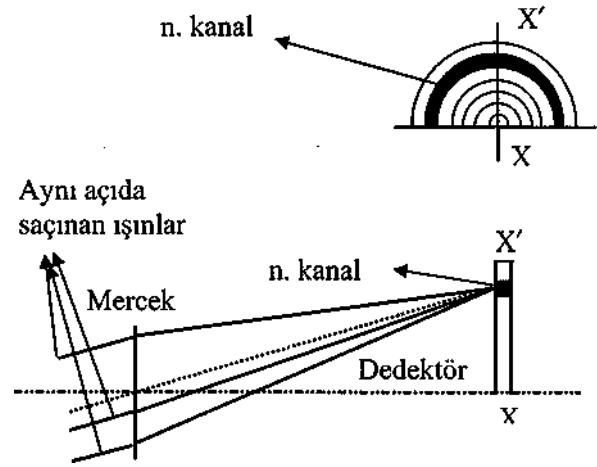


Şekil 9. Klasik Fourier optik düzeneği

Bir tanecikten saçınan ışın, merceğe ulaşmadan başka bir tane veya taneler ile karşılaşır tekrar saçınıma uğrayabilir. Sonuçta, tane boyu dağılımında hataya sebep olan bu olaya çoklu saçınım denir. Lazer kırınım cihazlarında karşılaşılan bu sorunun aşılabilmesi için, deney sırasında hacimsel numune derişiminin minimum bir değerde tutulması gerekir. Obskürasyon dedektörü ile Lambert-Beer yasası kullanılarak (Eşitlik 2,3) numunenin hacimsel derişimi deney süresince sürekli kontrol edilir. Bu yöntemle çoklu saçınımın önüne geçilemeye de

(Nascimento vd.,1997), belli bir oranda tutulması sağlanmaktadır (Rawle, 2000).

Kullanılan dedektörlerin genel yapısı Şekil 10'daki gibi iç içe geçmiş yarı dairesel kanallar şeklindedir. Bu kanalların üzerine düşen ışınların, hangi katı açılarda (koninin tepe açısı-steradyan) geleceği, ölçüm yapılmadan önce bilgisayar hafızasında yüklüdür. Yani her kanalın hangi açı aralığında algılama yaptığı önceden bilinir. Merceğin odaklama mesafesi bilindiğinden, trigonometrik hesaplama ile dedektörlerin konumu ayarlanarak bu durum sağlanır (Kaye ve Havlik, 1973). Ayrıca, bu kanallarda hangi tane boyu aralığına ait ışınların algılanacağı da önceden bilinmektedir. Sonuç olarak her bir kanal, önceden bilinen saçınım açısı ve tane boyu aralıkları için algılama yapmaktadır. Şekil 10'da gösterilen dedektör yapısı günümüzde üretilen modern cihazlarda artık kullanılmamakla birlikte, algılama geometrisi aynıdır (Rawle, 2000).

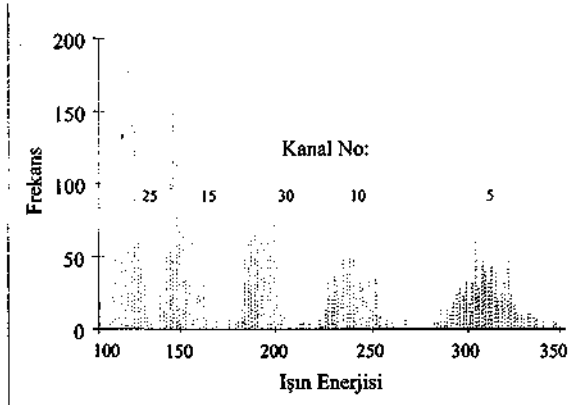


Şekil 10. Dedektör geometrisi ve algılama

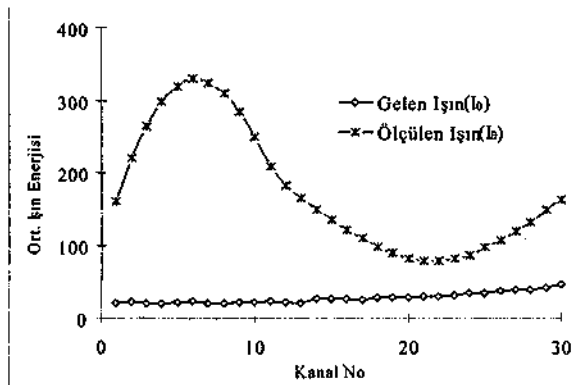
Toplam kanal sayısı, analiz sonucunda elde edilecek tane boyu fraksiyonlarının sayısını belirler. Örneğin, dedektör 30 kanaldan oluşuyorsa, 30 boyut fraksiyonu için analiz yapılmış olur. Bu şekilde tane boyu dağılım eğrisi elde edildikten sonra, bu fraksiyonların sayısı, ("eğri" bilindiği için) matematiksel çözümleme ile artırılabilir.

Analiz sırasında, lazer ışınının ölçüm zonundan farklı tane boyu fraksiyonları aynı anda geçerler.

Doğal olarak bu fraksiyonların içinde bulunan taneler de aynı anda ışını saçarlar. Merceklerin belirtilen özelliği sayesinde, her bir fraksiyonda bulunan boyutlar için elde edilen toplam ışın şiddetleri ( $I_e$ 'lar), ilgili dedektör kanalına odaklanarak algılanmış olur. Böylece, dedektör üzerindeki her kanal bir anda, her fraksiyona ait  $I_e$  verilerini algılamış olur. Bu olaya "tarama" (sweep) denir. Lazer kınım cihazlarında bir tarama 2 ms ( $2 \times 10^{-3}$  sn) gibi çok kısa bir zaman aralığında gerçekleşir. Aslında bir tarama numunenin toplam kınım deseni için alınan bir numunedir. Bir analizde genel olarak 2000'in üzerin'de tarama yapılır (Malvern, 1995) ve bu süre 4-5 saniye kadardır. Yani alınan numune sayısı arttırılarak daha güvenilir bir analiz yapılması sağlanır.



Şekil 11. Beş kanal için elde edilen ışın şiddetleri ( $I_e$ ) (Boxman vd., 1991)



Şekil 12. Ortalama ışın şiddeti ( $I_e$ ) ve gelen ışının ( $I_0$ ) kanal sayısı  $j^$  değişimi (Boxman vd., 1991)

Şekil 11'de 1000 adet taramada elde edilen ışık şiddetlerinin 5 farklı kanal için dağılımı verilmiştir. Herhangi bir kanal için elde edilen ışık şiddetleri sabit olmayıp, Gauss dağılımı gösterirler. Bu durum tanelerin küresel olmamaları, elektronik kısımların mükemmel çalışmaması vb. nedenlerden kaynaklanır (Boxman vd., 1991). Sonuç olarak, bu değerlerin her kanal için ortalaması alınarak Şekil 12'de verilen ortalama enerji değerleri bulunur. Böylece tane boyu dağılımının hesaplanması için gerekli bilgiler elde edilmiş olur. Bilgisayarda boyut dağılımının hesaplanması ile birlikte tam bir analiz süresi cihazdan cihaza 20-60 saniye arasında değişir. Dedektör teknolojisinin gelişimi ve Mie modelinin kullanımı ile  $0,01-150^\circ$  arasındaki saçınım açılarında tane boyu analizi yapılabilmektedir. Bu da bir deneyle geniş bir boyut dağılımının analizi anlamına gelmektedir.

### 2.6.3. Tane Boyu Dağılımının Belirlenmesi

Elde edilen verilerin, tane boyu dağılımına dönüştürülmesinde izlenen genel yol "Philips-Twomey" dönüşümü olarak adlandırılır (Chow ve Tien, 1976). Bu dönüşümün daha kolay gösterilebilmesi için Eşitlik 8 ve 9, aşağıdaki Eşitlik 10 gibi gösterilebilir. Burada K, bu eşitliklerde yer alan sabitlerin çarpımı,  $S(0, a)$  ise Fraunhofer veya Mie modellerinin boyut parametresi a'ya bağlı bileşenleridir. Eğer, birim hacimdeki tane sayısı  $f(\rho)$  (sayı yoğunluğu) ise, Eşitlik 10'un a'ya ( $\rho = \rho_0/A$ ) göre integrali,  $\rho_0 \rho_0^2$  fraksiyonunun hacmini verecektir (Eşitlik 11).

$$I(\theta) = K \cdot S(p, a) \quad (10)$$

$$I(\theta) = \int_0^{\infty} K \cdot S(p, a) \cdot f(a) \cdot da \quad (11)$$

Ölçüm sırasında yapılabilecek hatalar da göz önüne alınırsa, Eşitlik 11'in matris gösterimi aşağıdaki gibidir:

$$[L] = [A][f] + [G] \quad (12)$$

Burada;

L : Ölçülen ışın şiddeti (ortalama değer),

A : Saçınım matrisi (Çözüm matrisi),  
 F : Tane boyu dağılımı (otı ve  $a_2$  boyut aralığındaki n adet tanenin göreceli hacmi),  
 e : Her bir ölçümde yapılabilecek hata dır.

Uygulamada ise, daha pratik olması için sonuçlar aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$[f]=[L][A]^{-1}+[e] \quad (13)$$

Yukardaki dönüştürme mantığı ile verilerin çözümü yapılarak, hacime dayalı tane boyu dağılımı hesaplanır. Aslında tane boyu dağılımının hesaplanması bu teknikte bir problemdir ve bunun çözümü uzun yıllar tartışılmıştır (Koo ve Hirleman, 1992). Elde edilen eşitlikler oldukça karmaşık olup, birbirinden farklı sonuçlar verebilmektedir. Ayrıca, Fraunhofer ve Mie modelleri için üretilen çözümler de kendi içinde farklıdır (Caroon ve Bortman, 1979; Dave, 1971).

Lazer kırınım aygıtı üreticileri, bu problemin çözümünde kendi geliştirdikleri algoritmaları kullanırlar. Başka bir deyişle, bu aygıtlarda standart bir çözüm yolu kullanılmamaktadır (ISO 13320, 1999). Sonuçta da doğal olarak aynı numune için cihazdan cihaza değişen boyut dağılımı verilerinin elde edilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca, bu algoritmalarda tanelerin küresel ve yüzey pürüzlülüğünün olmadığı varsayılmaktadır. Bu nedenle, sonuçlara "şekil düzeltme" algoritması kullanım seçeneği verilmektedir.

Lazer kırınımı tekniği son yıllarda oldukça yaygınlaşmıştır. Bunun başlıca nedenleri olarak ; yaş veya kuru analiz yapabilme, analiz süresinin kısalığı, operatöre bağımlı , olmaması, tekrarlanabilirlik, kullanım basitliği, hemen hemen her çeşit numuneye uygulanabilir olması, 3 gr'dan 80 gr'a kadar numune kullanılabilmesi, "on-line" sisteme dönüştürülebilmesi sayılabilir.

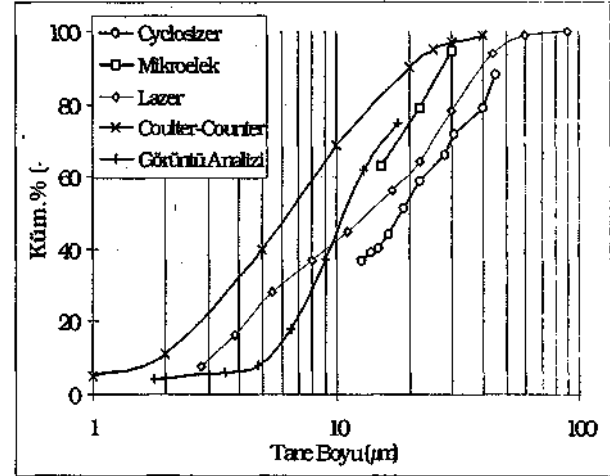
Bunlara ek olarak, dinamik analiz aralığı da geniştir. Örneğin, Beckman Coulter ve Horiba firmaları 0,04-2000 um veya Malvern 0,5-3500 um aralığında analiz yapabilen cihazlar üretmektedir. Fakat, ISO 13320'de bu durumun

güvenilir olmadığı, geniş boyut aralıklarında lazer kırınım yönteminin çözünürlüğünün düştüğü belirtilmektedir.

### 3.YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Yukarıda açıklanan her bir yöntem farklı bir fiziksel özelliğe dayandığı için, herhangi birinin diğerlerinden daha doğru analiz yaptığı söylenemez. Ayrıca, üretici firmaların bu aygıtları geliştirmek için yaptıkları çalışmalar ve bu alanlarda yapılan bilimsel araştırmalar da göz önüne alındığında, böyle bir sonuca varmak haksızlık olur (Davies, 1996; Provder, 1997).

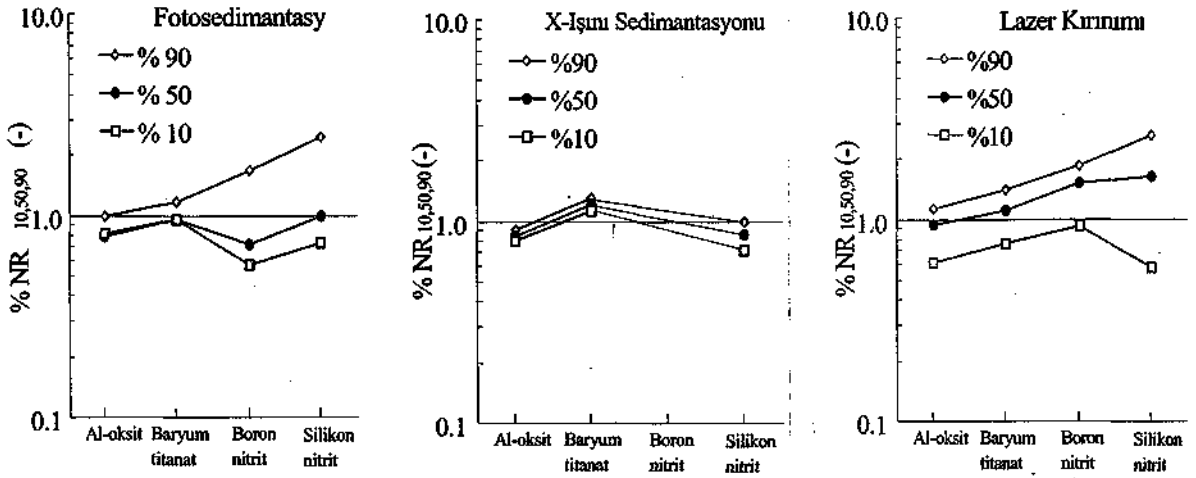
Fakat sonuçta doğal olarak, aynı numune için farklı yöntemlerde yapılan analizlerdeki farklılıklar Şekil 13'te verilmektedir (Finch ve Leroux, 1982; Napier-Munn, 1985; Chung and Hogg, 1985; Chen ve Doo, 1986; Napier-Munn vd., 1996). Öte yandan standart numunelerle yapılan testlerde kullanılan farklı yöntemlerle (coulter, mikroskop, lazer vb.) elde edilen sonuçların uyumu da söz konusudur (Hildebrand ve Row, G. 1995).



Şekil 13. Aynı numune için farklı tekniklerde elde edilen analiz sonuçları (Napier-Munn vd., 1996)

Bu çalışmada, numunenin uygun bir dağıtıcı ile analize hazırlanması üzerinde durulmamıştır. Çünkü "dağıtma" her teknik için standart bir uygulamadır. Ancak bunun her zaman





Şekil 14. Tane şeklinin analiz yöntemi üzerindeki etkisi (Naito vd., 1998)  
(Al-oksit ve Ba-titanat: kübik; Boron nitrit: pulsu; silikon nitrit: çubuğumsu)

beklenildiği gibi sonuç vermediğinin çarpıcı bir örneği Çizelge 4'te verilmiştir (Okshin, vd., 1992).

Çizelge 4. Lazer Kırınımı ve Mikroskop (SEM) Yöntemlerinin Karşılaştırması (Zirkondioksit-ZrO<sub>2</sub>-Okshin, vd., 1992)

Ultrasonikte Kalma Zamanı, dak.	Ortalama Tane Boyu, jım		<1 um (%)	
	Lazer	SEM	Lazer	SEM
0	8,7	2,2	5,3	40,0
15	5,8	2,5	10,0	62,1
25	6,0	0,9	9,7	76,4
35	5,2	0,7	11,0	86,6
45	6,0	0,7	9,5	82,6

Çizelge 4'teki, ortalama tane boyu ve % miktar değerleri birbirinden çok farklıdır. Uygun bir dağıtıcı kullanıldıktan sonra süspansiyonun ayrıca ultrasonik işleminden geçirilmesi genel olarak ölçümleri olumlu etkilemektedir. Bu olumlu etki, mikroskop tekniğinde açıkça görülmektedir.

Naito vd.(1998), tane şeklinin analiz yöntemi üzerindeki etkisini araştırmıştır. Bu çalışmada fotosedimantasyon, X-ışını sedimantasyonu, lazer kırınımı yöntemleri, elektriksel direnç yöntemiyle karşılaştırılmıştır. Aynı numune için herhangi bir yöntemde bulunan ortalama çap, elektriksel direnç yönteminde bulunan çapa

bölünerek NR<sub>90</sub>, NR<sub>50</sub> ve NR<sub>10</sub> değerleri bulunmuştur (Şekil 14).

Örneğin, lazer kırınımı için NR<sub>90</sub> değeri, numunenin %90'nmm geçtiği ortalama tane boyunun, elektriksel direnç yönteminde bulunan aynı değere oranıdır ( $NR_{90} = D_{90,er} / D_{90,outer}$ ). Bu çalışma, elektriksel direnç yönteminin "eşdeğer hacim" bulduğu düşüncesine dayandırılmıştır. Yani, elde edilen sonuçlar görecelidir. Fakat, NR değerlerinin değişimi bir fikir vermektedir. Farklı şekillerdeki numuneler için yapılan analizlerde tane şeklinden en az etkilenen tekniğin X-ışını sedimantasyonu olduğu bulunmuştur.

Her ne kadar X-ışını sedimantasyonu da şekilden etkilense de, diğerlerine göre daha azdır. Çünkü, X-ışını sedimantasyonunun teorisi doğrudan "absorblama" ya dayanmaktadır, bu da tane şeklinden bağımsızdır.

Coulter-Counter yöntemi, mikroskoptan sonra en güvenilir analiz tekniği olarak görünmektedir. Fakat lazer kırınımı tekniği ile karşılaştırıldığında, yöntemin görünür en büyük eksikliği, dinamik analiz aralığının kısıtlı olmasıdır

Belli çaplardaki tüpler ile ancak belli bir boyut aralığı analiz edilebilmektedir. Örneğin 1-40 jım arasındaki bir numunenin analizi için kullanılacak tüp, 40-150 um'luk numunenin analizi için kullanılacak tüpten farklıdır.

Çizelge 5. Yöntemlerin Genel Karşılaştırması

Yöntem	Analiz Hızı	Kullanım Kolaylığı	Yüksek Çözünürlük	Dinamik Analiz Aralığı (Tane Boyu Aralığı)	Yaş Analiz	Kuru Analiz	Tane Şekli Etkisi	Maliyet
X-Işını Sedimentasyonu					©	©	©	©
Elektriksel Direnç			©		©	®	©	©
Lazer Kırınımı	©	©		©(?)	©	©		

Sonuç olarak bir tüple geniş bir dağılımın analizi bu yöntemle yapılamamaktadır.

#### 4. SONUÇ

Açıklanan yöntemler arasında bir karşılaştırma yapmak çok zordur. Fakat genel olarak Çizelge 5'deki gibi bir değerlendirme yapmak mümkündür.

Çizelgede © işareti konulmayan yöntemler, bunların bu konuda kötü olduğu anlamına gelmez. Fakat © işareti konulanlar, o tekniğin diğerlerine göre daha iyi olduğu şeklinde yorumlanabilir. Buna göre en güvenilir sonuçlar elektriksel direnç yönteminde, en hızlı analiz ise lazer kırınımında elde edilmektedir. Maliyet ise aynı teknik için üretici firmaya göre büyük farklılık verebilmektedir. Ancak, en pahalı yöntem yine lazer kırınımıdır.

#### TEŞEKKÜR

Yazarlar, lazer kırınımı yönteminin anlaşılmasındaki katkılarından dolayı Dr. Alan Rawle'a teşekkür ediyor.

#### KAYNAKLAR

Allen, T., Particle Size Measurement, 1992, Chapman ve Hall, 4<sup>th</sup> Edition.

Barth, H.G. ve Flippen, R.B., 1995, Particle Size Analysis, Analytical Chemistry, 67 (12), s.257-272.

Berg, R.H., 1992, Speed, Ease ve Precision in Particle Size Analysis, Powder Metallurgy International, 24 (3), s. 194-197.

Boxman, A., Merkus, H.G., Verheijen, P.J.T., Scarlett, B., 1991, "Deconvolution of Light Scattering Patterns by Observing Intensity Fluctuations", Applied Optics, 30 (33), s. 4818-4823.

Caron, P., Faucompre, B., Membrey, F., Foissy, A., 1996, A New Light Photosedimentometer for Solid-liquid Dispersion Study: Device Description, Stability and Settling Behaviour, Powder Technology, 89, s.91-100.

Caroon T.A. ve Borman, G.L., 1979; Comments on Utilizing the Fraunhofer Diffraction Method for Droplet Size Distribution Measurement, OCombustion Science and Technology, 19, s. 255-258.

Chatterjee, A., 1998; "Role of Particle Size in Mineral Processing at Tata Steel", Int.J.Miner.Process., 53, s.1-14.

Chen, Y.M. ve Doo, S.W., 1986; "An Experimental Investigation of Particle Size Analysis by a Modified Andreasen Pipette", Powder Technology, 48, s.23-29.

Chow, L.C. ve Tien, C.L., 1976; "Inversion Techniques for Determining the Droplet Size Distribution in Clouds: Numerical Examination", Applied Optics, 15 (2), s. 378-383.

Chung, H.S. ve Hogg, R., 1985; "The Effect of Brownian Motion on Particle Size Analysis by Sedimentation", Powder Technology, 41, s.211-216.

Coulter Electronics Ltd., 1984; Reference Manual for the Coulter-Counter Model D (Industrial), Issue B.

Daeschner, H.W., 1968-69; "Wet Sieving

- With Precision Electroformed Sieves", Powder Technology, 2, s.349-355.
- Dave, J.V., 1971; "Determination of size Distribution of Spherical Polydispersions Using Scattered Radiation Data", Applied Optics, 10 (9), s.2035-2044.
- Davies, R., 1996; "Summary of the Particle Characterization Session<sup>1</sup>", Powder Technology, 88,s.191-196.
- Ersayın, S., 1986; "Flotation Kinetics of Santiago Copper Ore", Ph. D.Thesis, The University of Leeds.
- Finch, J.A. ve Leroux, M., 1982; "Fine Sizing by Cyclosizer and Micro-sieve", CIM Bulletin, 75, s.235-240.
- Gülsoy, Ö. Y., 1995; "Hidroforbik ve Hidrofilik Mineral Flotasyonu Üzerinde Su Kazanımın Etkisinin Araştırılması", Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi.
- Hidaka, J. ve Miwa, S., 1979; "Fractionation and Particle Size Analysis of Fine Powders by Micro Sieve", Powder Technology, 24, s. 159-166.
- Hildebrve, H. ve Row, G., 1995; "Laser light Scattering in Particle Size Analysis", The American Ceramic Society Bulletin, 74 (7), s.49-52.
- Hostomsky, J., Halasz, Z., Liszi, I., Nyvlt, J., 1986; "Size Analysis of Non-Spherical Particles, A Correlation Between the Results of Photosedimentation Technique and Microscopy", Powder Technology, 49, s.45-51.
- ISO 13320, 1999; "Particle Size Analysis-Laser Diffraction Methods- Part-1: General Principles", International Standard.
- Kaye, W. ve Havlik, A.J., 1973; "Low Angle Laser Light Scattering-Absolute Calibration", Applied Optics, 12 (3), s. 541-550.
- Koo, J.H. ve Hirleman E.D., 1992; "Synthesis of Integral Transform Solutions for the Reconstruction of Particle Size Distributions from Forward-Scattered Light", Applied Optics, 31 (12), 82130-2140.
- Malvern Instruments Ltd., 1995; Malvern Mastersizer Catalog, Springs Lane South-Malvern, Worcestershire, U.K.
- Naito, M., Hayakawa, O., Nakahira, K., Mori, H., Tsubaki, J., 1998; "Effect of Particle Shape on the Particle Size Distribution Measured with Commercial Equipment", Powder Technology, 100, s.52-60.
- Napier-Munn, T.J., Morrell, S., Morrison, R.D., Kojovic, T., 1996; "Mineral Comminution Circuits, their Operation and Optimisation", Julius Kruttschnitt Mineral Research Center Publication, Ed: T.J. Napier-Munn, Queensland.
- Napier-Munn, T.J., 1985; "The Determination of the Size Distribution of Ferrosilicon Powders", Powder Technology, 42, s.273-276.
- Nascimento, C.A.O., Guardani, R., Giulietti, M., 1997; "Use of Neural Networks in the Analysis of Particle Size Distributions by Laser Diffraction", Powder Technology, 90, s.89-94.
- Okshin, Y.B., Grigorov, I.G., Pakholkov, V.V., Zainulin, Y.G., Doronina, G.A., 1992; "Use of Scanning Electron Microscopy for Particle Size Analysis of Powders (Exchange of experience)", Industrial Laboratory, 1992, 58 (10), s.940-941.
- Provdar, T., 1997; "Challenges in Particle Size Distribution Measurement Past, Present and for the 21st Century", Progress in Organic Coatings, 32, s.143-153.
- Rawle(a), A., "The Basic Principles of Particle Size Analysis", Springs Lane South-Malvern Instruments, Worcestershire, U.K.
- Rawle(b), A., "The Importance of Particle Size and Zeta Potential in the Mining and Minerals Industry", Springs Lane South-Malvern Instruments, Worcestershire, U.K.
- Rawle, A.,2000; Kişisel görüşme.
- Warman International Ltd., 1976; Cyclosizer Catalog (model M5).
- Webb, P.A. ve Orr, C, 1997; "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GAUSA.
- Wills, B.A., 1985; Mineral Processing Technology, Pergamon Press, 3<sup>rd</sup> Edition.