

Einsatz von optischen Messsystemen auf Basis der LIBS-Spektroskopie zur Analyse und Klassifizierung von mineralischen Materialien

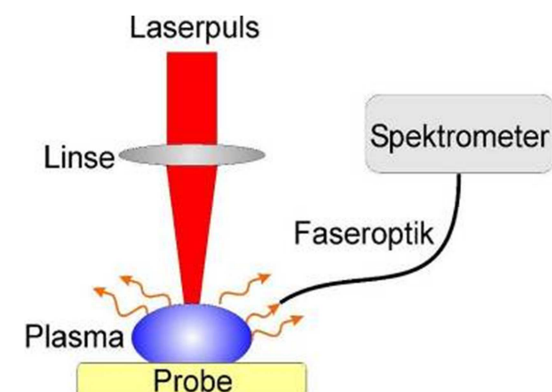
Mit dem Verfahren der "Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) kann die atomare Zusammensetzung von Stoffen ermittelt werden. Der Fokus der Anwendungen lag bis vor wenigen Jahren hauptsächlich in den Bereichen Wissenschaft und Forschung. Die Entwicklung leistungsfähiger und robuster Laser war Grundlage dafür, dass diese Technologie inzwischen auch im Umfeld der industriellen Prozesskontrolle etabliert ist. Die LIBS-Analysetechnik findet ihren Einsatz in immer neuen Anwendungsbereichen, wie z. B. im Recycling, in der Umweltanalytik sowie in der Qualitätskontrolle von industriellen Herstellungsprozessen.

Beschreibung LIBS-Spektroskopie

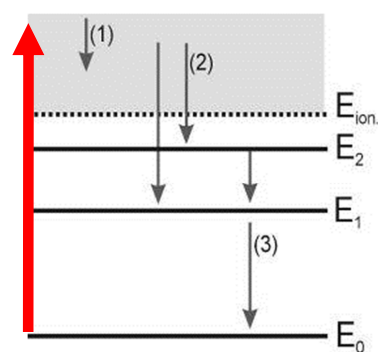
„LIBS“ steht für „Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie“. Sie ist eine schnelle und berührungslose Messtechnik zur Analyse von festen, flüssigen oder gasförmigen Stoffen. Das Messverfahren beruht auf einer thermischen Atomisierung beziehungsweise teilweisen Ionisierung einer Probe im Plasma. Wenn ein gepulster Laser auf eine Probe fokussiert wird und die Intensität über einem bestimmten Grenzwert liegt, verdampft Material. An der Probenoberfläche entsteht ein Plasma, ein gasförmiges Gemisch aus Ionen, Elektronen und angeregten neutralen Atomen. Die Atome und Ionen im Plasma



emittieren ein kontinuierliches und für das vermessene Material charakteristisches optisches Spektrum (Abbildungen 1a und b).



Abbildungen 1a und b



Funktionsschemata LIBS-Spektroskopie

Die spektroskopische Auswertung des vom laserinduzierten Plasma ausgestrahlten Lichts wird zur chemischen Analyse des untersuchten Materials herangezogen. LIBS erlaubt die sichere und simultane Identifikation sämtlicher Elemente des Periodensystems anhand der charakteristischen Emissionslinien. Die FiberLIBS-Elementanalysatoren der Firma SECOPTA werden zur Qualitätskontrolle für inline-Analysen in der Metall herstellenden Industrie eingesetzt. Im Recycling analysieren bereits in der Industrie implementierte FiberLIBS-Systeme die elementare Zusammensetzung von Feuerfestmaterialien, mineralischen Rohstoffen sowie von Stahlschrotten.

Die wesentlichen Vorteile der LIBS-Analysetechnik können wie folgt zusammengefasst werden:

- Simultane Multielementanalytik
- Online- und Inline-Analyse unter Echtzeitbedingungen
- Klassifikation unterschiedlicher Materialsorten (qualitativ)
- Analytische Bestimmung der atomaren Zusammensetzung von Stoffen (quantitativ)
- Nahezu zerstörungsfrei
- Keine Probenaufbereitung notwendig

Im Rahmen des Vortrages sollen verschiedene Einsatzbereiche und Anwendungsbeispiele für den Mineraliensektor vorgestellt werden. Insbesondere geht es dabei um die Elementaranalyse von Feuerfestmaterialien im Recycling und Quarzsand in der Rohstoffaufbereitung. Darüber hinaus soll der Einsatz der Messtechnik in der automatischen Volumenstromkontrolle für die mineralische Rohstoffverarbeitung beschrieben werden. Eine hohe Anzahl von Mineralien können anhand der Bestimmung ihrer stofflichen Zusammensetzung mit LIBS klassifiziert und voneinander unterschieden werden.

Feuerfestmaterialien - Präzise Analytik für hohe Wertschöpfung beim Recycling

Feuerfestmaterialien fallen im Recycling in großen Mengen an. Sie finden vielfältige Verwendung in der Stahl-, NE-Metall- und Glasindustrie. Die anorganischen, nicht-metallischen Werkstoffe unterliegen starken Temperaturschwankungen und haben somit oftmals nur eine sehr begrenzte Einsatzdauer. Nach dem Ausbruch lassen sich Feuerfestmaterialien mahlen und zu neuen Feuerfestbauteilen recyceln. Grundvoraussetzung dazu ist jedoch eine sortenreine Sortierung.

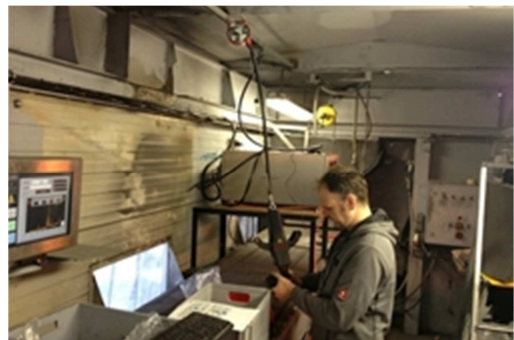


Abbildung 2: Analyse von Feuerfestmaterialien mit FiberLIBS

Bei Einsatz der LIBS-Elementanalysatoren kann die chemische Zusammensetzung entsprechend der Gruppen in Tabelle 1 analysiert und in sortenreine Materialgruppen klassifiziert werden.

Bestandteil	Wertebereich	Messgenauigkeit FiberLIBS
Mg	0 - 100 w%	1 %
Al ₂ O ₃	0 – 100 %	1 %
SiO ₂	0 – 30 %	3 %

Tabelle 1: Einsatz Elementanalysator FiberLIBS zur Analyse von Feuerfestmaterialien

Inline-Volumenstromkontrolle für mineralische Rohstoffe mittels LIBS-Elementanalysatoren

Um frühzeitig auf Verwechslungsgefahr reagieren zu können, werden die Zuführung der Ausgangsstoffe für die industrielle Stahlherstellung mittels inline-Volumenstromkontrolle kontinuierlich überwacht. Hierzu wird die Materialbelegung der zum Hochofen führenden Transportbänder mit einem Elementanalysator FiberLIBS vermessen und die chemische Zusammensetzung des Materials analysiert. Abhängig vom Ergebnis können unterschiedliche mineralische Stoffgruppen voneinander unterschieden werden. (Abbildungen 3 und 4).



*Abbildung 3:
Einsatzumgebung für
Elementanalysator
FiberLIBS zur
Inline-Volumen-
stromkontrolle für
mineralische
Rohstoffe*

Ausgangsstoffe für die Stahlherstellung sind im Wesentlichen Erze, Kohle und Zuschlagstoffe. Derzeit werden mit dem beschriebenen Verfahren 15 unterschiedliche mineralische Rohstoffe und Verarbeitungsprodukte (wie z.B. Kohle, Stückerze, Pellets, Bauxit, Sinter, Schlacke, Kies, Kalkstein, Dolomit, Ilmenit, Olivin) weltweit ansässiger Lieferanten anhand ihrer elementaren Zusammensetzung unterschieden. Die Übertragung der Analyseergebnisse an die Leitstelle erfolgt zeitnah. Diese vergleicht die Transportaufträge mit den LIBS-Analysen der Bandbelegung auf Plausibilität. Fehlerhafte Materialzuführungen werden frühzeitig bemerkt. Produktionsausschuss oder gar Beschädigungen des Hochofens aufgrund fehlerhafter Beladungen, sind somit vermeidbar.

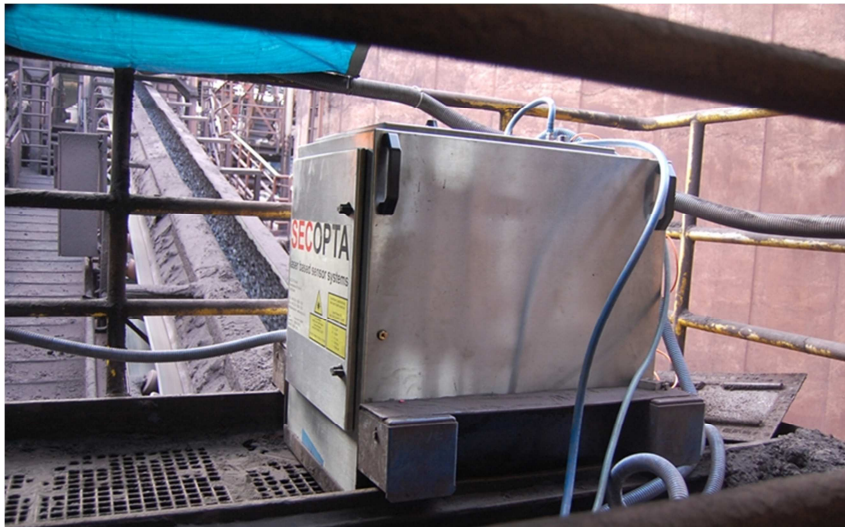


Abbildung 4:
Einsatz
Elementanalysator
FiberLIBS zur
Volumenstromkontrolle

Das Messgerät FiberLIBS ist robust und für den 24-Stunden-Messbetrieb im Freien konzipiert. Schwankungen der Materialhöhe innerhalb des transportierten Volumenstromes werden durch das System selbst mittels schneller automatischer Höhenregelung der optischen Komponenten ausgeglichen. In Abbildung 5 sind Spektren von Eisenerz und Pellets sowie deren unterschiedliche elementare Zusammensetzung dargestellt.

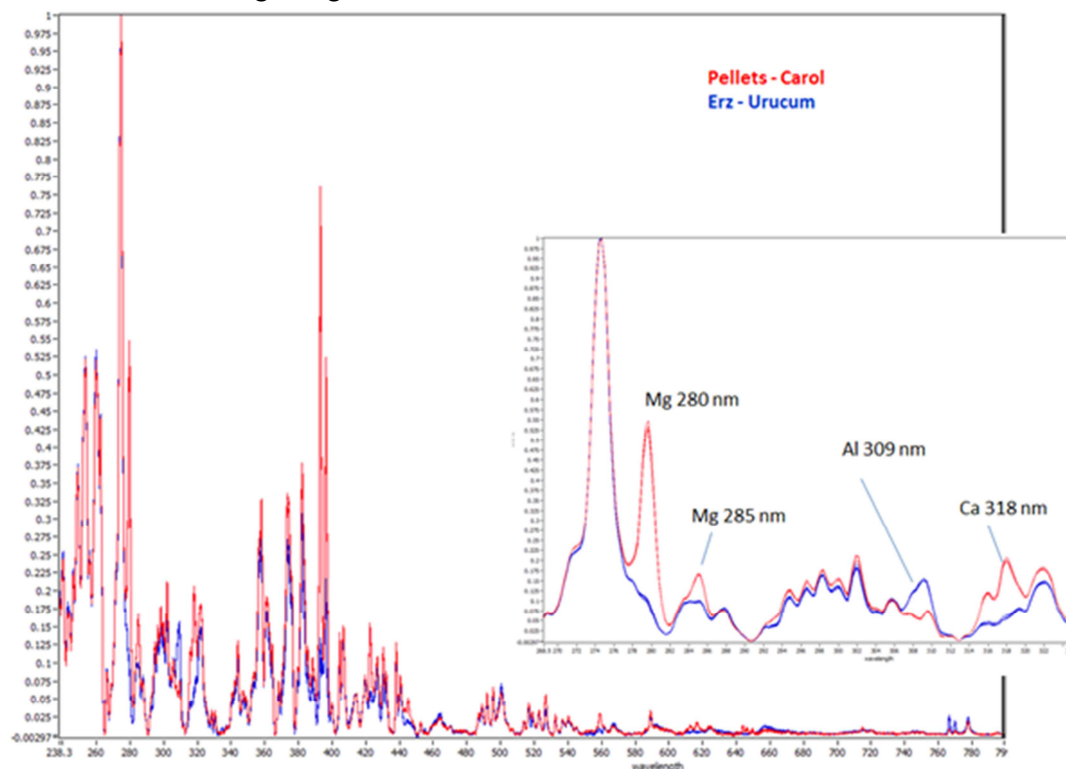
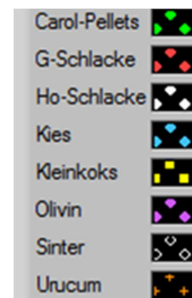
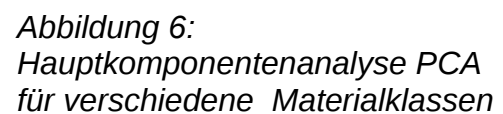


Abbildung 5: LIBS-Spektren von Eisenerz und Pellets

Entwicklung von Analyse- und Klassifikationsalgorithmen mittels multivariater Datenanalyse

Die Eignung eines Messsystems für eine spezielle Aufgabenstellung kann stets über mehrere unterschiedliche Komponenten definiert werden. Zum einen muss die

Zur Auswertung der Spektren wird die von der SECOPTA entwickelte LIBS Software Suite (LSS) eingesetzt. Die Software enthält Tools zur Spektrennormierung sowie multivariate Methoden zur Entwicklung der Klassifikations- und Datenanalysestrukturen, die entsprechend der Aufgabenstellung variabel einsetzbar sind. Für die vorliegende Auswertung der mineralischen Rohstoffe wurde ein Klassifizierungsalgorithmus unter Anwendung der multivariaten Methodik der Neuronalen Netze erstellt. Im ersten Schritt wird anhand der Spektren ermittelt, wie ähnlich die chemische Zusammensetzung (also die Matrix) der voneinander zu unterscheidenden Materialklassen ist. Hierzu wird eine Hauptkomponentenanalyse PCA (Principal Component Analysis) durchgeführt und ein Klassifizierungsmodell berechnet. Ziel ist es, mit wenigen Faktoren alle Ausgangsvariablen zu beschreiben und eine Datenreduktion zu erreichen. Das Ergebnis der Hauptkomponentenanalyse kann in einem Score Plot dargestellt werden (Abbildung 6). Hierin wird jedes materialabhängige Spektrum in einem neuen Koordinatensystem als Messpunkt dargestellt. Je ähnlicher die Ausgangsdaten sind, umso enger liegen die „Spektrenpunkte“ in Form von „Punktwolken“ beieinander. „Punktwolken“ unterschiedlicher Materialtypen liegen somit räumlich weit auseinander.



- Koks und Olivin unterscheiden sich aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung spektral signifikant von den anderen Materialien.
- Pellets (gepresstes Erzstäube) und Urucum (Erz) liegen dicht beieinander, lassen sich aber spektral signifikant voneinander trennen.

- Kies und Sinter sowie Schlacke überlappen sich hinsichtlich ihrer „Punktwolken“. Eine sichere Trennung wäre mit diesem Modell nicht möglich.

Aus diesem Grund ist es notwendig, anfangs die Materialvielfalt zu reduzieren. Das bedeutet, es werden Materialgruppen mit grob gemeinsamen spektralen Merkmalen zusammengefasst. Damit werden bei der vorliegenden Aufgabenstellung aus den Stoffgruppen Schlacke, Kies und Sinter die „Gruppe 1“ gebildet. Diese wird in nächsten Analyseschritt genauer untersucht. Wie in Abbildung 7 zu erkennen, lassen die reduzierten Materialien der Gruppe 1 spektral sicher voneinander unterscheiden.

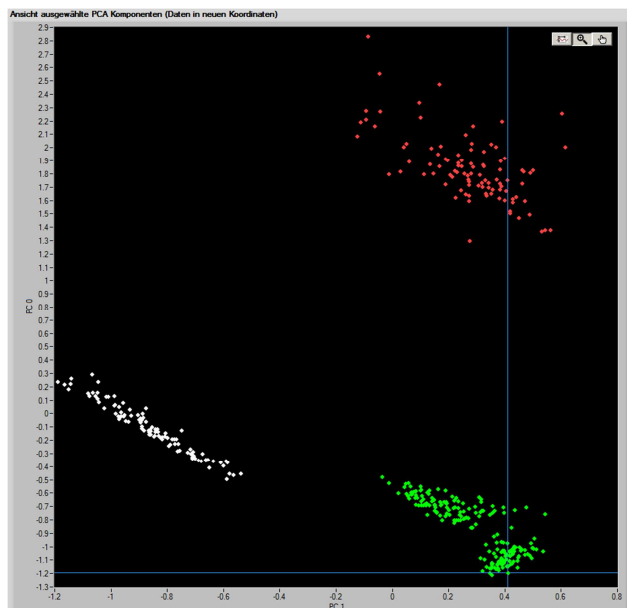


Abbildung 7:
Hauptkomponentenanalyse PCA
für verschiedene Materialklassen



In einem letzten Schritt ist es nun auch noch möglich zwischen Schlacke HO und LD zu trennen. Die Signifikanz dieser Trennung kann dem PCA-Plot in Abbildung 8 entnommen werden.

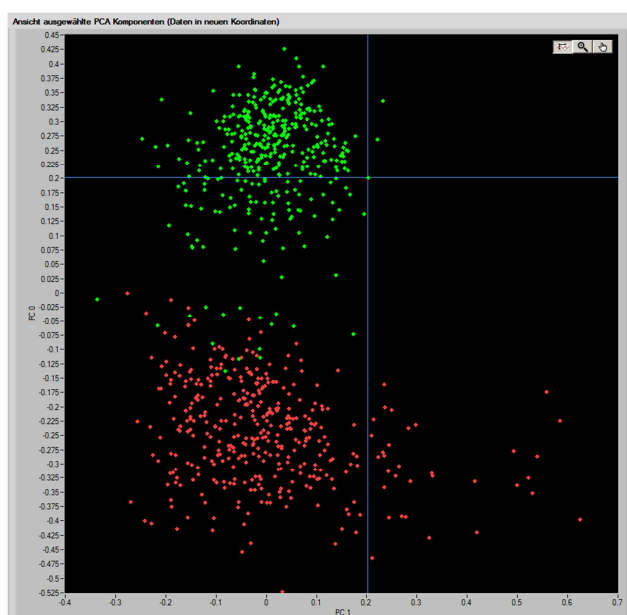
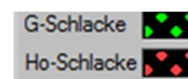


Abbildung 8:
Hauptkomponentenanalyse PCA
für verschiedene Materialklassen



Nach Ermittlung einer sinnvollen Klassifizierungsstruktur wurde für die vorliegende Auswertung der Rohstoffarten eine Analyseverfahren unter Anwendung der multivariaten Methodik der Neuronalen Netze erstellt. Dabei wurde die in Abbildung 9 dargestellte Struktur nachgebildet. Der Algorithmus wird in einer Methodendatei implementiert. Diese kann auf das Messsystem aufgespielt und im Bedarfsfall komplikationslos modifiziert werden.

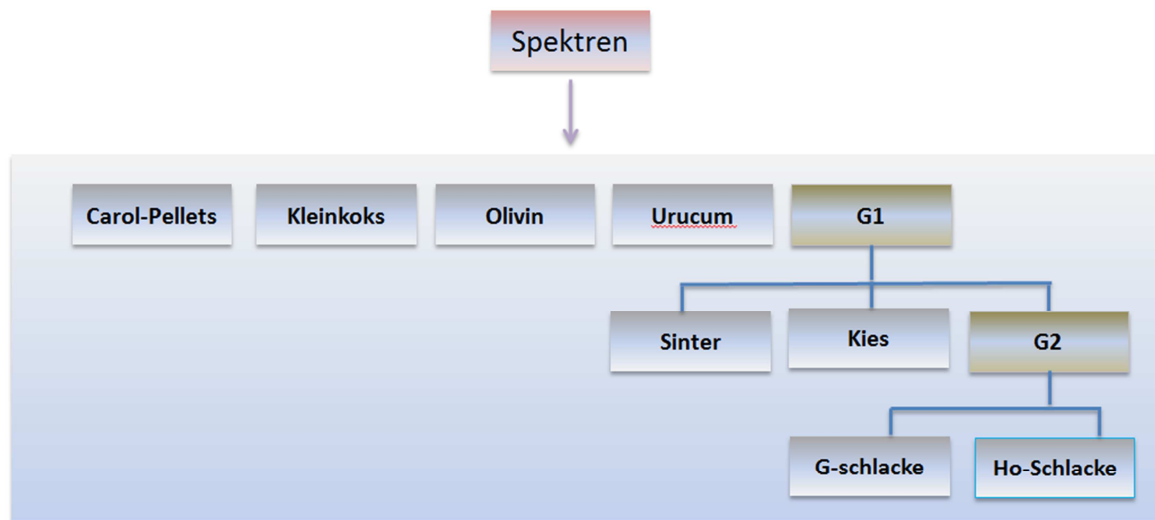


Abbildung 9: Klassifizierungsablauf für mineralische Rohstoffe

Fazit und Ausblick

Der Einsatz von Prozessmesstechnik zur Sortierung von mineralischen Rohstoffen und Verarbeitungsprodukten erfolgt heutzutage bereits in eingeschränktem Umfang mittels Einsatz optischer Messtechnik. Das setzt voraus, dass die zu sortierenden Komponenten sich hinsichtlich Farbe, Dichte oder molekularer Zusammensetzung signifikant voneinander unterscheiden. Der Einsatz von inline arbeitender Messtechnik zur Elementanalytik für Mineralien war bis vor kurzem völliges Neuland. Im Rahmen erster Entwicklungen arbeiten verschiedene Firmen an entsprechenden Verfahren zur Qualitätssicherung und Konzentrationsbestimmung der mineralischen Komponenten. Speziell entwickelte Analysemethoden sollen es dabei ermöglichen, aus heterogenen mineralischen Komponenten definierte Qualitäten bereitzustellen, welche anschließend in technisch anspruchsvollen Einsatzbereichen verwendbar sind.

Die FiberLIBS-Elementanalysatoren der Firma SECOPTA werden seit geraumer Zeit zur Qualitätskontrolle für inline-Analysen im Bereich Industriemineralien erfolgreich eingesetzt. Der große Vorteil dieses Messverfahrens liegt in einer schnellen und genauen Multielementanalyse. Das bedeutet, in einem gemessenen Spektrum sind die Informationen aller im Material vorhandenen Elemente enthalten. Die Messfrequenz beträgt 500 - 1000 Hz. Auf dieser Basis können qualitativ arbeitende Materialklassifikationen und quantitative Analyseverfahren zur Konzentrationsbestimmung für viele unterschiedliche Problemstellungen entwickelt werden.

Anhang

Auswahl typischer LIBS-Spektren aus dem Bereich der mineralischen Rohstoffe

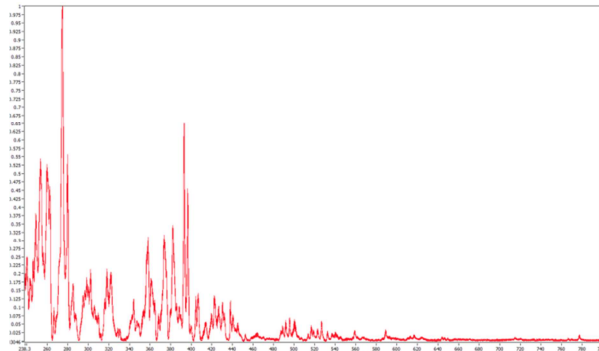


Abbildung A1: LIBS-Spektren Pellets

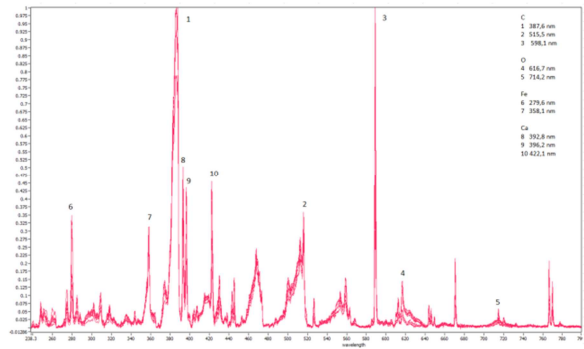


Abbildung A2: Koks

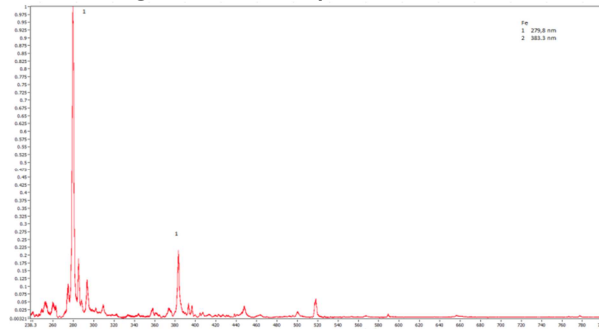


Abbildung A3: LIBS-Spektren Olivin

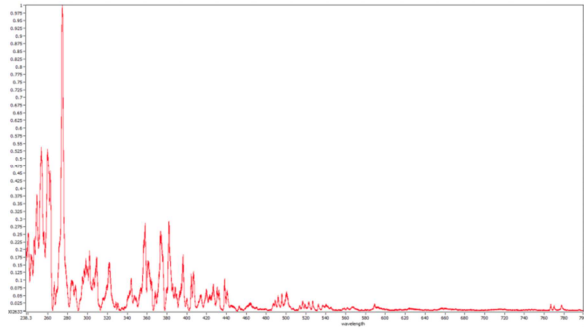


Abbildung A4: LIBS-Spektren Erz

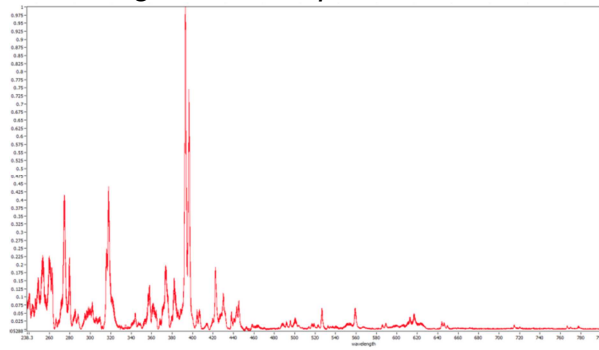


Abbildung A5: LIBS-Spektren Sinter

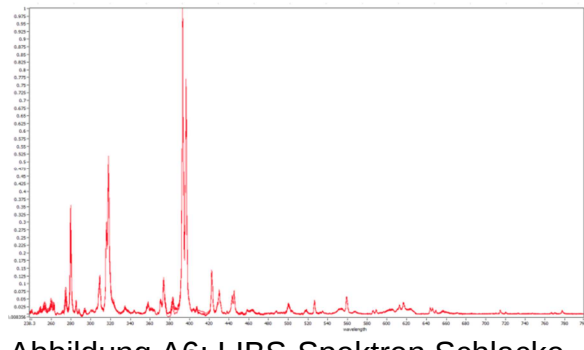


Abbildung A6: LIBS-Spektren Schlacke