



CommoDaS • LLA Instruments • Mogensen • m.u.t. • Quantech

Multielementanalysen •

FhG – Institut für Lasertechnik • RWTH Aachen – Lehr- und Forschungsgebiet

Aufbereitung mineralischer Rohstoffe • VDI/VDE-IT – INNONET (Projektträger)

InnoNet – Projekt 16IN0306

„EIGER - Einzelkornanalyse zur Mineralientrennung mit hohem Massendurchsatz
bei der Gewinnung von Primärrohstoffen“

Schlussbericht

RWTH Aachen
Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung
mineralischer Rohstoffe (AMR)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	- 3 -
2	Aufgabenstellung.....	- 5 -
3	Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde.....	- 6 -
3.1	Projektpartner Forschung.....	- 6 -
3.2	Projektpartner Industrie.....	- 6 -
4	Planung und Ablauf des Vorhabens.....	- 7 -
5	Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde.....	- 8 -
5.1	Fördertechnik.....	- 8 -
5.2	Sensorik.....	- 8 -
6	Zusammenarbeit mit anderen Stellen.....	- 11 -
7	Erzielte Ergebnisse.....	- 12 -
7.1	Anforderungsanalyse.....	- 12 -
7.1.1	Materialklassen.....	- 13 -
7.1.2	Massendurchsatz.....	- 14 -
7.1.3	Produktreinheit.....	- 16 -
7.1.4	Relativbewegung der Einzelkörner.....	- 17 -
7.2	Probencharakterisierung.....	- 18 -
7.2.1	Referenzprobensatz Hastenrath/Kornelimünster.....	- 18 -
7.2.2	Referenzprobensatz Iran.....	- 20 -
7.2.3	Referenzprobensatz Hagen-Halden.....	- 22 -
7.2.4	Referenzprobensatz Steyrling.....	- 24 -
7.3	Vereinzelungsversuche.....	- 27 -
7.4	LIF-Messungen.....	- 33 -
7.4.1	Vorversuche.....	- 33 -
7.4.2	LIF-Messungen an Förderbandstücken.....	- 37 -
7.4.3	LIF-Messungen an Referenzproben zur Kalibration.....	- 40 -
7.4.4	LIF-Messungen im Kalksteinwerk Steyrling.....	- 44 -
7.4.5	Überprüfung der Eignung der Linienpassfilter.....	- 52 -
7.4.6	Abschließende LIF-Versuchsreihe.....	- 53 -
7.4.7	Fazit der LIF-Versuchsreihen.....	- 55 -

7.5	Abschlussversuche auf dem Demonstrator	- 55 -
8	Kommunikation mit den Industriepartnern (Anwendern).....	- 58 -
9	Zusammenfassung / Voraussichtlicher Nutzen.....	- 60 -
10	Veröffentlichung der Ergebnisse.....	- 63 -
11	Tabellenverzeichnis	- 64 -
12	Abbildungsverzeichnis	- 65 -
13	Anlagen	- 66 -
13.1	Literatur	- 66 -
13.2	Messergebnisse LIF-Abschlussversuche	- 69 -

1 Einleitung

Die Herstellung fast aller Gebrauchsgegenstände des täglichen Lebens wäre undenkbar ohne den Einsatz von Rohstoffen. Zur Versorgung der Weltbevölkerung werden deshalb jährlich rd. 11 Mrd. t Rohstoffe gewonnen. Hierin sind Steine und Erden, die vor allem in der Bauindustrie benötigt werden, noch nicht mitgerechnet. In Deutschland beträgt der Bedarf an mineralischen Rohstoffen pro Kopf der Bevölkerung bezogen auf ein 70jähriges Leben über 1.200 t. Jährlich werden in Deutschland ca. 1 Mrd. t Rohstoffe abgebaut. Ein Großteil davon sind Massenrohstoffe (Kalkstein, Baurohstoffe, etc.), die aufgrund ihres geringen Preises nicht weit transportiert werden können und möglichst ortsnah zu den Endverbrauchern gefördert und verarbeitet werden müssen. Dies bedeutet, dass trotz nachlassender Qualität der Lagerstätten diese Rohstoffe langfristig auch in Zukunft in Deutschland bzw. Mitteleuropa gewonnen werden müssen.

In der Aufbereitung der Primärrohstoffe ist das Nutzmaterial meist von Nebengestein und natürlichen Verwachsungen zu trennen. Herkömmliche Trennverfahren verwenden unter anderem Unterschiede in der Dichte, der Benetzungsfähigkeit oder der Magnetisierbarkeit der enthaltenen Stoffkomponenten. In vielen Fällen sind diese klassischen Aufbereitungsmethoden jedoch ungeeignet. Hier findet erst seit jüngerer Zeit die sensorgestützte Einzelkornsortierung Anwendung, bei der mit berührungslos arbeitenden Sensoren der Materialstrom abgetastet wird. Eine Elektronik wertet die Sensorsignale aus und steuert den Trennprozess (automatisches Klauen). Diese Technologie kann Stoffmerkmale, wie z. B. Fluoreszenz oder Leitfähigkeit, zur Trennung heranziehen. Sie wurde im industriellen Maßstab allerdings bisher nur in Nischenanwendungen wie der Diamant-, Magnesit-, Talk- und Uraneraufbereitung eingesetzt, da erst durch die rasante Fortentwicklung der Sensorik, vor allem im Bereich des Materialrecyclings, entsprechende Techniken möglich wurden. Neben der Chance, bislang nicht genutzte Trennmerkmale zur Aufbereitung und Veredlung zu verwenden, liegen die Vorteile der sensorgestützten Sortierung in der Möglichkeit, auch niedrig konzentrierte Rohstoffe wie Erze zu verarbeiten, strengere Umweltschutzaufgaben zu erfüllen und somit ein höheres Nutzungspotential und eine Verlängerung der Lebensdauer von Lagerstätten zu erreichen [1]. Neue

Sortiertechniken ermöglichen es, den zu deponierenden Anteil deutlich zu verringern bzw. alte Halden abzubauen.

In den Bereichen Bergbau-, Sortier-, Fördertechnik und Sensorik nehmen deutsche Unternehmen im internationalen Vergleich eine Spitzenstellung ein. Um die Wettbewerbsposition des Technologiestandortes Deutschland zu behaupten und auszubauen, müssen diese Technologien in Deutschland eingesetzt und erprobt werden. Exemplarisch soll das angestrebte Sortierverfahren an der Kalksteinförderung in Deutschland validiert werden, da einerseits die Zementindustrie als Hauptabnehmer von hochwertigem Kalkstein in Deutschland einen bedeutenden Wirtschaftszweig darstellt, andererseits alle technologisch relevanten Problemstellungen auftreten und so die schnelle Umsetzung und Erweiterung des Sortierverfahrens auf andere Anwendungsfälle sichergestellt wird.

2 Aufgabenstellung

Das InnoNet-Verbundprojekt EIGER hatte als Ziel, ein wirtschaftlich und automatisch arbeitendes Sortierverfahren zu entwickeln, mit dem feste Primärrohstoffe direkt nach der Gewinnung in ihrer Elementarzusammensetzung charakterisiert und sortiert werden können. Der Verfahrensansatz für die Charakterisierung und Sortierung der Rohstoffe basierte auf einer stofflichen Klassifizierung als Korrelation der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der zu sortierenden Einzelkörner mit den Messwerten einer Kombination der laserspektrometrischen Verfahren LIF (engl.: laser-induced fluorescence) und LIBS (engl.: laser-induced breakdown spectroscopy).

Das Sortierverfahren sollte für den Anwendungsfall Kalkstein und Dolomit bzw. hoch MgO-haltigen Materialien erprobt und an typischen Proben verschiedener Lagerstätten validiert werden. Im Rahmen der Entwicklung des Sortierverfahrens war es das Ziel, einen Demonstrator aufzubauen, mit dessen Hilfe das entwickelte Verfahren im verkleinerten Maßstab getestet werden konnte. Dieser Demonstrator sollte zudem eine Plattform darstellen, mit der nach Abschluss des Vorhabens das entwickelte Verfahren auch für den Einsatz mit anderen Mineralstoffgemischen getestet werden kann.

3 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das an dem Verbundprojekt beteiligte Netzwerk war wie folgt zusammengesetzt:

3.1 Projektpartner Forschung

- LFG Aufbereitung mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen (AMR)
- FhG – Institut für Lasertechnik (ILT)

3.2 Projektpartner Industrie

- m.u.t. GmbH
- LLA Instruments GmbH
- CommoDaS GmbH
- Quantech Multielementanalysen
- Mogensen GmbH & Co. KG

4 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die folgende Abbildung zeigt die geplanten Arbeitspakete des Gesamtprojektes im zeitlichen Zusammenhang und zeigt Abhängigkeiten einzelner Arbeitspakete auf.

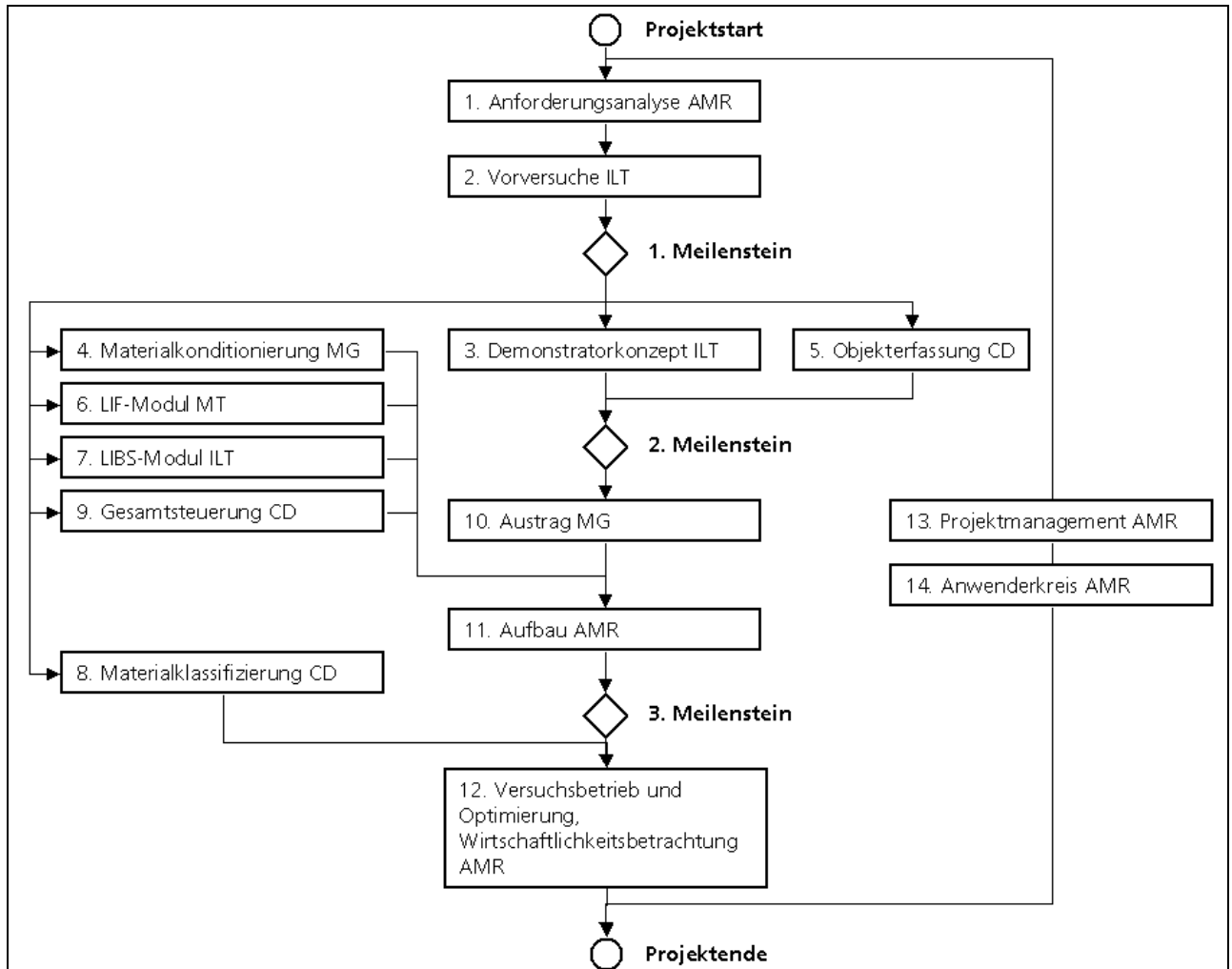


Abbildung 1: Projekttafelplan EIGER

Der Ablauf des Vorhabens war weitestgehend problemlos. Da der eigentliche Projektstart aufgrund der rückwirkenden Mittelbewilligung erst ca. ein halbes Jahr später als geplant erfolgen konnte und es im Ablauf des Projektes zu unvorhergesehenen technischen Schwierigkeiten und Verzögerungen kam, war allerdings eine kostenneutrale Laufzeitverlängerung bis zum 31.12.2008 notwendig.

5 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

5.1 Fördertechnik

In der Rohstoffindustrie sind Einzelkorngrößen von bis zu 300 mm und Massendurchsätze von bis zu mehreren hundert Tonnen pro Stunde üblich. Diese Werte wurden bei der automatischen Klaubung bisher nicht erreicht. Der hier vorgestellte Verfahrensansatz sieht eine Einzelkornanalyse zur Sicherstellung einer hohen Reinheit im Produkt vor. Die Gesteinsteile müssen dazu hinreichend vereinzelt an der Sensorik zur Materialbestimmung vorbeigeführt und anschließend entsprechend dem Analyseergebnis in verschiedene Fraktionen ausgeschleust werden. Üblicherweise wird dies so gelöst, dass nach dem Durchlaufen einer Vereinzelungseinheit das Sortiergut auf eine Rutsche aufgebracht und somit zur Detektionseinheit geführt wird. Bei einer Kombination mehrerer Sensoren ist dies nicht möglich, da die Einzelkörner über einen längeren Bereich mit konstanter Geschwindigkeit vorbeizuführen sind. Dies ist nur mit einer Vereinzelung auf einem Förderband möglich. Der bisherige Stand der Technik erlaubte einen Massendurchsatz von ca. 80 t/h bei einer Transportgeschwindigkeit bis zu 3 m/s und einer Korngröße von bis zu 100 mm [2].

In ersten Vorversuchen der Projektpartner CommoDaS und Mogensen wurde gezeigt, dass eine Einzelsortierung mit einem Massendurchsatz von über 150 t/h möglich ist und bis zu 10 kg schwere Einzelkörner durch einen Druckluftimpuls ausgeschleust werden können.

5.2 Sensorik

Die Laser-Fluoreszenzspektrometrie (LIF) ist eine geeignete Methode zur Qualitätskontrolle von Roherzen und wird bereits seit einigen Jahren zur Identifikation von Mineralien, wie z. B. Dolomit [3], Scheelit, Zirkon, Calcit und Fluorit [4], eingesetzt. Des Weiteren findet sie Anwendung in der online- Klassifizierung von Gesteinstypen [5]. Zur Materialanalyse mit LIF wird ein in der Regel aufgeweiteter, gepulster, ultravioletter Laserstrahl auf ein Messobjekt gelenkt und so das Material zur Fluoreszenz angeregt. Die Fluoreszenzerscheinungen haben generell eine kurze Abklingzeit von unter 100 ns und lassen sich in der Regel auf Fehler in der

Kristallstruktur des Minerals oder eingelagerte Spurenelemente zurückführen. Durch eine spektrale Analyse des emittierten Lichts können Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Materials gezogen werden. LIF liefert jedoch nicht in allen Fällen die für eine eindeutige Sortierentscheidung notwendigen Informationen, was den Anwendungsbereich von LIF in einer automatischen Sortieranlage zur Sortierung von Primärrohstoffen erheblich einschränkt. Beispielsweise ist die Identifikation von Apatit bei gleichzeitigem Vorkommen von Dolomit nicht bzw. nur eingeschränkt möglich [3]. Zudem ist LIF nicht einsetzbar bei der Klassifizierung von Gesteinen, die in einem nahezu identischen geologischen Milieu entstanden sind.

Die Laser-Emissionsspektrometrie (LIBS) ist eine Methode zur schnellen, berührungslosen chemischen Analyse fester, flüssiger und gasförmiger Substanzen [6 - 8]. Ein gepulster Laserstrahl hoher Intensität wird auf das Messobjekt fokussiert, verdampft eine mikroskopische Materialmenge und regt diesen Materialdampf zu elementspezifischer Linienstrahlung im nahen UV bis in den infraroten Spektralbereich an. Mit LIBS können die Konzentrationen mehrerer Elemente einer Substanz simultan innerhalb von Bruchteilen einer Millisekunde bestimmt werden. Aufgrund dieser Multi-Element-Fähigkeit ist LIBS für Online-Messaufgaben prädestiniert und wurde bereits in mehreren industriellen Anwendungen eingeführt [9]. Das ILT besitzt Erfahrung und Patente im Bereich der Echtzeitanalyse von stationären und bewegten Proben mit LIBS [10-16] und beabsichtigt die Anmeldung weiterer Patente im Hinblick auf die Laseranalyse inhomogen zusammengesetzter Materialien. Für die chemische Analyse von Primärrohstoffen wurde LIBS erprobt an Dolomit und Apatit [3], Gips und Steinkohle [17], Eisenerz [3, 18], sowie Phosphat [19, 20]. In den zitierten Arbeiten wurde gezeigt, dass mit LIBS in der Regel eine hohe Analysegenauigkeit in den erwähnten Anwendungsfeldern erreicht wird. Die dabei verwendete Technologie ist aber für eine Automation ungeeignet bzw. erlaubt nur Messraten im Bereich von wenigen Messungen pro Sekunde. Anhand erster Vorversuche mit vorhandenen Messeinrichtungen zur LIBS-Spektrometrie am ILT konnte die Eignung der Messmethode am Beispiel von Kalkstein- und Dolomitproben bestätigt werden.

Das angestrebte weite Anwendungsfeld erfordert die flexible Auslegung der LIBS-Analyse zur Detektion der jeweilig relevanten Elemente in unterschiedlichen

Konzentrationsbereichen und Matrices. Im Allgemeinen sind Spektrometer auf CCD-Basis für diesen Anwendungsfall geeignet, erreichen aber nach dem gegenwärtigen Stand der Technik nur Messraten von wenigen Hz.

6 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Im Rahmen des Verbundprojektes wurden über die Projektkorporation hinaus mit Herrn Killmann (Institut für Aufbereitung und Recycling der RWTH Aachen), der bei der Anpassung der Objekterfassung mitwirkte, sowie mit Herrn Malzer (voestalpine Stahl GmbH), der die LIF-Messungen im Kalksteinwerk Steyrling begleitete, zusammengearbeitet.

7 Erzielte Ergebnisse

Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Arbeiten zusammengefasst. Das Hauptaugenmerk richtet sich dabei auf die Arbeitspakete, die vom AMR bearbeitet wurden. Die Darstellung der durchgeführten Arbeiten, bei denen das ILT federführend war, ist einem separaten Schlussbericht des ILT zu entnehmen.

Zu Beginn des Verbundprojektes wurden die Anforderungen an das zu entwickelnde Sortierverfahren ermittelt. Im Anschluss daran wurden die Proben für die erforderlichen Versuche beschafft und für die Versuchsdurchführung vorbereitet.

Nach erfolgter Probenvorbereitung wurden die für die Konzeption des Demonstrators benötigten Testversuche durchgeführt. Abschließend wird gezeigt, wie eine größere Menge an Kalkstein auf dem Demonstrator sortiert werden konnte, wobei der angestrebte Grenzwert hinsichtlich des MgO-Gehaltes jeweils eingehalten werden konnte.

7.1 Anforderungsanalyse

Um Zielvorgaben für das zu entwickelnde Sortiervorhaben zu definieren, wurde eine Anforderungsanalyse erstellt. Innerhalb dieser Analyse wurden die Systemanforderungen, die kritischen Verfahrensparameter und Anforderungen an die einzelnen Module ermittelt.

Zu den Systemanforderungen gehört eine Auslegung des Gesamtsystems auf bestimmte Materialklassen und damit verbundene Leistungsindikatoren und Leistungsmerkmale. Insbesondere wird der Demonstrator auf die Trennung von Kalkstein und Dolomit ausgelegt. Kalkstein und Dolomit sind sich mineralogisch sehr ähnlich und unterscheiden sich hauptsächlich durch den MgO-Gehalt. Dieser beträgt bei reinem Kalkstein 0 % und kann bei Dolomit bis ca. 20 % betragen. Um eine gleich bleibende Qualität bei der Zementproduktion sicherzustellen werden solche Lagerstätten selektiv im Steinbruch abgebaut und somit dolomitreiche Fraktionen ausgehalten. Diese Methode stößt allerdings an verfahrenstechnische Grenzen und es kann nicht bei allen Lagerstätten ein konstanter MgO-Gehalt gewährleistet werden. Dabei ist es in der Regel notwendig diesen Gehalt bei Überschreitung auf

unter 5 % zu senken. Des Weiteren sind hohe Durchsätze von ca. 150 t/h erforderlich um den üblichen Produktionsanlagen gerecht zu werden. Diese Durchsätze können mit einem EIGER System im Korngrößenbereich von 50–150 mm erreicht werden. Eine Bestimmung des Aufschlussgrades für drei repräsentative Lagerstätten hat ergeben, dass in diesem Korngrößenbereich Kalkstein und Dolomit als separate Einzelstücke auftreten und dass sie eine sehr homogene Mineralogie aufweisen.

In der Anforderungsanalyse werden die Rahmenbedingungen für die Auslegung des Demonstrators beschrieben. Darin wird im Besonderen auf die zur Materialklassifizierung notwendigen chemischen Elemente, die vorkommenden Konzentrationsbereiche und deren Verteilung im Sortiergut eingegangen. Eine detaillierte Betrachtung findet für den Anwendungsfall der Kalkstein–Dolomit Separation statt, wobei die relevanten Parameter für einen wirtschaftlichen Betrieb, wie zum Beispiel die erforderliche Produktreinheit und der Massendurchsatz, definiert werden.

7.1.1 Materialklassen

Ein Haupteinsatzgebiet von Kalkstein liegt in der Zementproduktion. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Zementklinkers dienen Mineralstoffe, welche die Hauptbestandteile des Zementes, Kalk, Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxid, enthalten. Diese Komponenten werden selten in der gewünschten Zusammensetzung in nur einem Rohstoff gefunden. Deshalb muss meistens ein berechnetes Gemisch einer kalkreichen Komponente (Kalkkomponente) mit einer kalkärmeren, jedoch mehr Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd enthaltenden Komponente (Tonkomponente) gewählt werden. Diese beiden Hauptkomponenten sind in der Regel Kalkstein und Ton oder Kalkstein und Mergel.

Kalkstein ist ein Sedimentgestein, das zum weitaus größten Teil in warmen Flachmeergebieten gebildet wird. Je nach Bildungsmilieu und Klima können im Meer gebildete Kalksteine unterschiedliche Beimengungen von tonigem oder sandigem Material enthalten, das durch Flüsse vom Festland herantransportiert wurde. Dabei

ergeben sich Mischungen zwischen sehr reinen Kalksteinen mit z. T. über 95 M.-% CaCO_3 und z. B. Tonsteinen mit nur wenigen Anteilen CaCO_3 . [21]

Es kann vorkommen, dass das üblicherweise zusammen mit dem Calciumcarbonat in unterschiedlichen Konzentrationen ausgefällte Magnesiumcarbonat später umgelagert wird. Hier bilden sich dann Dolomite, d. h. Gesteine mit etwa 30 M.-% CaO und 20 M.-% MgO. Zwischen reinen Kalksteinen und reinen Dolomiten gibt es alle Übergänge. In einer Rohmischung für den Klinkerbrand muss der MgO-Gehalt allerdings begrenzt werden, da im Klinker ein Wert von 5,0 M.-% nicht überschritten werden darf. Insofern müssen bei der Produktion von Kalkstein für die Zementproduktion die Anteile des Rohgesteins abgetrennt werden, die einen zu hohen MgO-Gehalt aufweisen. Dafür ist eine Unterscheidung der beiden wichtigsten in Kalkstein und Dolomit vorkommenden Mineralien nötig.

Diese beiden Minerale sind (mit Angabe ihrer elementaren Zusammensetzung):

- CALCIT CaCO_3
- DOLOMIT $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

7.1.2 Massendurchsatz

Um eine problemlose Integration in leistungsstarke Anlagen zur Kalksteinaufbereitung gewährleisten zu können, muss der Massendurchsatz für das zu entwickelnde Sortierverfahren auf einer späteren Produktionsmaschine in einem Bereich von 150 t/h liegen.

Da es sich bei dem zu entwickelnden Sortierverfahren um eine Einzelkornsortierung handelt, ist der erreichbare Durchsatz abhängig sowohl von der Masse der einzelnen zu trennenden Steine als auch von der Anzahl der Steine, die in einer bestimmten Zeit sortiert werden können. Die Masse wiederum ist abhängig von der Korngröße der einzelnen Steine.

Um einen modellhaften Zusammenhang zwischen der Korngröße und der Masse einzelner Teilchen zu ermitteln, wurden zwölf Steine vermessen. Dabei wurden die Durchgängigkeit durch verschiedene Siebgrößen getestet und daraufhin eine Einordnung der Steine in verschiedene Korngrößen durchgeführt. Zusätzlich wurde

die Masse der einzelnen Steine bestimmt. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Steinvermessung

Probenummer	Masse [kg]	Siebdurchgang [mm]
KM K 1	0,955	90
KM K 2	0,542	70
KM KP 3	1,07	90
KM KP 4	0,932	80
KM D 5	0,413	60
KM D 6	0,747	80
KM DP 7	0,784	80
KM DP 8	0,451	60
HR K 1	1,448	95
HR K 2	0,834	80
HR KP 3	1,71	120
HR KP 4	1,469	110
HR D 5	1,148	95
HR D 6	0,763	80
HR DP 7	0,8	80
HR DP 8	1,233	90

Mit Hilfe der gewonnenen Daten wurde überprüft, mit welcher mathematische Formel sich die Masse der einzelnen Steine in Relation zur Korngröße überschlägig berechnen lässt. Dabei erwies sich die Formel $\text{Masse [g]} = (\text{Dichte [g/cm}^3]) * (\text{Korngröße [mm]}^3 / (2000))$ als geeignet. Zwar liefert sie nicht für jeden Stein das exakte Ergebnis, aber unter Berücksichtigung der Inhomogenität der Kornform der einzelnen Steine ist eine überschlägige Bestimmung der Gesamtmasse bei einer großen Anzahl von Steinen möglich.

In Abhängigkeit von Korngröße und Anzahl der sortierten Steine ergeben sich somit in etwa die in Tabelle 2 dargestellten Massendurchsätze.

Tabelle 2: Erreichbare Massendurchsätze in Abhängigkeit der Korngröße

Durchsatz [t/h]		Korngröße [mm]										
		50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150
Anzahl Steine [1/s]	10	6,0	10,3	16,4	24,4	34,8	47,7	63,5	82,4	104,8	130,9	161,0
	15	8,9	15,5	24,5	36,6	52,2	71,6	95,2	123,6	157,2	196,3	241,5
	20	11,9	20,6	32,7	48,8	69,5	95,4	127,0	164,9	209,6	261,8	322,0
	30	17,9	30,9	49,1	73,3	104,3	143,1	190,5	247,3	314,4	392,7	483,0
	40	23,9	41,2	65,4	97,7	139,1	190,8	254,0	329,7	419,2	523,6	644,0
	50	29,8	51,5	81,8	122,1	173,9	238,5	317,4	412,1	524,0	654,4	804,9
	60	35,8	61,8	98,2	146,5	208,6	286,2	380,9	494,6	628,8	785,3	965,9
	70	41,7	72,1	114,5	171,0	243,4	333,9	444,4	577,0	733,6	916,2	1126,9
	80	47,7	82,4	130,9	195,4	278,2	381,6	507,9	659,4	838,4	1047,1	1287,9
	90	53,7	92,7	147,2	219,8	313,0	429,3	571,4	741,8	943,2	1178,0	1448,9
100	59,6	103,0	163,6	244,2	347,7	477,0	634,9	824,3	1048,0	1308,9	1609,9	

Massendurchsätze in einer Größenordnung von ca. 150 t/h sind bei einem angestrebten Korngrößenbereich von 100–150 mm möglich. Um diese Massendurchsätze in diesem Korngrößenbereich zu erreichen muss die Anzahl der zu sortierenden Teilchen zwischen 10 bis 30 pro Sekunde liegen.

Dementsprechend muss das zu verwendende Messsystem in der Lage sein, eine Messrate in diesem Bereich zu gewährleisten.

7.1.3 Produktreinheit

Der MgO-Gehalt des sortierten Kalksteins darf zur Zementklinkerherstellung einen Wert von 5 M.-% nicht überschreiten. Dies hat folgende Gründe. Enthält der Klinker als Nebenbestandteil nennenswerte Anteile an freiem MgO (Periklas), bildet sich daraus bei der Reaktion mit Wasser und $Mg(OH)_2$.

Dieses Hydroxid nimmt mehr Raum ein, als das ursprüngliche Oxid. Wenn es in grobkristalliner Ausbildung in größeren Mengen vorliegt, läuft die Reaktion mit Wasser sehr langsam ab und ist dann noch nicht abgeschlossen, wenn die Erhärtung des Zements schon begonnen hat. Freies MgO kann daher so genanntes Magnesiatreiben hervorrufen. Um das Magnesiatreiben zu verhindern, muss der MgO-Gehalt begrenzt werden. In der Zementnorm DIN EN 197-1 wird dazu ein Grenzwert von höchstens 5 M.-% MgO im Klinker vorgegeben.

Der zu entwickelnde Demonstrator muss daher in der Lage sein, aus einem Kalksteinhaufwerk mit einem MgO-Gehalt $> 5\%$ durch Ausschleusen von Anteilen mit einem hohen MgO-Gehalt ein Produkt zu erzeugen, dass für den MgO-Gehalt einen Wert von $< 5\%$ aufweist.

7.1.4 Relativbewegung der Einzelkörner

Im Bereich des ersten Sensors wird die genaue Lage der einzelnen Teilchen auf dem Band lokalisiert. Diese Information wird benötigt, um sie an die dahinter geschalteten Sensoren weiterzuleiten. Unter Berücksichtigung der Bandbewegung können dann die jeweiligen Teilchen zielgenau mit den Lasern des LIBS- bzw. LIF-Moduls anvisiert werden. Dieses Verfahren ist nur dann möglich, wenn die Teilchen ihre Position auf dem Band nach der Lokalisierung nicht mehr verändern. Sollten sich die Teilchen nach diesem Zeitpunkt noch relativ zum Band bewegen, kann eine genaue Anvisierung mittels der Laser nicht mehr erfolgen. Außerdem ergibt sich noch ein weiteres Problem, wenn sich die Teilchen nach dem Eintritt in die Sensormodule noch relativ zum Band bewegen. Die durch die Sensoren analysierten Teilchen werden je nach ihrer chemischen Zusammensetzung entweder als Wertstoff oder als Bergematerial eingestuft. Aufgrund dieser Einstufung erfolgt am Ende des Bandes eine Trennung des Materials mittels Druckluftdüsen. Die Ansteuerung dieser Düsen erfolgt unter Berücksichtigung der Lokalisierung der Teilchen auf dem Band sowie der Bandbewegung. Aus diesem Grund können die Teilchen nur dann exakt mit einem Druckluftimpuls ausgeschleust werden, wenn sie ihre Position relativ zum Band nicht mehr verändern.

Aus diesen Gründen ist die Relativbewegung der Teilchen auf dem Band nach dem Eintritt in den Bereich der Ortserfassung zu minimieren. Es ist nicht zwingend notwendig, dass die Teilchen sich auf dem Band absolut in Ruhe befinden, ein leichtes Wackeln oder Kippen ist beherrschbar. Lediglich eine Relativbewegung der Teilchen zum Band ist problematisch.

7.2 Probencharakterisierung

Im Rahmen des Projektes wurde eine Reihe von Referenzprobensätzen erstellt. Anhand der Einzelsteine aus den Referenzprobensätzen wurden sowohl LIF- als auch LIBS-Versuche durchgeführt. Diese Versuche dienten dazu, die beiden laserspektrometrischen Verfahren zu kalibrieren.

So sollten die Messwerte, die bei den jeweiligen Versuchen ermittelt wurden, in Relation zum MgO-Gehalt der Einzelsteine gesetzt werden.

Ziel dabei war die Ermittlung eines zur Auswertung geeigneten Zusammenhangs zwischen Messsignal und MgO-Gehalt.

Die zur Integration in die Referenzprobensätze vorgesehenen Steine wurden dazu jeweils einer standardisierten Prozedur unterzogen.

Zu Beginn wurde jeder Stein sorgfältig mit Wasser gewaschen, um anhaftende Verunreinigungen zu beseitigen. Anschließend wurde die Oberfläche getrocknet. Von den gereinigten und getrockneten Steinen wurden hochauflösende Digitalaufnahmen unter definierten Lichtbedingungen gemacht. Hierfür wurde ein spezieller Fotografiestand aufgebaut, der eine gleich bleibende Beleuchtung ermöglicht.

Im Anschluss daran wurden die Steine jeweils mit einer Steinsäge in der Mitte geteilt. Von einer der beiden Hälften wurde eine ca. 5 mm dünne Scheibe abgeschnitten.

Die Schnittscheiben wurden in einer Scheibenschwingmühle auf eine Korngröße von <math><70\ \mu\text{m}</math> gemahlen. Die Massen der Steinmehlproben sowie der beiden verbliebenen Steinhälften wurden dokumentiert. Anhand der Steinmehlproben wurde jeweils eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) durchgeführt, um die Anteile der relevanten Gehalte an MgO und CaO zu bestimmen.

Insgesamt wurden 130 Steine dieser Prozedur unterzogen. Daraus resultierten die folgenden Referenzprobensätze.

7.2.1 Referenzprobensatz Hastenrath/Kornelimünster

Für die ersten Messungen wurden insgesamt 12 Steine aus den zwei nahe beieinander gelegenen Lagerstätten Hastenrath und Kornelimünster verwendet.

Aus der Lagerstätte Kornelimünster wurden jeweils drei Steine mit niedrigem bzw. erhöhtem MgO-Gehalt verwendet, aus der Lagerstätte Hastenrath drei Steine Dolomit sowie drei Steine Kalk. Die folgenden beiden Abbildungen zeigen jeweils exemplarisch eine Aufnahme einer Dolomit- bzw. einer Kalksteinprobe.



Abbildung 2: Dolomitprobe



Abbildung 3: Kalksteinprobe

Die Analyse der zu Pulver gemahlene Steinscheiben ergab die in der Tabelle 3 zusammengefassten Ergebnisse.

Tabelle 3: RFA Analysen Referenzprobensatz 1

Referenzprobensatz 1			
Lagerstätte	Nummer	MgO [%]	CaO [%]
Hastenrath	1	14,7	35,7
	2	18,8	33,9
	3	16,6	34,5
	4	0,2	55,8
	5	0,0	57,3
	6	0,0	57,9
Kornelimünster	7	22,1	32,5
	8	0,5	57,7
	9	22,6	33,3
	10	21,0	32,5
	11	22,0	33,4
	12	21,6	33,1

Im ersten Referenzprobensatz befinden sich somit Steine mit einem MgO-Gehalt von deutlich weniger als 1 % sowie MgO-reiche Steine mit Gehalten von zum Teil mehr als 20 %.

7.2.2 Referenzprobensatz Iran

Der zweite Referenzprobensatz besteht aus insgesamt 18 Einzelsteinen einer iranischen Kalklagerstätte.

Der Betreiber dieser Lagerstätte schilderte während eines Informationsgesprächs zum EIGER-Projekt, dass er das Problem hat, in seinem Endprodukt den Grenzwert von 5 % MgO-Gehalt zu gewährleisten. Bislang kann nur durch einen selektiven Abbau dieser Grenzwert eingehalten werden. Da der Betreiber sehr an der Entwicklung eines neuen Verfahrens interessiert ist, stellte er für die Entwicklung Steine für den Referenzprobensatz 2 zur Verfügung. Die bei der Analyse der zu Gesteinsmehl gemahlene Schnittscheiben der Referenzprobenstücke ermittelten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: RFA Analysen Referenzprobensatz 2

Referenzprobensatz 2			
Lagerstätte	Nummer	MgO [%]	CaO [%]
Iran	IRO1	0,10	55,90
	IRO2	0,10	55,90
	IRO3	0,10	55,90
	IRO4	0,10	55,90
	IRO5	0,10	55,90
	IRO6	0,10	55,90
	IRO7	0,10	55,90
	IRO8	0,53	55,00
	IRO9	7,77	46,70
	IRO10	13,80	38,20
	IRO11	0,99	54,00
	IRO12	0,79	54,50
	IRO13	11,90	41,70
	IRO14	11,00	42,70
	IRO15	16,00	35,40
	IRO16	3,57	51,10
	IRO17	6,70	47,80
	IRO18	6,84	47,80

Der Referenzprobensatz 2 enthält einige Stücke, die fast keinen Anteil an MgO enthalten, aber auch einige Stücke, die mittlere und hohe MgO-Gehalte aufweisen.

Da im Rahmen der Auswertung der ersten Versuchsreihen einige Fragen nicht geklärt werden konnten, wurde beschlossen, zusätzliche, vergrößerte Referenzprobensätze zu beschaffen.

Damit sollte vor allem einem Umstand Rechnung getragen werden. In den ersten beiden Referenzprobensätzen standen jeweils zu wenig Probenstücke aus den einzelnen Lagerstätten zur Verfügung standen. Somit konnte – jede Lagerstätte für sich genommen – nur ein Teilbereich der theoretisch möglichen MgO-Konzentrationen von 0 bis ca. 20 M.-% abgedeckt werden.

Daher richtete sich das Hauptaugenmerk bei den neuen anzufertigenden Probensätzen darauf, so viele Einzelstücke in den neuen Referenzprobensatz aufzunehmen, dass zum einen Einzelstücke mit einer möglichst breiten Streuung

des MgO-Gehaltes vorlägen, zum anderen eine gute Abdeckung des von 0 bis ca. 20 M.-% reichenden Spektrums des MgO-Gehaltes gegeben wäre.

Die beiden neuen Probensätze stammen aus Hagen-Halden bzw. dem österreichischen Steyring.

7.2.3 Referenzprobensatz Hagen-Halden

Für diesen neuen Referenzprobensatz wurden seitens des AMR Steine aus dem Tagebau des Dolomitwerkes Hagen-Halden beschafft. Zu diesem Zweck fuhren Mitarbeiter des AMR zu dem betreffenden Tagebau und suchten kurz nach einer Sprengung aus dem frischen Haufwerk ca. 100 Einzelstücke heraus. Aus diesem Ausgangsmaterial wurden später am AMR insgesamt 50 Einzelstücke zufällig ausgewählt und in der gleichen Art und Weise wie bereits zuvor bei den ersten beiden Referenzprobensätzen behandelt.

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen jeweils eine Aufnahme einer Dolomit- bzw. einer Kalksteinprobe.



Abbildung 4: Dolomitprobe Hagen-Halden

Die Schnittscheiben wurden wiederum zu einem feinen Pulver gemahlen und anschließend mittels Röntgenfluoreszenzanalyse auf ihre MgO- und CaO-Gehalte hin untersucht. Die dabei ermittelten Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst.



Abbildung 5: Kalksteinprobe Hagen-Halden

Tabelle 5: RFA Analysen Referenzprobensatz 3

Referenzprobensatz 3						
Lagerstätte	Nummer	MgO [%]	CaO [%]	Nummer	MgO [%]	CaO [%]
Hagen-Halden	HH 01	3,41	45,10	HH 26	11,40	33,80
	HH 02	3,12	45,60	HH 27	14,80	37,70
	HH 03	16,50	26,50	HH 28	10,80	44,60
	HH 04	4,50	43,60	HH 29	5,54	42,70
	HH 05	9,65	37,40	HH 30	17,80	27,80
	HH 06	13,30	32,50	HH 31	11,40	35,40
	HH 07	17,70	27,30	HH 32	2,85	45,90
	HH 08	1,67	46,20	HH 33	17,20	27,80
	HH 09	17,00	28,30	HH 34	3,51	45,60
	HH 10	6,56	41,70	HH 35	17,30	28,10
	HH 11	17,00	27,90	HH 36	10,70	42,70
	HH 12	6,41	41,60	HH 37	2,75	52,70
	HH 13	16,70	27,80	HH 38	13,70	32,40
	HH 14	1,63	47,20	HH 39	11,10	20,60
	HH 15	1,21	55,20	HH 40	3,56	54,30
	HH 16	15,90	29,00	HH 41	4,70	43,60
	HH 17	3,37	44,10	HH 42	13,00	40,10
	HH 18	17,10	28,00	HH 43	6,00	49,10
	HH 19	10,30	36,80	HH 44	17,20	28,20
	HH 20	16,70	27,60	HH 45	10,40	42,00
	HH 21	17,40	26,90	HH 46	8,25	39,20
	HH 22	5,12	42,60	HH 47	6,91	41,30
	HH 23	16,30	27,80	HH 48	10,10	36,70
	HH 24	15,60	29,60	HH 49	6,52	41,30
	HH 25	4,42	50,50	HH 50	4,42	44,70

Anhand der Analyseergebnisse kann festgestellt werden, dass sich somit im Referenzprobensatz Hagen-Halden Steine mit sehr kleinen, aber auch Steine mit hohem MgO-Gehalt befinden. Der Bereich zwischen den Extremwerten wird durch eine Vielzahl von Steinen gut repräsentiert.

Dies war angestrebt, da die beiden zuvor angefertigten Referenzprobensätze dies für sich alleine betrachtet zumindest nicht in dieser Weise aufwiesen.

7.2.4 Referenzprobensatz Steyrling

Nachdem in einer aufwendigen Messkampagne im Kalksteinwerk Steyrling (Österreich) eine Vielzahl an LIF-Messungen sowohl an Steinen der bereits angefertigten Referenzprobensätze sowie an einigen Referenzproben des Steinbruchbetreibers voestalpine durchgeführt worden waren, wurde mit dem zuständigen Ansprechpartner vor Ort vereinbart, dass für ausgiebigere Versuche in Aachen eine größere Menge an frischem Material aus dem Steinbruch zur Verfügung gestellt wird. Dazu wurden im Steinbruch an verschiedenen Stellen Proben gezogen und zu einer Gesamtprobe vermischt, die daraufhin zur weiteren Bearbeitung an das AMR verschickt wurde.

Aus der mehrere hundert Kilogramm betragenden Gesamtprobe wurden 50 Einzelstücke zufällig ausgewählt. Diese Einzelstücke wurden wie zuvor auch die Proben der anderen Referenzproben gereinigt, in zwei Teile geschnitten und von einem Schnittstück eine Scheibe abgeschnitten.

Von den Schnittstücken wurden Digitalaufnahmen angefertigt. Die Schnittscheibe wurde auf Analysefeinheit zerkleinert. Das dabei erhaltene Pulver wurde im Anschluss mittels RFA auf die Zusammensetzung hin untersucht.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 6 zusammenfassend dargestellt.

Dieser Referenzprobensatz deckt nach Angabe des zuständigen Qualitätsbeauftragten von voestalpine den in der Lagerstätte zu erwartenden Bereich der MgO-Gehaltsverteilung ausreichend gut ab.

Tabelle 6: RFA Analysen Referenzprobensatz 4

Referenzprobensatz 4						
Lagerstätte	Nummer	MgO [%]	CaO [%]	Nummer	MgO [%]	CaO [%]
Steyrling	ST01	0,94	54,7	ST26	2,23	51,7
	ST02	2,45	52,6	ST27	7,60	46,7
	ST03	1,76	53,5	ST28	6,57	47,5
	ST04	0,35	55,3	ST29	12,5	41,4
	ST05	3,80	51,4	ST30	6,69	47,7
	ST06	0,92	54,3	ST31	0,44	55,1
	ST07	1,75	53,7	ST32	18,4	33,8
	ST08	0,40	55,2	ST33	18,5	34,4
	ST09	1,68	53,8	ST34	0,45	55,1
	ST10	0,37	55,1	ST35	3,35	51,1
	ST11	1,54	53,9	ST36	0,7	54,5
	ST12	3,94	50,6	ST37	3,97	51,1
	ST13	0,56	55,2	ST38	8,55	45,6
	ST14	15,2	37,8	ST39	1,11	54,4
	ST15	2,72	52,7	ST40	1,86	52,9
	ST16	0,31	54,9	ST41	2,08	53,1
	ST17	17,2	35,7	ST42	5,05	49,9
	ST18	0,53	54,9	ST43	9,49	44,9
	ST19	5,92	48,8	ST44	3,17	51,5
	ST20	0,33	54,8	ST45	0,45	55,2
	ST21	8,69	45,7	ST46	11,1	43,9
	ST22	4,74	49,8	ST47	6,34	48,1
	ST23	1,55	53,7	ST48	0,68	54,5
	ST24	2,69	52,1	ST49	14,6	38,8
	ST25	18,9	33,9	ST50	11,5	42,1

Die beiden folgenden Abbildungen zeigen eine MgO-arme bzw. eine MgO-reiche Probe aus dem Referenzprobensatz Steyrling.

Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die beiden Proben optisch kaum voneinander unterscheiden lassen, obwohl sie einen deutlichen Unterschied von knapp 15 % in ihren MgO-Gehalten aufweisen.

Dies verdeutlicht exemplarisch die Notwendigkeit eines neuen Verfahrens zur Unterscheidung dieser Fraktionen.



Abbildung 6: magnesiumarme Probe



Abbildung 7: magnesiumreiche Probe

7.3 Vereinzlungsversuche

Im Rahmen der Vereinzlungsversuche wurde getestet, welche Massendurchsätze sich mittels einer bestehenden Vereinzlungseinheit realisieren lassen.

Des Weiteren wurde analysiert, in wieweit sich die Lage der Steine nach der Aufgabe auf das Band beruhigt, bzw. ab welchem Zeitpunkt keine Relativbewegung der Steine zum Band mehr erfolgt.

Für die Vereinzlungsversuche wurde eine geeignete Vibrationsförderrinne beschafft und ein Versuchsstand mit einer Rutschenkonstruktion und einem frequenzgeregelten Förderband aufgebaut. Die Steine wurden mittels dieser Vibrorinne, die mit maximaler Amplitude arbeitete, über eine Rutsche auf das Förderband aufgegeben. Die Bandgeschwindigkeit betrug 2,58 m/s. Die Breite des Förderbandes wurde mittels geeigneter Seitenleisten auf 300 mm begrenzt. Zur Durchsatzermittlung wurde die Zeit, die alle Steine benötigten, um auf das Band zu gelangen, mit gemessen.

Zur Beurteilung der Beruhigung der Steine auf dem Band wurden die Versuche mit einer Videokamera dokumentiert. Zusätzlich wurden Bilder mit einer Digitalkamera aufgenommen, um einen Überblick über Verteilung der Steine auf dem Band zu erhalten. Die folgenden Abbildungen geben einen Überblick über die Versuchsanordnung.



Abbildung 8: Seitenansicht auf den Vereinzelungsversuchsaufbau



Abbildung 9: Vorderansicht auf den Vereinzelungsversuchsaufbau

Die Vibrorinne wurde während aller Versuche jeweils mit maximaler Amplitude betrieben. Um unterschiedliche Massendurchsätze zu erzeugen, wurde die Neigung der Vibrorinne verändert.

Bei der maximal einstellbaren Neigung der Rinne wurde für die Zeit, die alle Steine benötigen, um über die Rutsche aufs Band zu gelangen, ein Wert von 10 Sekunden gemessen. Unter Berücksichtigung der Masse ergab sich damit ein Durchsatz von 9 t/h. Hochgerechnet auf eine Bandbreite von 1 m und einer dementsprechend leistungsstärkeren Vibrorinne ergab sich damit ein Massendurchsatz von 30 t/h.

Um den Durchsatz noch weiter zu steigern, wurden die Steine in den folgenden Versuchen mittels einer Schubvorrichtung in der Rinne zum Austrag hin geschoben. Dadurch konnte der Massendurchsatz auf einen Wert von 22,5 t/h erhöht werden. Bezogen auf eine Bandbreite von 1 m ergab sich damit ein Durchsatz von 75 t/h.

Anhand der Videoaufnahmen, die während der Versuche aufgenommen wurden, konnte festgestellt werden, dass sich bereits kurz nachdem die Steine auf das Band gelangten, eine weitgehende Beruhigung des Materials eingestellt hatte. Zwar lagen die Steine nicht absolut ruhig auf dem Band, aber eine relevante Veränderung der Position der einzelnen Steine relativ zum Band fand nicht mehr statt.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Verteilung der Steine auf dem Band während der Versuche.



Abbildung 10. Vereinzelung auf dem Band

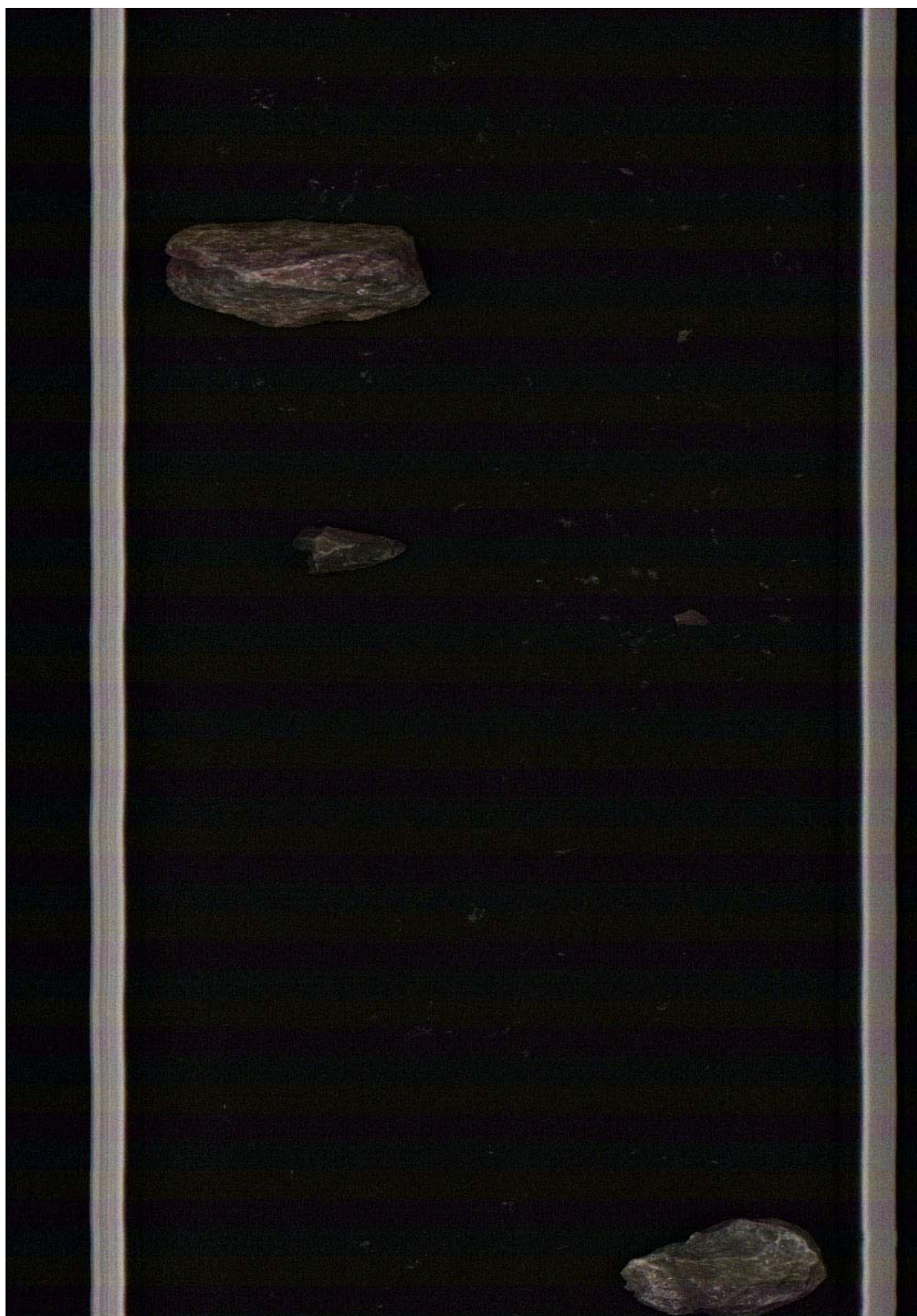


Abbildung 11: Aufnahme mittels Zeilenkamera

Die durchgeführten Vereinzelungsversuche zeigen, dass es möglich ist, bei einem Material der Körnung 60 – 100 mm Durchsätze von bis zu 75 t/h pro Meter Förderbandbreite zu realisieren. Dieser Durchsatz lässt sich bei entsprechend größeren Korngrößen noch weiter steigern. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass sich das Material auf dem Band so weit beruhigt, dass eine spätere Erfassung mittels Sensoren problemlos möglich sein sollte.

Anhand der Vereinzelungsversuche wurden für die Entwicklung des Demonstrators die folgenden Schlussforderungen gezogen:

Um eine ausreichende Beruhigung des Materials auf dem Band sicherzustellen, sollte den Sensoren eine Vorlaufstrecke des Bandes von ca. 3,5 m vorgeschaltet sein. Nach dieser Vorlaufstrecke ist von einer ausreichenden Materialberuhigung auszugehen. Für den Aufbau der Sensoren wird eine Bandlänge von 1,5 m angenommen. Damit ergibt sich die Gesamtlänge des Förderbandes zu 5 m. Die erforderliche Bandbreite beträgt 400 mm. Die Geschwindigkeit des Bandes sollte stufenlos regelbar sein und Einstellungen von 2 bis 3,5 m/s ermöglichen. Die Aufgabe sollte derart gestaltet sein, dass das Material von einer 400 mm breiten Vibrorinne über eine gebogene Rutsche auf das Band aufgegeben wird. Durch eine kombinierte Seitenbegrenzung aus Wellkanten und Seitenblechen wird das Abspringen von Einzelkörnern vom Band verhindert. Der Fördergurt muss aus robustem, dickem (~5 mm) Förderbandgummi bestehen, um den abrasiven Eigenschaften des Fördergutes zu widerstehen.

Die Trenneinheit soll an den Abwurf des Förderbandes angeschlossen werden. Eine Leiste aus Druckluftdüsen, die von diskreten Druckluftventilen beaufschlagt werden, sollte unterhalb der Wurfparabel der abgeworfenen Einzelkörner angeordnet werden. Somit würden die auszuschleusenden Teilchen nach oben in Flugrichtung ausgetragen. Um beide Materialströme mechanisch zu trennen ist ein verstellbarer Splitter derart anzuordnen, dass er die ausgeschleusten Teilchen vom Durchlassstrom trennt. Die Trennkammer sollte aus verstärkten Edelstahlblechen gefertigt und von innen mit Schleißschutzmatten ausgekleidet sein.

Versuche in einem Testaufbau des AMR haben gezeigt, dass sich für wenig beanspruchte Flächen der Austragskammer Gummimatten eignen. Für stark beanspruchte Flächen ist der Einsatz von PU Platten vorgesehen, die sich durch eine höhere Beständigkeit gegenüber Scherbeanspruchung auszeichnen.

7.4 LIF-Messungen

Während des Projektes wurden diverse Messreihen durchgeführt, die zum Ziel hatten, die Eignung der LIF-Technologie für den Anwendungsfall Kalkstein/Dolomit zu überprüfen und die wichtigsten Parameter für die Konzeption des LIF-Moduls zu ermitteln. Dazu wurden Vorversuche bei der Firma m.u.t. und weitere Versuchsreihen im Technikum des ILT sowie im Kalksteinwerk Steyrling durchgeführt.

7.4.1 Vorversuche

Um eine Grundlage für die Konzeptionierung und Auslegung des LIF-Moduls zu erlangen wurden durch das AMR Messungen auf einem bestehenden LIF-Analyser bei der Firma m.u.t. durchgeführt. Dazu wurde Material des Referenzprobensatzes 1 verwendet und im nassen und trockenen Zustand gemessen.

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau bestand aus dem LIF-Analyser LA-2 der Firma m.u.t., der auf einem Untergestell aufgebockt war, einem Messrechner und einer Probenhalterung, die unter dem Messstrahl des Analysers angebracht war. Abbildung 12 zeigt den Aufbau des LIF-Analysers bei m.u.t. in Wedel.



Abbildung 12: Versuchsaufbau LIF-Analyser

Angeregt wurde mit einem Laser der Wellenlänge 266nm und das Fluoreszenzereignis wurde mit zwei parallelen Fotovervielfachern (PMT) gemessen. Vor die PMT wurden Bandpassfilter der Wellenlängen 365 nm bzw. 435 nm geschaltet. Diese Kombination hatte bei vorangegangenen Untersuchungen im Rahmen der Entwicklung eines statischen LIF-Analysers bereits die besten Messergebnisse erzielt. Mit einer extrem schnellen Wandlerkarte wird dabei das analoge Signal der PMT digitalisiert und in einem Zeitfenster von 200 ns nach Auslösung des Laserpulses aufgezeichnet. Die Messungen haben eine zeitliche Auflösung von 5ns, werden aber durch die Messsoftware geglättet bzw. interpoliert. Zur schnellen Bewertung der Messungen wurden Integrationsgrenzen über die Messzeit gesetzt. Diese Integrale werden als W1, W2 und W3 bezeichnet. Durch die Quotientenbildung aus diesen Integralen können stabile Messwerte erzielt werden,

die unabhängig von den Schwankungen der gesamten Signalamplitude sind. Abbildung 13 gibt die schematische Messanordnung des LIF-Analysers wieder.

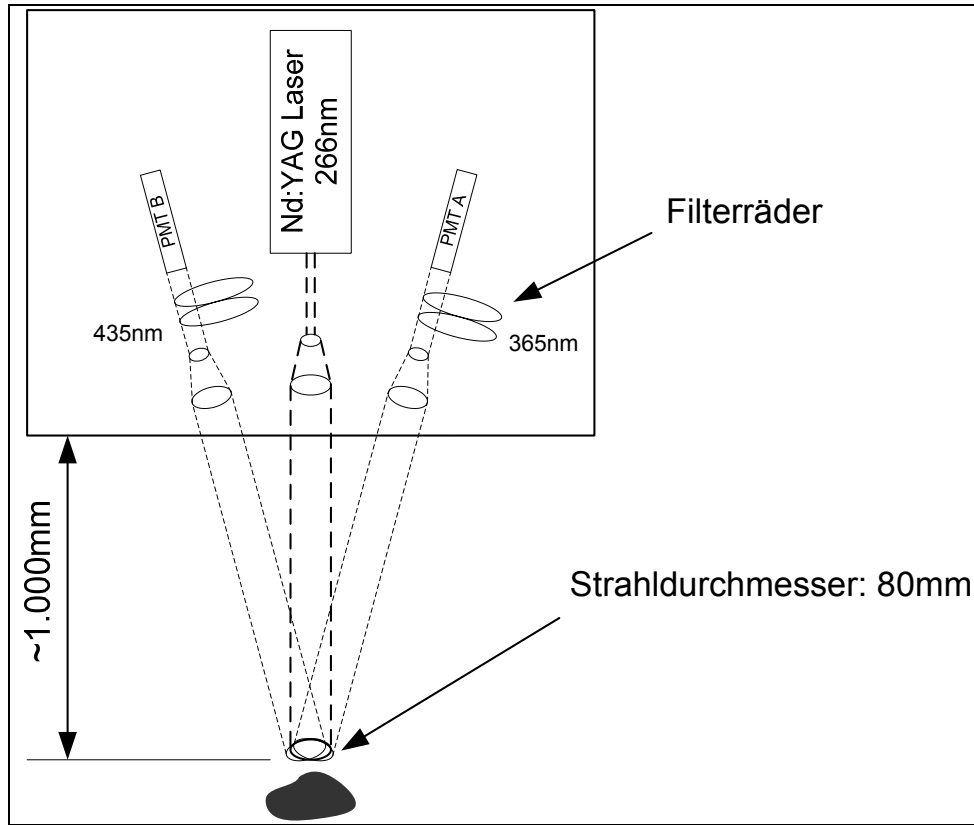


Abbildung 13: Messanordnung des LIF-Analysers

Versuchsergebnisse

Es folgen exemplarisch die Messwerte der Messungen mit Proben der Lagerstätte Hastenrath. Die Tabelle 7 zeigt die Messwerte der Integrale W1 bis W2 für beide Wellenlängen (A=365nm und B=435nm) und alle sinnvollen Quotienten der Integrale.

Tabelle 7: LIF-Messwerte Referenzprobensatz 1a

	Probe	W1 A	W2 A	W3 A	W1 B	W2 B	W3 B	W2/W3 A	W1/W2 A	W1/W3 A	W2/W3 B	W1/W2 B	W1/W3 B	W1 A/B	W1A/W2B
Trocken	1	39.899	28.016	10.329	12.440	7.781	3.738	2,71	1,42	3,88	2,08	1,60	3,33	3,21	5,13
	2	36.678	25.019	9.798	13.469	8.398	4.028	2,55	1,47	3,74	2,09	1,60	3,34	2,72	4,37
	3	31.624	20.552	9.739	12.427	7.457	4.141	2,11	1,54	3,25	1,80	1,67	3,00	2,54	4,24
	4	50.686	32.316	17.166	15.045	8.980	5.037	1,88	1,57	2,95	1,78	1,68	2,99	3,37	5,64
	5	56.034	34.608	19.897	14.254	8.535	4.754	1,74	1,62	2,82	1,80	1,67	3,00	3,93	6,57
	6	47.034	30.307	14.893	16.408	9.875	5.415	2,04	1,55	3,16	1,82	1,66	3,03	2,87	4,76
Nass	1	27.770	19.597	6.906	6.997	4.359	2.225	2,84	1,42	4,02	1,96	1,61	3,14	3,97	6,37
	2	25.404	18.219	6.056	7.534	4.853	2.218	3,01	1,39	4,20	2,19	1,55	3,40	3,37	5,23
	3	48.333	35.919	9.031	33.468	15.144	17.004	3,97	1,29	5,13	0,89	2,21	1,97	1,38	3,06
	4	39.075	24.798	12.809	10.072	8.178	3.197	1,94	1,58	3,05	1,93	1,63	3,15	3,88	6,33
	5	52.633	32.552	18.639	11.740	7.117	3.809	1,75	1,62	2,82	1,87	1,65	3,08	4,48	7,40
	6	42.001	29.059	11.123	22.914	13.973	7.426	2,61	1,45	3,78	1,88	1,64	3,09	1,83	3,01

Die Messwerte stellen den Mittelwert aus 40 Laserpulsen auf jede Probe dar. In Abbildung 14 sind exemplarisch die Mittelwerte der Abklingkurven aller Proben in trockenem Zustand zu sehen. Es ist deutlich ersichtlich, dass Kalkstein ein stärkeres Abklingverhalten besitzt.

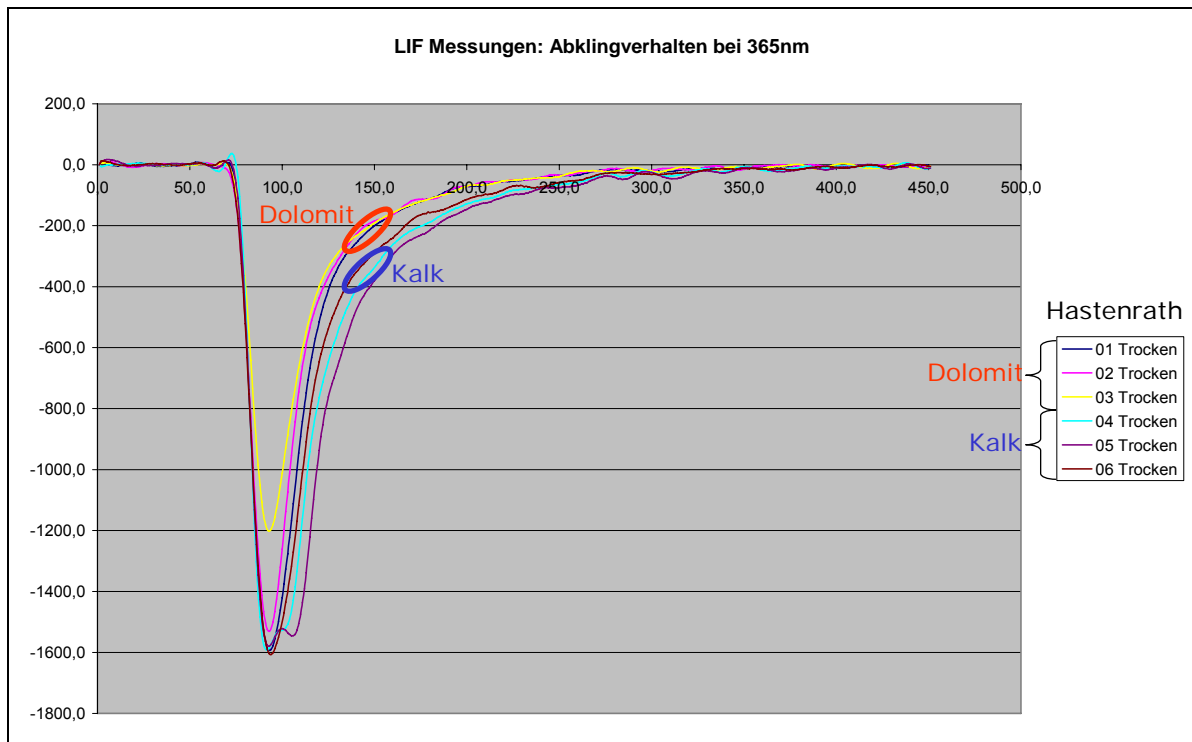


Abbildung 14: Zeitaufgelöste LIF-Messungen Referenzprobensatz 1a

Abbildung 15 zeigt drei ausgewählte Quotienten der LIF-Messungen für alle sechs Proben und zwar jeweils in nassem und trockenem Zustand. Mittels Quotienten A 0/42 ns lässt sich eine gute Unterscheidung von Kalkstein und Dolomit vornehmen. Dieser Messwert wird nur unwesentlich durch die Materialfeuchtigkeit beeinflusst, es gibt nur einen Ausreißer bei nassem Kalkstein.

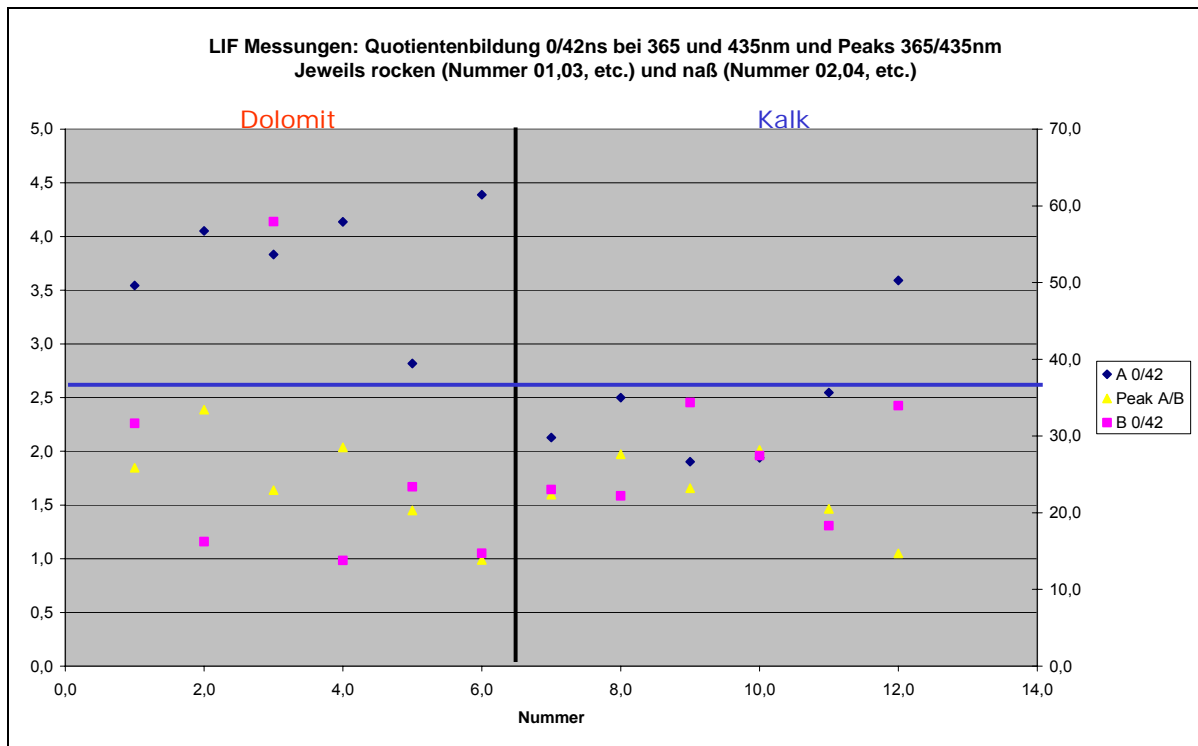


Abbildung 15: Quotienten der LIF-Messungen Referenzprobensatz 1

Bewertung der Versuchsergebnisse

Die Vorversuche zeigen, dass sich Kalkstein und Dolomit mittels eines 266 nm Lasers und Detektion bei 365 nm und 435 nm unterscheiden lassen und zwar unabhängig von der Feuchtigkeit des Materials.

Allerdings wird auch deutlich, dass die Messung der Abklingzeit unerlässlich ist, da eine alleinige Messung der Fluoreszenzintensität nicht ausreicht. Dies impliziert den Einsatz eines gepulsten Lasersystems und schließt eine kontinuierliche „Ausleuchtung“ des Messbereichs aus.

7.4.2 LIF-Messungen an Förderbandstücken

Ziel der Untersuchungen

Auf Basis der bis zum ersten Meilenstein durchgeführten Vorversuche wurde auf dem diesbezüglichen Verbundtreffen beschlossen, weitere LIF-Messungen an den Proben der Referenzprobensätze 1 und 2 durchzuführen. Zu diesem Zweck wurde der für die Vorversuche verwendete LIF-Analyser der Firma m.u.t an das ILT

versand und dort im Technikum aufgestellt. Die geplanten Versuche wurden in Kooperation zwischen ILT und AMR durchgeführt. Diese Messungen verfolgten das Ziel, die Grundlage für die Konzeptionierung und Auslegung des LIF-Moduls zu verbessern. Dazu sollte unter anderem untersucht werden, welchen Einfluss das Fluoreszenzverhalten von Förderbändern auf das Messverfahren hat.

Versuchsaufbau

Für die Messreihen wurde der LIF-Analyser LA-2 der Firma m.u.t verwendet. Dieser befand sich auf einem Untergestell, so dass der Abstand zwischen Laseraustrittsöffnung und zu messender Probe ca. 1 m betrug. Die Steuerung der Messungen sowie die Aufzeichnung der dabei ermittelten Daten erfolgte mittels eines Messrechners. Nachdem das System erfolgreich in Betrieb genommen worden war, wurde mit den Testmessungen begonnen. Dazu wurden die zu messenden Proben jeweils auf einer nichtfluoreszierenden Unterlage in den Messstrahl des LIF-Analysers platziert. Angeregt wurde mit einem Laser der Wellenlänge 266nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz. Das Fluoreszenzereignis wurde mit zwei parallel arbeitenden Photomultipliern (PMT) gemessen. Vor den beiden PMT befindet sich jeweils ein Filterrad, auf dem verschiedenen Linienpassfilter installiert sind. Zusätzlich befindet sich vor jedem Photomultiplier ein zweites Filterrad, das mit verschiedenen Attenuatoren bestückt ist. Mit Hilfe dieser Attenuatoren kann das Fluoreszenzlicht stufenweise abgeschwächt werden. Zusätzlich kann die Empfindlichkeit der Signale der beiden Photomultiplier durch die angelegte PMT-Spannungen angepasst werden. Dabei betragen die maximal einstellbaren Spannungen für PMT A 1199 Volt und für PMT B 1200 Volt. Die Einstellungen bezüglich der Linienpassfilter, der Attenuatoren und der PMT-Spannungen können mit Hilfe der Bediensoftware des LIF-Analysers gesteuert werden.

Versuchsergebnisse

Es wurden Messungen an insgesamt zehn Testobjekten durchgeführt. Bei diesen Testobjekten handelte es sich um eine angerostete Stahlplatte, drei Förderbandstücke, fünf Proben von gemahlenem Kalkstein unterschiedlicher Körnung und einem weißen Blatt Papier.

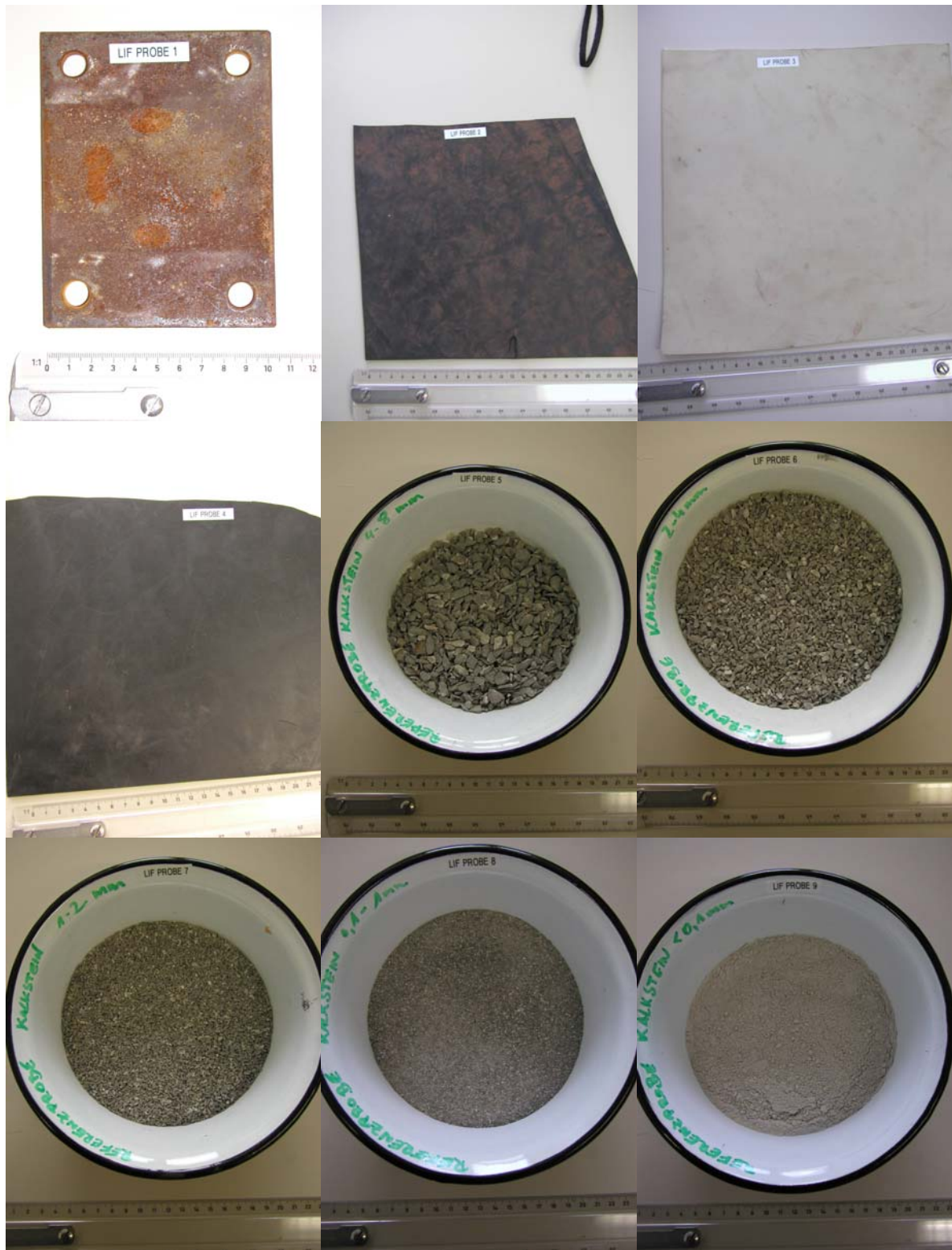


Abbildung 16: Verwendete Testproben 1 bis 9

Es wurden die Intensitäten der Fluoreszenzsignale für alle 10 Testproben bei jeder einstellbaren Linienpassfiltereinstellung separat untersucht. Dazu wurde ermittelt, auf welche Werte die Spannungen für PMT A und PMT B angehoben werden mussten, so dass im zeitlichen Verlauf des PMT-Signals ein Maximalwert von 1,4 Skalenteilen auf der Ordinate in der Anzeige der Steuersoftware nicht überschritten wurde.

Dazu wurde die PMT-Spannung im Verlauf einer Messung jeweils sukzessive erhöht bis entweder die maximal einstellbare PMT-Spannung erreicht wurde oder zuvor der maximale Pegel des Signalverlaufs die Grenze von 1,4 Skalenteilen tangierte. Je schwächer das Fluoreszenzsignal war, desto stärker musste die PMT-Spannung angehoben werden.

Anhand der Messungen wurde festgestellt, dass die verrostete Stahlplatte die geringste und das weiße Blatt Papier bei fast allen Wellenlängen die stärkste Fluoreszenz aufwies. Zudem konnte bei den drei verschiedenen Förderbandstücken bei fast allen Wellenlängen ein stärkeres Fluoreszenzsignal als bei den gemahlten Kalksteinproben beobachtet werden.

In Bezug auf die Konzeption des LIF-Moduls bedeutet dies, dass für eine Einzelkornsortierung die Anregung durch ein gerichtetes Scannen einzelner Partikel nach Objekterfassung erfolgen muss, um sicherzustellen, dass das eigentlich zu messende LIF-Signal des Gesteins nicht von einem höheren LIF-Signal des Förderbandes gestört bzw. überstrahlt wird.

7.4.3 LIF-Messungen an Referenzproben zur Kalibration

In Rahmen dieser Versuchsreihe wurden Messungen an den 30 Gesteinsproben der Referenzprobensätze Hastenrath, Kornelimünster und Iran durchgeführt.

Das Ziel der Messungen war, einen funktionellen Zusammenhang zwischen LIF-Messsignal der Referenzproben und deren MgO-Gehalt zu ermitteln

Zu Beginn dieser Messreihe wurde für jede Wellenlänge untersucht, welche Einstellungen bezüglich der PMT-Spannungen und der Abschwächungsfilter (Attenuatoren) der beiden Kanäle für die Messungen aller zehn Proben am besten geeignet waren. Ziel der Messungen war es, Einstellungen zu ermitteln, bei denen

im zeitlichen Verlauf des PMT-Signals eines LIF-Ereignisses maximal 1,4 Skalenteile auf der Ordinate in der Steuersoftware des LIF-Analysers angezeigt wurden.

Angestrebt war dabei, die höchstmöglichen PMT-Spannungen zu ermitteln, bei denen diese Grenze von 1,4 Skalenteilen bei sämtlichen Testobjekten gerade nicht überschritten wurde. Eine möglichst hohe PMT-Spannung war deshalb angestrebt, um die zwischen den verschiedenen Testobjekten auftretenden Unterschiede im zeitlichen Verlauf der PMT-Signale zu maximieren. Andererseits sollte die Grenze von 1,4 Skalenteilen eingehalten werden, weil sich beim Überschreiten dieser Grenze Sättigungseffekte einstellen können, die eine Auswertung des LIF-Signals unmöglich machen. Zudem erlaubte die Ermittlung der Höhe der einzustellenden PMT-Spannungen eine Aussage über die Intensität der Fluoreszenz der einzelnen Proben.

Je geringer die einzustellende PMT-Spannung ist, um die Grenze von 1,4 Skalenteilen zu erreichen, desto stärker fluoresziert die jeweilige Probe.

In einer zweiten Versuchsreihe wurden anschließend Messungen an den Referenzprobensätze Hastenrath, Kornelimünster und Iran durchgeführt.

Auch bei dieser Messreihe wurden für alle Proben und Wellenlängen im Rahmen von kontinuierlichen Fluoreszenzmessungen die maximal einstellbaren PMT-Spannungen ermittelt, so dass das Fluoreszenzsignal 1,4 Skalenteile aufwies. Dabei wurden insgesamt 450 Kombinationen getestet (30 Gesteinsproben, 7 Linienpassfilter für PMT A und 8 Linienpassfilter für PMT B).

Eine Auflistung der verwendeten Linienpassfilter ist in Tabelle 8 gegeben.

Tabelle 8: Verwendete Linienpassfilter

Detektionskanal	Wellenlänge der Bandpassfilter [nm]
PMT A	320
	365
	380
	420
	480
	532
	630
PMT B	320
	365
	435
	500
	532
	550
	600
	632

Der Vergleich sämtlicher Messungen ergab als niedrigsten einzustellenden Wert für PMT A 994 V und für PMT B 925 V. Um eventuell auftretenden Sättigungseffekten bei der anschließend durchgeführten Messreihe vorzubeugen wurde daher beschlossen, die dabei verwendeten PMT-Spannungen geringfügig weiter abzusenken. Daher wurde für PMT A eine Spannung von 950 V (Attenuator 4) und für PMT B eine Spannung von 875 V (Attenuator 5) eingestellt.

Bei diesen Spannungseinstellungen wurden anschließend alle 30 Proben mit sämtlichen zur Verfügung stehenden Linienpassfiltern auf ihr Fluoreszenzverhalten hin untersucht. Dabei bestand jede Gesteinsmessung aus 50 Einzelmessungen, die gespeichert und gemittelt wurden.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte jeweils durch Integration der zeitlichen Verläufe der Messsignale innerhalb der Messgrenzen von -10 ns bis 50 ns.

Die auf diese Weise ermittelten Intensitäten wurden ins Verhältnis gesetzt. Sämtliche Intensitätskombinationen wurden in Abhängigkeit der MgO-Gehalte auf Korrelation hin untersucht. Als beste Kombination erwies sich dabei die Verwendung der Linienpassfilter 365 nm und 420 nm.

Das Kalibrierdiagramm für diese Kombination ist in Abbildung 17 dargestellt.

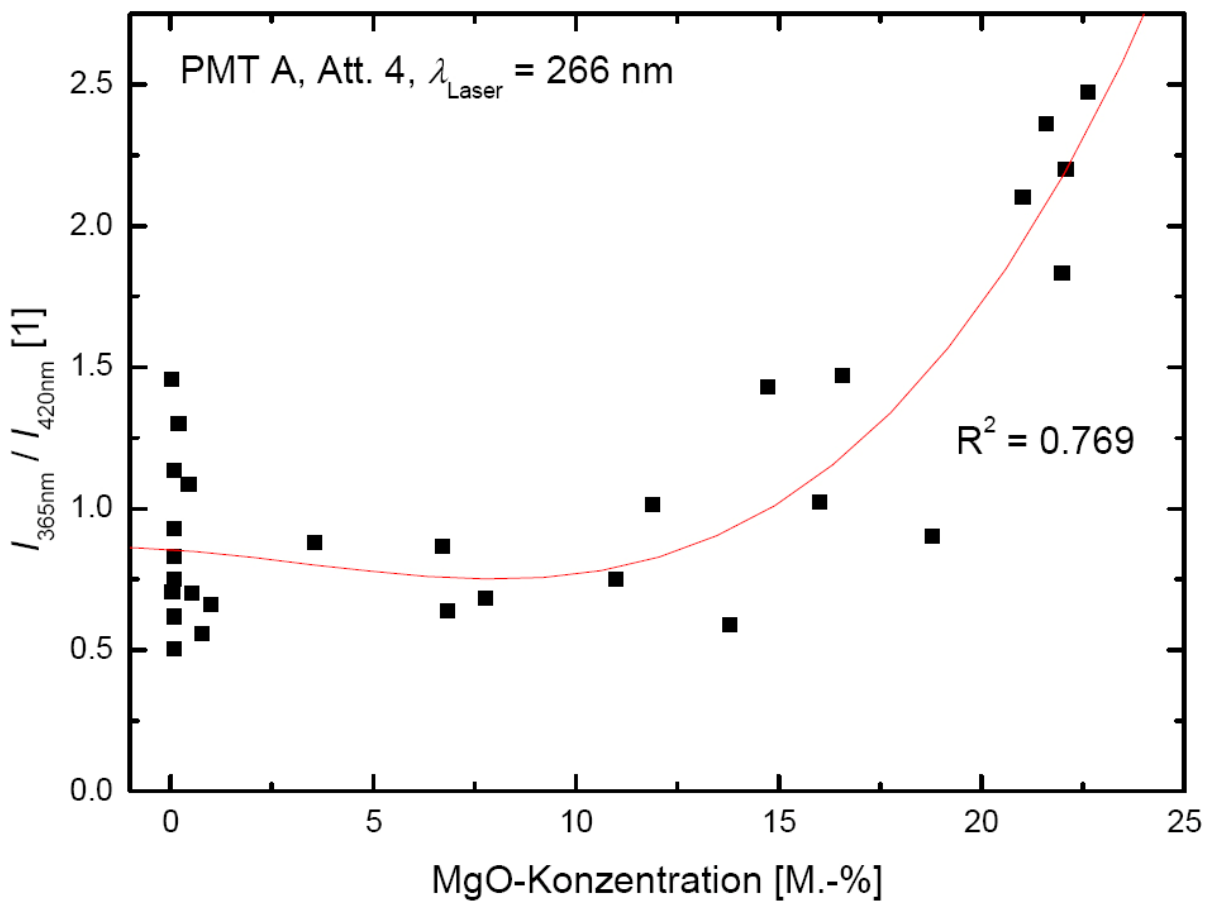


Abbildung 17: Kalibrierdiagramm

Die Auswertung der Messergebnisse zeigte, dass eine exakte Einordnung der Gesteinsproben nach ihrem MgO-Gehalt mit Hilfe des verwendeten LIF-Analysers nicht möglich war. Lediglich eine Unterscheidung der Fraktionen > 20 M.-% MgO und < 20 M.-% MgO konnte vorgenommen werden.

7.4.4 LIF-Messungen im Kalksteinwerk Steyrling

Ziel der Untersuchungen

Um die Datenbasis zur Konzeptionierung des LIF-Moduls zu verbreitern, wurde eine weitere Messkampagne durchgeführt. Diese fand im Steinbruch Steyrling des Anwenderkreismitglieds voestalpine statt.

Dort ist ein LIF-Analyser installiert, der zur Qualitätsüberwachung des dort abgebauten Kalksteins verwendet wird. Zusammen mit einem Vertreter von m.u.t. sowie dem zuständigen Ansprechpartner vor Ort wurden sowohl einige Stücke aus den Referenzprobensätzen als auch Steine des Steinbruchs Steyrling in einer dreitägigen Messkampagne auf ihr Fluoreszenzverhalten hin untersucht.

Aufbau vor Ort

Im Steinbruch Steyrling (Österreich) wird Kalkstein gewonnen, der vor allem bei der Stahlproduktion Verwendung findet. Um die dazu erforderlichen Produktqualitäten zu gewährleisten, wird der MgO-Gehalt des gewonnenen Materials nach dem Primärbrecher mittels LIF-Technologie überwacht.

Nachdem ein Backenbrecher das Aufgabematerial zerkleinert hat, erfolgt der Abtransport des Brechgutes mittels Förderband (vgl. Abbildung 18). Die Korngröße des gebrochenen Kalksteins liegt in einem Bereich von 0–200 mm. Nach einer Bandübergabe wird das zerkleinerte Material auf einem zweiten Förderband unter einem Container entlang geführt. In diesem Container ist ein LIF-Analyser installiert. Der Laser schießt senkrecht von oben herab auf das auf dem Förderband befindliche Material mit einer Frequenz von 1 Hz.

Die dabei aufgezeichneten und ausgewerteten Daten sollen einen Durchschnittswert für den MgO-Gehalt des Kalksteins ermitteln. Dabei wird üblicherweise eine Zeitspanne von zehn Minuten betrachtet.



Abbildung 18: Primärbrecher mit nachgeschaltetem Förderband

Der für die Beschickung des Backenbrechers verantwortliche Fahrer des Schaufelradladers kann den ermittelten Durchschnittswert auf einer am Brecher installierten Anzeigetafel ablesen und somit durch eine geeignete Wahl des Ladepunktes die MgO-Gehalte des aufgegebenen Kalksteins beeinflussen.



Abbildung 19: Materialverteilung auf dem Förderband

Da die Laserpulse des LIF-Analysers mit konstanter Frequenz auf das nicht vereinzelte Material auf dem Förderband treffen und nicht auf einzelne Steine gerichtet werden können, werden nicht Fluoreszenzsignale einzelner Steine aufgezeichnet. Dies ist für die gewünschte Ermittlung der Durchschnittswerte für den MgO-Gehalt auch nicht erforderlich. Für eine Analyse des Fluoreszenzverhaltens einzelner Steine ist dieses System daher ursprünglich nicht geeignet.

Es besteht allerdings zusätzlich die Möglichkeit, zu Analysezwecken gezielt einzelne Steine im Strahlengang des Lasers zu positionieren. Dazu ist unterhalb des Containers eine Schubladvorrichtung angebracht.

Diese Vorrichtung wurde für die vor Ort durchgeführten Testmessungen verwendet.



Abbildung 20: Container mit integriertem LIF-Analyser

Das in Steyrling eingesetzte LIF-System ist in seiner Bauart mit dem am ILT aufgebauten LIF-Analyser 2 der Firma m.u.t. vergleichbar.

Der eingesetzte Big Sky Laser hat eine Wellenlänge von 266 nm. Die Repetitionsrate beträgt 1 Hz. Es sind zwei Messkanäle im Einsatz, die unterschiedliche Linienpassfilter verwenden. Bei PMT A ist ein 435nm Linienpassfilter installiert, bei PMT B ein 365 nm Linienpassfilter.

Verwendete Proben

Vor Ort wurden Messungen an Referenzproben der Referenzprobensätze Iran und Hagen-Halden durchgeführt. Zusätzlich wurden auch einige Referenzproben aus dem Steinbruch Steyrling von der Firma voestalpine für die Messungen zur Verfügung gestellt. Einen Überblick über die verwendeten Steine sowie deren Zusammensetzung gibt Tabelle 9 wieder.

Die Auswahl der zu messenden Steine wurde derart gestaltet, dass möglichst der gesamte Bereich der in den Referenzproben enthaltenen MgO-Konzentrationen abgedeckt wurde (vgl. Abbildung 21).

Tabelle 9: Verwendete Proben und deren MgO-Gehalt

Probe #	MgO [%]	Probe #	MgO [%]
HH 01	3,41	HH 49	6,52
HH 05	9,65	HH 50	4,42
HH 06	13,3	HH38	13,7
HH 08	1,67	IR 01	0,1
HH 08	1,67	IR 08	0,525
HH 13	16,7	IR 09	7,77
HH 15	1,21	IR 10	13,8
HH 19	10,3	IR 11	0,988
HH 21	17,4	IR 13	11,9
HH 24	15,6	IR 14	11
HH 25	4,42	IR 15	16
HH 26	11,4	IR 16	3,57
HH 27	14,8	IR 17	6,7
HH 28	10,8	VA 02	1,0
HH 29	5,54	VA 03	3,0
HH 31	11,4	VA 04	4,8
HH 32	2,85	VA 05	7,9
HH 36	10,7	VA 08	1,2
HH 37	2,75	VA 09	10,3
HH 40	3,56	VA 10	3,0
HH 41	4,7	VA 11	13,6
HH 42	13	VA 12	2,3
HH 43	6	VA 13	0,7
HH 45	10,4	VA 15	0,6
HH 46	8,25		

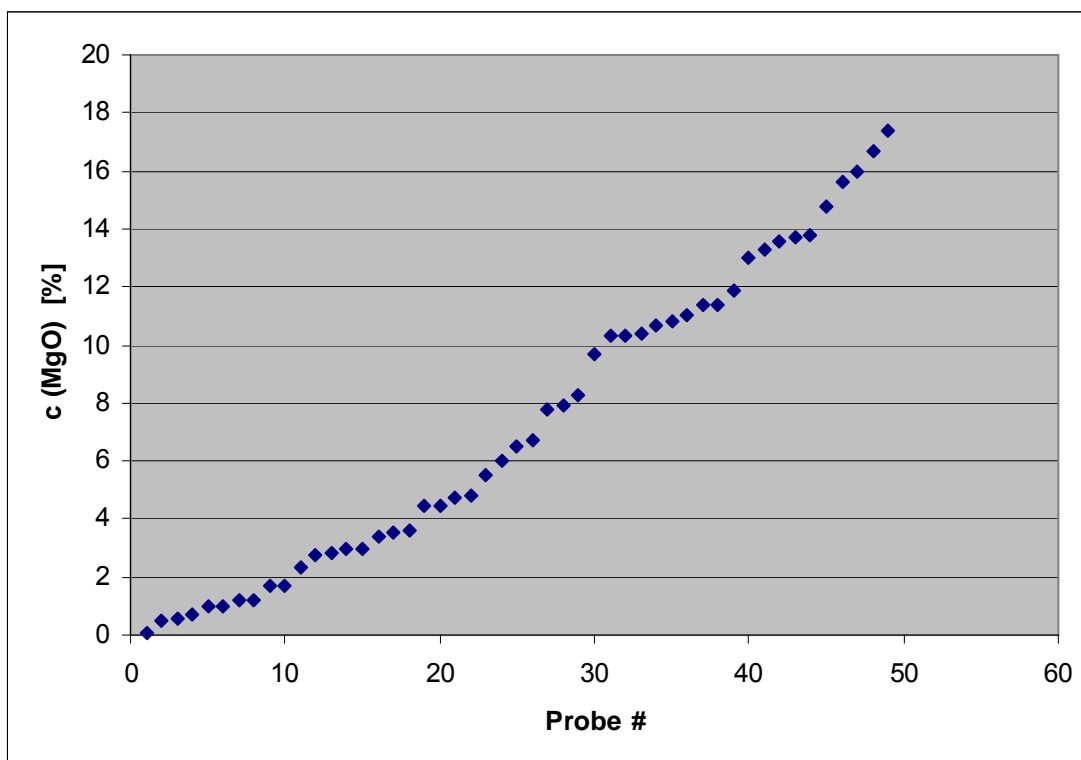


Abbildung 21: Verteilung der MgO-Gehalte der verwendeten Steine

Ergebnisse der Messungen

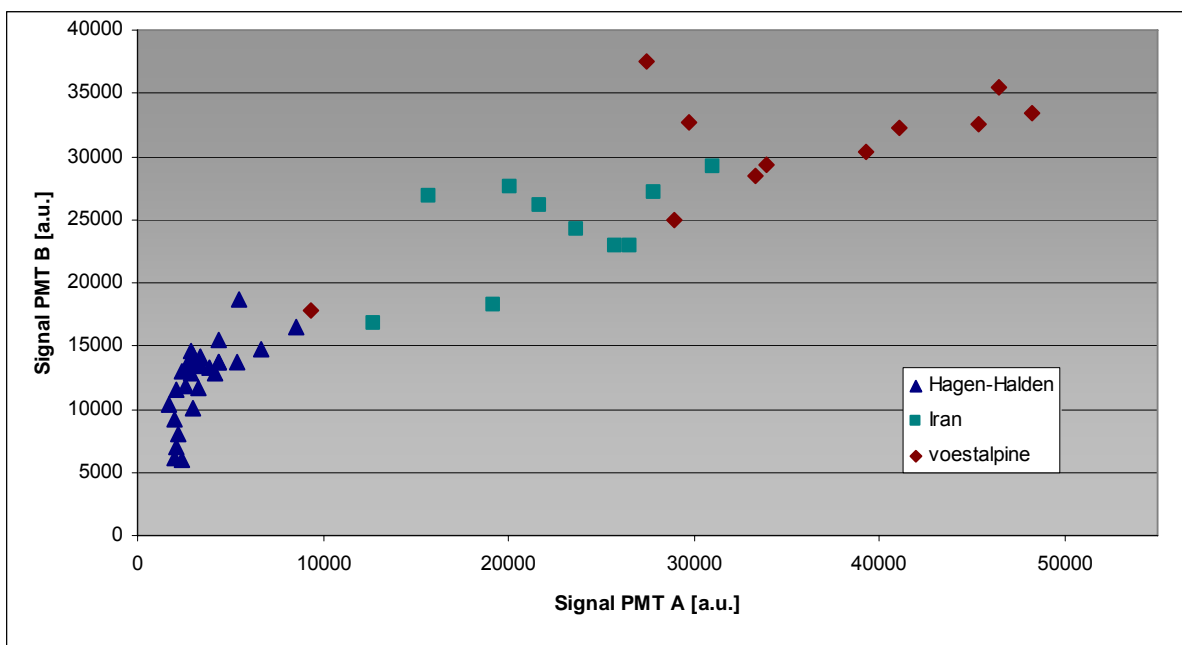
Für die Auswertung der Fluoreszenzsignale wurden jeweils die Mittelwertdateien von 100 aufeinander folgenden Laserimpulsen verwendet.

Von jeder der gemittelten Messsignalkurven wurden die Integrale für die Zeitspanne von -10 ns bis 50 ns berechnet. Dies wurde für beide Messkanäle durchgeführt. Die dabei ermittelten Werte sind zusammenfassend in Abbildung 22 dargestellt.

Es ist ersichtlich, dass sich die Referenzproben der verschiedenen Lagerstätten hinsichtlich der gemessenen beiden Integrale für PMT A bzw. PMT B voneinander unterscheiden.

Eine Unterscheidung der Proben nach ihrer Lagerstätte ist mit diesem Verfahren möglich.

Es ist angestrebt nun einen Zusammenhang zwischen jeweiligem Fluoreszenzsignals und MgO-Gehalt der Probe zu identifizieren. Um diesen Zusammenhang zu untersuchen wurden die ermittelten Integrale der Messsignalkurven jeweils in Relation zu den MgO-Gehalten der verwendeten Steine gesetzt. Dies ist in Abbildung 23 bzw. Abbildung 24 zusammenfassend dargestellt.



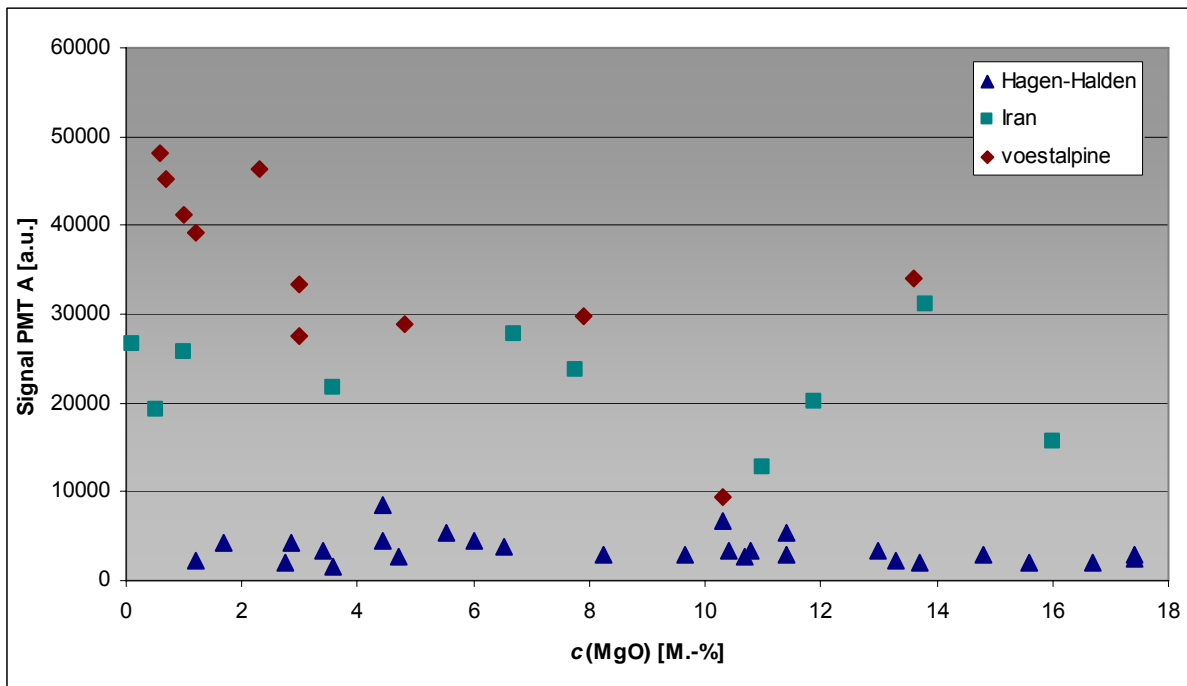


Abbildung 23: Verhältnis MgO-Gehalt zu Messkurvenintegral für PMT A

Bei den Proben von voestalpine ist eine Einteilung der Einzelstücke in Klassen mit einem MgO-Gehalt von $> 3\%$ bzw. $< 3\%$ realisierbar. Proben mit MgO-Gehalten $< 3\%$ weisen PMT-Signale im Bereich > 35000 auf. Proben mit MgO-Gehalten $> 3\%$ weisen PMT-Signale im Bereich von < 35000 auf. Der angestrebte MgO-Gehalt im Produkt beträgt 5% . Durch dosierte Beimischung MgO-reicher Anteile kann dieser Wert eingehalten werden.

Das Ziel, mit Hilfe der auf LIF-Detektion basierenden Technologie ein hochwertiges Produkt zu erzeugen, ist somit realisierbar, unter der Voraussetzung dass weitere Messungen an zusätzlichen Proben diese Ergebnisse bestätigen.

Im Gegensatz zu den Proben von voestalpine konnte sowohl für die Proben der Lagerstätte Hagen-Halden als auch für die Proben der iranischen Lagerstätte beim ersten Messkanal (PMT A) kein funktionaler Zusammenhang zwischen MgO-Gehalt und integriertem Messsignal festgestellt werden.

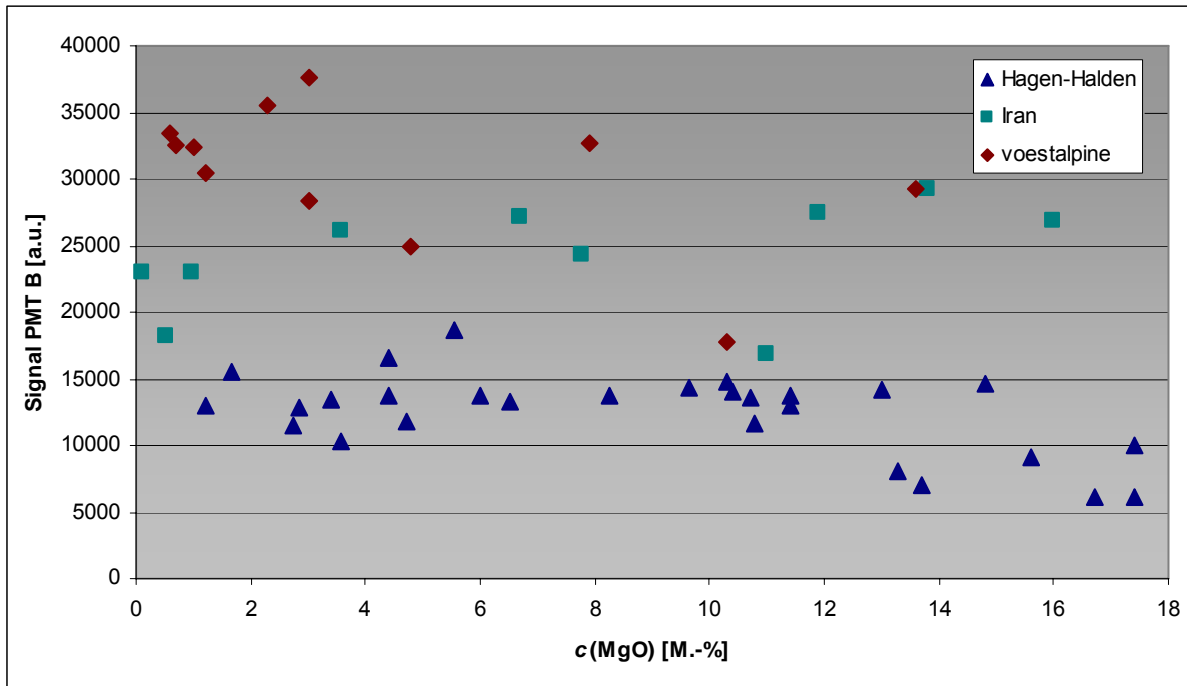


Abbildung 24: Verhältnis MgO-Gehalt zu Messkurvenintegral für PMT B

Beim zweiten Messkanal (PMT B) konnte bei keinem der drei getesteten Probensätze ein direkter funktionaler Zusammenhang zwischen dem integrierten Messsignal und der jeweiligen MgO-Konzentration festgestellt werden.

Um etwaige Schwankungen der Messwerte auszugleichen, wurde zusätzlich das Verhältnis der jeweiligen Integrale für PMT A und PMT B zueinander ermittelt und in Abbildung 25 gegen die MgO-Gehalte der gemessenen Proben aufgetragen. Hierbei bestätigt sich die mögliche Trennung von Anteilen > 3% und < 3% bei den Proben von voestalpine. Weitere Zusammenhänge ergaben sich nicht.

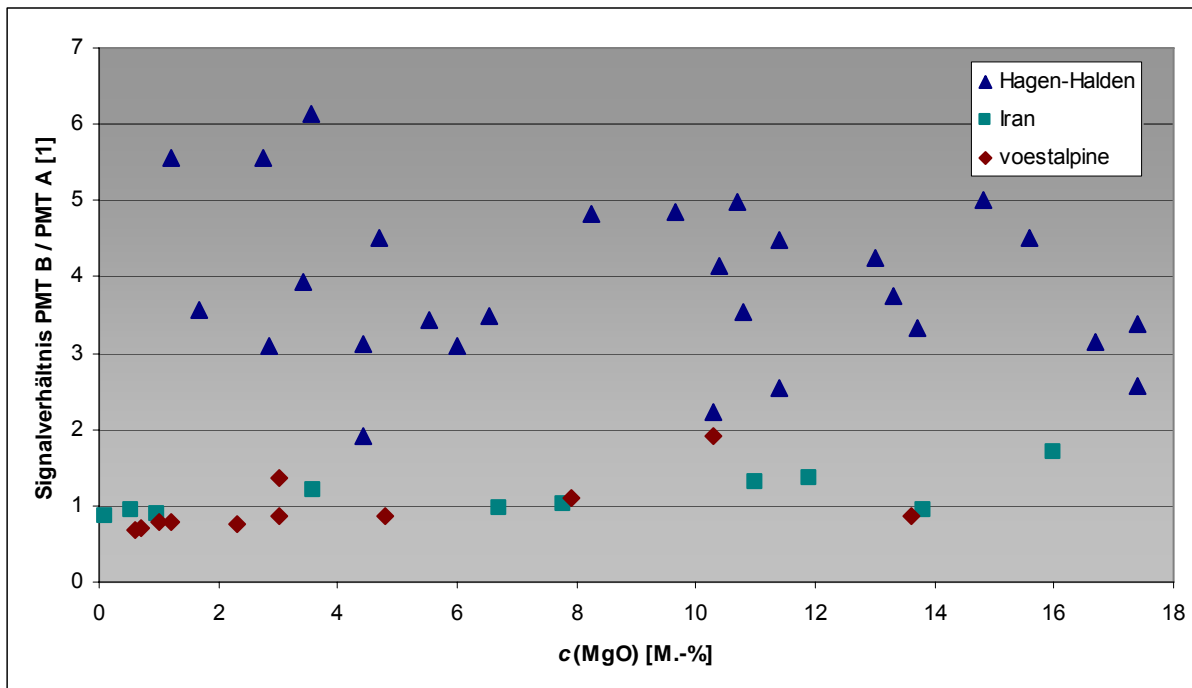


Abbildung 25: MgO-Gehalt in Relation zum Verhältnis der Integrale

7.4.5 Überprüfung der Eignung der Linienpassfilter

Um nochmals zu überprüfen, ob die bei den Messreihen verwendeten Linienpassfilter tatsächlich den potentiell relevanten Spektralbereich abdecken, in dem die Fluoreszenzereignisse auftreten, wurden am ILT Testmessungen mit einem Echelle-Spektrometer durchgeführt.

Das verwendete Echelle-Spektrometer deckt einen Wellenlängenbereich von 200 bis 780 nm ab. Für die Messungen wurden einige Referenzprobenstücke jeweils mit 100 Laserimpulsen beschossen.

Bei der Untersuchung der Fluoreszenzsignalkurven konnte festgestellt werden, dass eine Fluoreszenzstrahlung in einem Bereich von ca. 300 – 450 nm auftritt.

Das jeweilige Maximum der Fluoreszenzstrahlung lag bei einer Wellenlänge von ca. 360 nm. Somit kann festgestellt werden, dass die im LIF-Analyser verwendeten Linienpassfilter den potentiell relevanten Spektralbereich ausreichend abdecken.

Dies deutet darauf hin, dass die Schwierigkeiten bei der Ermittlung einer direkten Korrelation zwischen Fluoreszenzsignal und MgO-Gehalt am Messverfahren selbst liegen könnten. Dazu wurde eine abschließende Versuchsreihe durchgeführt.

7.4.6 Abschließende LIF-Versuchsreihe

Im Rahmen der Messkampagne in Steyring wurde mit dem Anwenderkreismitglied voestalpine vereinbart, dass eine größere Probenmenge für die weiteren Versuche in Aachen zur Verfügung gestellt wird.

Aus dieser Probe wurde der Referenzprobensatz 4 erstellt (siehe 7.2.4) erstellt, der für die abschließenden LIF-Versuchsreihen verwendet wurde. Gemessen wurde wiederum mit dem LIF-Analyser 2 von m.u.t..

Im Rahmen dieser Versuchsreihe wurden für die LIF-Messungen jeweils beide Schnittstücke und davon jeweils beide Seiten – also die raue, unbearbeitete Seite und die Schnittseite – mit den Laserpulsen beschossen und die jeweiligen Fluoreszenzsignale ausgewertet. Als Linienpassfiltereinstellung kamen 365 und 435 nm zum Einsatz.

Für die Auswertung der Fluoreszenzsignale wurden jeweils die Mittelwertdateien von 100 aufeinander folgenden Laserimpulsen verwendet.

Von jeder der gemittelten Messsignalkurven wurden die Integrale für die Zeitspanne von -10 ns bis 50 ns berechnet. Dies wurde für beide Messkanäle durchgeführt.

Die bei den Messungen erzielten Ergebnisse sowie deren Auswertung sind im Anhang im Abschnitt 13.2 zusammengefasst. Dabei bedeuten die verwendeten Indizes folgendes:

Die beiden Schnittstücke wurden jeweils mit dem Index A bzw. B benannt.

Von diesen beiden Schnittstücken wurde dann jeweils die raue, unbearbeitete Seite mit dem Index 1, die Schnittseite mit dem Index 2 versehen.

Auf diese Weise kann ein Vergleich zwischen den Fluoreszenzsignalen an verschiedenen Positionen ein und desselben Referenzprobenstückes gezogen werden.

In der folgenden Tabelle 10 sind exemplarisch die LIF-Messwerte von drei Referenzproben dargestellt.

Anhand dieser können zwei prinzipielle Probleme der verwendeten LIF-Technologie dokumentiert werden.

Zwei der Referenzproben (ST 46 und ST 50) haben einen ähnlichen MgO-Gehalt von ca. 11 %, bzw. knapp darüber, der mittels RFA der pulverisierten Schnittscheiben ermittelt wurde. Dennoch wurden deutlich unterschiedliche LIF-Signale festgestellt. Im Gegensatz dazu haben die beiden Referenzproben ST 48 und ST 50 deutlich ähnlichere LIF-Messwerte, obwohl sie sich hinsichtlich ihres MgO-Gehaltes stark unterscheiden. Der Unterschied beträgt über 10 %. Zudem ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, dass der MgO-Gehalt der Referenzprobe ST 48 mit 0,68 % deutlich unter und der der Referenzprobe ST 50 deutlich über dem für das Endprodukt einer Kalksteinsortierung angestrebten Grenzwert von 5 % MgO liegt.

Tabelle 10: LIF-Messwerte von drei Referenzproben

Probe	PMT A	PMT B	Verhältnis PMT A/B	Mittelwert A	Mittelwert B	Verhältnis MW A/B	MgO [%]
ST46_A_1	19283,39	1187,88	16,23	11,69		2,15	11,1
ST46_A_2	13112,20	1837,03	7,14				
ST46_B_1	12240,52	1622,08	7,55		7,66		
ST46_B_2	13537,55	1743,13	7,77				
ST48_A_1	22611,89	5171,30	4,37	4,46		0,93	0,68
ST48_A_2	18404,71	4042,43	4,55				
ST48_B_1	7574,92	1606,82	4,71		5,59		
ST48_B_2	19012,42	2941,65	6,46				
ST50_A_1	12173,71	2317,13	5,25	5,70		1,06	11,5
ST50_A_2	20300,20	3306,77	6,14				
ST50_B_1	11775,41	2366,34	4,98		6,36		
ST50_B_2	21601,37	2792,65	7,74				

Diese beiden Beispiele aus der abschließenden LIF-Versuchsreihe verdeutlichen die bereits in den vorhergehenden Messreihen festzustellende Problematik. Es ist kaum möglich, einen funktionalen Zusammenhang zwischen LIF-Signal und MgO-Gehalt der Referenzproben festzustellen.

Des Weiteren zeigt sich bei der Auswertung der Messdaten, dass ein weiteres Problem hinsichtlich der Verwendbarkeit der LIF-Messsignale für eine Kalksteinsortierung besteht.

An den verschiedenen Stellen der Referenzproben wurden unterschiedlich starke LIF-Signale detektiert. Die Abweichung ist dabei derart hoch, dass sich teilweise die LIF-Signale einer einzelnen Referenzprobe stärker voneinander unterscheiden, als

die Signale unterschiedlicher Proben mit zum Teil deutlich voneinander abweichenden MgO-Gehalten.

7.4.7 Fazit der LIF-Versuchsreihen

Im Verlauf der zahlreichen Messungen stellte sich heraus, dass es kaum möglich ist, einen direkten funktionalen Zusammenhang zwischen LIF-Signal einer Probe und ihrem jeweiligen MgO-Gehalt zu ermitteln. Gleichwohl kann es in manchen Fällen möglich sein, zumindest eine grobe Einteilung in zwei Klassen unterschiedlicher MgO-Gehalte zu erzielen. So konnte im Abschnitt 7.4.3 gezeigt werden, dass es möglich war, mit Hilfe der ermittelten Kalibrationsdaten die Referenzproben in Anteile, deren MgO-Gehalt unter, bzw. über einem Schwellenwert von ca. 20 % zu differenzieren.

Des Weiteren ergab die Auswertung der Versuchsdaten, dass die an einer Referenzprobe beobachteten Fluoreszenzsignale zum Teil erheblich von der Position der gemessenen Stelle der Probe abhängen. Dieser Einfluss der Oberfläche der zu messenden Probe erschwert das Aufstellen einer Kalibrationsfunktion, bzw. macht es in manchen Fällen nahezu unmöglich.

Aus diesen Gründen kann abschließend festgestellt werden, dass die LIF-Technologie für eine Einzelkornsortierung – zumindest für die im Rahmen dieses Verbundprojektes verwendeten Proben – nicht geeignet ist.

Daher wurde im weiteren Projektverlauf auf den Einsatz von LIF verzichtet. Es wurde versucht, die Ziele des Verbundprojektes unter alleiniger Verwendung der LIBS-Technologie zu erreichen.

7.5 Abschlussversuche auf dem Demonstrator

Im Rahmen des Verbundprojektes wurde eine Vielzahl an LIBS-Versuchen durchgeführt. Dabei wurden bereits frühzeitig erfolgsversprechende Ergebnisse erzielt.

Nachdem die Auswertung der LIF-Versuche gezeigt hatte, dass dieses Verfahren für eine zuverlässige und effektive Einzelkornsortierung von Kalkstein vermutlich nicht geeignet ist, wurde der Fokus der weiteren Versuchsarbeiten komplett auf die LIBS-

Technologie gerichtet. Aus diesem Grund wurde auch bei dem Demonstrator auf die Verwendung eines LIF-Moduls verzichtet. Es kam ausschließlich das LIBS-Modul zum Einsatz.

Die LIBS-Versuche einschließlich der Abschlussversuche auf dem Demonstrator, wurden wie auch einige andere Teilbereiche des Verbundprojektes federführend vom ILT in Kooperation mit den anderen Projektpartnern durchgeführt. Daher werden diese Arbeiten an dieser Stelle nicht ausführlich vorgestellt.

Die Dokumentation dieser Teilbereiche des Verbundprojektes sind dem vom ILT parallel eingereichten Schlussbericht zu entnehmen.

Allerdings sollen an dieser Stelle zumindest in einem kurzen Überblick die wichtigsten Ergebnisse der Abschlussversuche auf dem Demonstrator vorgestellt werden.

Für die Abschlussversuche wurde eine größere Menge Kalkstein aus der Lagerstätte Steyrling verwendet. Durch die am Referenzprobensatz 4 durchgeführten Messungen konnte eine Kalibrierung des LIBS-Systems vorgenommen werden.

Es wurden unter anderem drei unterschiedliche Versuche durchgeführt, die sich hinsichtlich ihres Schwellwertes bezüglich des auszuschleusenden Materials unterschieden.

Eine Zusammenstellung der Versuchsdaten sowie der durch Analyse der entstandenen Fraktionen ermittelten Werte bezüglich des MgO-Gehaltes geben Tabelle 11 bzw. Abbildung 26 wieder.

Tabelle 11: Versuchsdaten und Analyseergebnisse der Abschlussversuche

	Versuch 1			Versuch 2			Versuch 3		
Schwelle:	5 % MgO			2,5 % MgO			10 % MgO		
Wert:	170			120			270		
	Masse [kg]	Masse [%]	MgO-Gehalt [%]	Masse [kg]	Masse [%]	MgO-Gehalt [%]	Masse [kg]	Masse [%]	MgO-Gehalt [%]
Aufgabe	106,3	100	4,85	130,7	100	5,32	141,3	100	4,47
Fraktion I	42,0	39,5	7,82	80,1	61,3	6,35	19,9	14,1	10,50
Fraktion II	64,3	60,5	2,91	50,6	38,7	3,68	121,4	85,9	3,48

Die Auswertung der Versuchsdaten zeigt, dass es in jedem der drei Versuche gelungen ist, den MgO-Gehalt des Produktes (Fraktion II) durch gezieltes Ausschleusen von Anteilen mit höherem MgO-Gehalt signifikant zu senken.

Dies sollte das zuverlässige Erzeugen von Fraktionen mit einem MgO-Gehalt von < 5% ermöglichen.

Da erst die anschließende Analyse der Fraktionen eine Auskunft über den MgO-Gehalt der jeweiligen Aufgabefraktion ermöglichte, wurde nachträglich ersichtlich, dass bei Versuch 1 und Versuch 3 bereits der Ausgangsgehalt unter dem gewünschten Grenzwert lag.

Dies verdeutlicht, dass es grundsätzlich erforderlich ist, den Schwellwert für die Ausschleusung von Partikeln immer wieder den Bedingungen der Sortierung anzupassen.

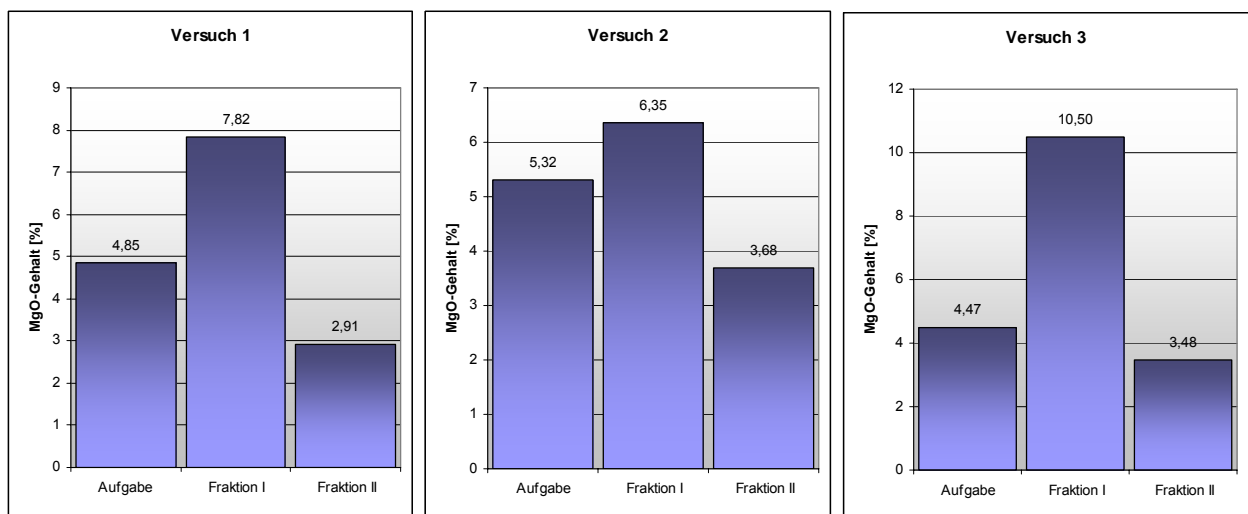


Abbildung 26: MgO-Gehalte der Fraktionen der Abschlussversuche

Dadurch kann gewährleistet werden, dass nicht unnötig viele Anteile des Aufgabestroms ausgeschleust werden. Dies würde in einem Verlust an hochwertigem Produkt münden.

Durch eine regelmäßige Kalibrierung des Messsystems und durch die Möglichkeit, im laufenden Betrieb das Sortier-Kriterium anzupassen, kann diesem Umstand Rechnung getragen werden.

8 Kommunikation mit den Industriepartnern (Anwendern)

Die Kontakte zu mehreren europäischen Industriepartnern haben sich im Berichtszeitraum vertieft. Im Rahmen von Diskussionen und Gesprächen wurde ermittelt, welche Probleme für die einzelnen Anwender bei der Kalkstein-Dolomit Separation auftauchen, bzw. an welcher Stelle Optimierungspotential vorhanden ist. Im Rahmen eines weiteren Forschungsvorhabens am AMR wurden auch internationale Kontakte zu Kalksteinproduzenten hergestellt. Hierzu gehört das Kalksteinwerk Idwala in Südafrika. In Gesprächen mit den Verantwortlichen vor Ort wurde das Projekt EIGER bzw. die dabei verwendeten Technologien vorgestellt. Auch in der dortigen Lagerstätte treten Areale mit einem MgO-Gehalt > 5 % auf. Bislang steht lediglich selektiver Abbau als Mittel zur Qualitätssicherung des Produktes zur Verfügung.

Die Betreiber zeigten sich daher sehr an dem durch das Projekt EIGER verfolgten Lösungsansatz interessiert. In Abhängigkeit der Fortschritte des Vorhabens sind auch hier umfangreiche Untersuchungen geplant.

Das AMR steht überdies in engem Kontakt mit den Forschungsabteilungen einiger weltweit führenden Bergbaukonzerne. In regelmäßigen Treffen findet ein Erfahrungsaustausch statt und kurz- sowie langfristiger Forschungsbedarf zur zielorientierten Problemlösung wird diskutiert. Der wichtigste Aspekt ist die Einsparung der Ressourcen Energie und Wasser. Dieses ist eng mit neuen Technologien zur Bergevorabscheidung im Erzbergbau verknüpft. Unwertes Nebengestein wird vor dem eigentlichen Aufbereitungsprozess ausgeschleust und die nachfolgenden Prozessschritte somit entlastet. Das große Potential des EIGER Systems besteht hier darin, dass bisher unlösbare Sortieraufgaben aufgrund der elementbasierten Messung machbar werden.

Des Weiteren ist das AMR Veranstalter der Tagung „Sensorgestützte Sortierung“, die das Ziel hat, Austausch zwischen Anwendern, Forschern und Sortiertechnikentwicklern zu fördern. Auf den Tagungen wurden weitere Kontakte zu potentiellen Anwendern geknüpft. Es besteht seitens der Bergbauindustrie ein großes Interesse an der EIGER Technologie. Einige Firmen, mit denen das AMR zusammenarbeitet, zeigten bereits Interesse an Versuchsprogrammen, um zu

untersuchen, ob sich bislang nicht oder nicht zufriedenstellend sortierbare Erze mit Hilfe des EIGER Systems sortieren lassen.

Die Ausweitung des EIGER Systems für andere Sortieraufgaben neben der Kalksteinsortierung ist ein wichtiger Aufgabenbereich in der Zukunft.

9 Zusammenfassung / Voraussichtlicher Nutzen

Ziel des Verbundprojektes EIGER war die Entwicklung eines Sortierverfahrens, das mittels sensorgestützter Sortierung auch Rohstoffe sortieren kann, für die bislang kein etabliertes Verfahren existiert. Zurzeit können viele Problemstellungen hinsichtlich der Sortierung von Rohstoffen noch nicht befriedigend gelöst werden. Oftmals ist es nicht oder nur unzureichend möglich, mit den zur Verfügung stehenden, klassischen Verfahren die relevanten Bestandteile einer Lagerstätte voneinander zu trennen. Dies liegt meist daran, dass sich die unterschiedlichen Bestandteile hinsichtlich Dichte, Magnetisierbarkeit, Farbe oder anderen bei klassischen Sortierverfahren verwendeten Stoffeigenschaften nicht ausreichend unterscheiden. So unterscheiden sich beispielsweise verschiedene Kalksteinqualitäten in vielen Fällen in diesen Kriterien kaum voneinander.

Die Verwendung sensorgestützter Verfahren eröffnet in diesen Fällen neue Möglichkeiten, da durch sie bislang nicht verwendete Sortierkriterien zum Einsatz kommen können. Zwei dieser Verfahren sind die beiden lasergestützten Verfahren LIF und LIBS.

Die LIBS-Technologie bietet dabei einen weiteren entscheidenden Vorteil. Im Gegensatz zu den meisten anderen in der Aufbereitungstechnik verwendeten Sortierverfahren, wie z.B. Dichtesortierung oder Flotation, ist es mit Hilfe von LIBS möglich, ein direktes Sortierkriterium zur Verfügung zu stellen.

Dies bedeutet, dass das Messsignal direkt Aufschluss über den Anteil eines Elementes und damit auch über den Anteil des Wertstoffes, der extrahiert werden soll, gibt. Wird ein indirektes Sortierkriterium verwendet, ist es für eine effektive Sortierung erforderlich, dass beispielsweise der Wertstoffgehalt direkt abhängig von der Dichte oder der Oberflächenbenetzbarkeit einer Probe ist. Dies ist aber in vielen Fällen so nicht gegeben.

Im Rahmen des Projektes wurde getestet, ob mittels der beiden Verfahren LIF und LIBS eine Sortierung von Rohstoffen möglich ist. Für den Anwendungsfall Kalkstein/Dolomit ist dies exemplarisch gezeigt.

Die wichtigste Problemstellung ist dabei die Unterscheidung von MgO-reichen und MgO-armen Bestandteilen innerhalb von Kalksteinlagerstätten. Für viele Anwendungen existiert für den MgO-Gehalt ein Grenzwert von 5 %.

Somit galt es zu zeigen, dass es mittels der zu testenden Verfahren möglich ist, aus einem Kalksteinhaufwerk durch Abtrennung von MgO-reichen Bestandteilen ein Produkt zu erzielen, bei dem dieser Grenzwert eingehalten werden kann.

Nach umfangreichen Tests zur Eignung des LIF-Verfahrens konnte festgestellt werden, dass sich diese Technologie in einigen Fällen dazu eignet, eine grobe Klassifizierung von Gesteinstypen einer Lagerstätte durchzuführen. Allerdings zeigte sich auch, dass eine genauere Charakterisierung der jeweiligen Gesteinsstücke nicht möglich ist. Es war nicht möglich, eine kontinuierliche Kalibrationskurve für die Relation LIF-Signal <-> MgO-Gehalt zu ermitteln, so dass dieses Verfahren für eine Einzelkornsortierung nicht in Frage kommt.

Im Gegensatz dazu konnte anhand der Tests hinsichtlich des LIBS-Verfahrens gezeigt werden, dass es möglich ist, eine ausreichend genaue Bestimmung des MgO-Gehaltes der einzelnen Gesteinsstücke zu erreichen. Dadurch konnte in Abschlussversuchen bewiesen werden, dass mittels LIBS-Technologie auf einem Demonstrator eine gezielte Ausschleusung magnesiumoxidreicher Bestandteile möglich ist. Dabei konnte der MgO-Gehalt des Produktes verringert werden. Somit kann durch den Einsatz von LIBS gewährleistet werden, dass das Produkt der Kalksteinsortierung zuverlässig einen Grenzwert von 5 % MgO-Gehalt zuverlässig unterschreitet. Auch andere Grenzwerte im Produkt lassen sich durch gezieltes Ausschleusen der entsprechenden Fraktionen erzielen.

Durch die beim Aufbau eines industrietauglichen Sortieraggregats vorzunehmende konstruktive Anpassung des Demonstratoraufbaus an gröbere Korngrößen in einem Bereich von 100–150 mm kann durch die mittels LIBS erreichbaren Messraten ein Durchsatz ca. 150 t/h erreicht werden.

Somit stellt ein auf LIBS-Technologie basierendes, sensorgestütztes Verfahren eindeutig eine Möglichkeit dar, Rohstoffe zu sortieren, für die bislang kein Sortierkriterium zur Verfügung stand.

Gerade in Fällen, in denen eine effektive Qualitätssteuerung des Aufbereitungsproduktes nur durch einen selektiven Abbau einer Lagerstätte und oftmals sogar nur durch den Verzicht auf die Ausbeute von ganzen Lagerstättenbereichen möglich ist, eröffnen sich neue Möglichkeiten.

Zudem kommt dieses Verfahren ohne die Verwendung von Prozesswasser aus. Daher ist es auch als Alternative für Aufgabenstellungen in Gegenden geeignet, in denen Wasser als Prozessmedium nicht oder nicht ausreichend zur Verfügung steht. Zudem lässt sich mittels eines auf LIBS-Technologie basierenden Verfahrens eine Online-Qualitätskontrolle durchführen, so dass auch nachfolgende Prozesse effektiver geregelt werden können.

Dies alles ermöglicht eine effektivere und vor allem auch nachhaltigere Nutzung von Rohstoffen sowie eine schonendere Verwendung von Energie und Wasser.

Eine Anpassung des LIBS-Moduls an andere Spektralbereiche könnte diese Vorteile auch für die Aufbereitung anderer Rohstoffe geltend machen.

Daher ist dies der logische nächste Schritt in der Entwicklung dieses Verfahrens, der bereits in Planung ist.

10 Veröffentlichung der Ergebnisse

Während der Laufzeit des Projektes konnte auf Fachkongressen – vor allem auf den Tagungen „Sensorgestützte Sortierung“ – über das Projekt informiert und diskutiert werden, so dass zahlreiche Kontakte für weitergehende Forschungs- und Entwicklungsarbeiten über das Projektende hinaus geknüpft werden konnten.

Die im Rahmen des Verbundprojektes EIGER erzielten Ergebnisse wurden in einer öffentlichen Abschlusspräsentation am 16. September 2009 in den Räumlichkeiten des ILT vorgestellt. Bei dieser Gelegenheit konnte auch der Demonstrator besichtigt werden.

Zudem sind Veröffentlichungen in den Fachzeitschriften „Aufbereitungstechnik“ und „Zement Kalk Gips – ZKG“ geplant.

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Steinvermessung	- 15 -
Tabelle 2: Erreichbare Massendurchsätze in Abhängigkeit der Korngröße	- 16 -
Tabelle 3: RFA Analysen Referenzprobensatz 1	- 20 -
Tabelle 4: RFA Analysen Referenzprobensatz 2	- 21 -
Tabelle 5: RFA Analysen Referenzprobensatz 3	- 23 -
Tabelle 6: RFA Analysen Referenzprobensatz 4	- 25 -
Tabelle 7: LIF-Messwerte Referenzprobensatz 1a	- 35 -
Tabelle 8: Verwendete Linienpassfilter	- 42 -
Tabelle 9: Verwendete Proben und deren MgO-Gehalt.....	- 48 -
Tabelle 10: LIF-Messwerte von drei Referenzproben	- 54 -
Tabelle 11: Versuchsdaten und Analyseergebnisse der Abschlussversuche	- 56 -

12 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Projektablaufplan EIGER.....	- 7 -
Abbildung 2: Dolomitprobe	- 19 -
Abbildung 3: Kalksteinprobe	- 19 -
Abbildung 4: Dolomitprobe Hagen-Halden	- 22 -
Abbildung 5: Kalksteinprobe Hagen-Halden	- 23 -
Abbildung 6: magnesiumarme Probe	- 26 -
Abbildung 7: magnesiumreiche Probe	- 26 -
Abbildung 8: Seitenansicht auf den Vereinzelungsversuchsaufbau	- 28 -
Abbildung 9: Vorderansicht auf den Vereinzelungsversuchsaufbau.....	- 28 -
Abbildung 10: Vereinzelung auf dem Band	- 30 -
Abbildung 11: Aufnahme mittels Zeilenkamera	- 31 -
Abbildung 12: Versuchsaufbau LIF-Analyser.....	- 34 -
Abbildung 13: Messanordnung des LIF-Analysers	- 35 -
Abbildung 14: Zeit aufgelöste LIF-Messungen Referenzprobensatz 1a	- 36 -
Abbildung 15: Quotienten der LIF-Messungen Referenzprobensatz 1	- 37 -
Abbildung 16: Verwendete Testproben 1 bis 9.....	- 39 -
Abbildung 17: Kalibrierdiagramm.....	- 43 -
Abbildung 18: Primärbrecher mit nachgeschaltetem Förderband.....	- 45 -
Abbildung 19: Materialverteilung auf dem Förderband	- 46 -
Abbildung 20: Container mit integriertem LIF-Analyser	- 47 -
Abbildung 21: Verteilung der MgO-Gehalte der verwendeten Steine	- 48 -
Abbildung 22: Integrale der Messkurven für beide Messkanäle	- 49 -
Abbildung 23: Verhältnis MgO-Gehalt zu Messkurvenintegral für PMT A	- 50 -
Abbildung 24: Verhältnis MgO-Gehalt zu Messkurvenintegral für PMT B	- 51 -
Abbildung 25: MgO-Gehalt in Relation zum Verhältnis der Integrale.....	- 52 -
Abbildung 26: MgO-Gehalte der Fraktionen der Abschlussversuche	- 57 -

13 Anlagen

13.1 Literatur

- [1] „Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V.“, www.bdzement.de
 - [2] H. Wotruba, F. Riedel, “Pre-concentration by sensor-based sorting devices in mineral processing”, Mineral Processing Technology Congress, Bhubaneswar, India (2004)
 - [3] M. Gaft, L. Nagli, G. Panczer, R. Reisfeld, „Laser-induced luminescence and breakdown spectroscopy evaluation of phosphates with high dolomite content“, in „Beneficiation of phosphates: fundamentals and technology“, edited by P. Zhang et. al., society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. (2002), 145-153
 - [4] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Ph. Blank, G. Boulon, „Laser induced time-resolved luminescence of minerals“, *Spectrochimica Acta A* 54 (1998) 2163-2175
 - [5] K. Nienhaus, A. Bayer, F. Riedel, “Dilution Control by means of Laser-induced Fluorescence”, *Mining Review Africa*, Nr. 4 (2003)
 - [6] M. Milan, P. Lucena, L. Cabalan, J. Laserna, “Depth profiling of phosphorus in photonic-grade silicon using laser-induced breakdown spectrometry”, *Applied Spectroscopy* 52 (1998), 444 – 448
 - [7] L. Berman, P. Wolf, “Laser-induced breakdown spectroscopy of liquids: aqueous solutions of nickel and chlorinated hydrocarbons”, *Applied Spectroscopy* 52 (1998), 438 – 443
 - [8] H. Zhang, F. Yueh, J. Singh, “Laser-induced breakdown spectrometry as a multimetal continuous-emission monitor”, *Appl. Optics* 38 (1999), 1459 – 1466
 - [9] R. Noll, H. Bette, A. Brysch, M. Kraushaar, I. Mönch, L. Peter, V. Sturm, “Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry”, *Spectrochimica Acta B* 56 (2001), 637 – 649
-

- [10] Verfahren und Vorrichtung für die Emissionsspektroskopie, R. Noll DE 41 18 518, Patenterteilung 17.03.1994
- [11] Process and device for emission spectroscopy, R. Noll US-Patent No. 5,446,538, Patenterteilung 29.08.1995
- [12] Verfahren zum Markieren, wie Kennzeichnen und/oder Beschriften, von Produkten in einem Fertigungsablauf unter Verwendung von Laserstrahlen, R. Noll, R. Sattmann, V. Sturm DE 44 39 714, Patenterteilung 24.06.1997
- [13] Verfahren zur Bestimmung von Stoffkonzentrationen und/oder der Strömungsgeschwindigkeit in einem Gas, Aerosol oder Staub und Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens, A. Brysch, R. Noll, L. Peter, V. Sturm DE 199 57 808, Patenterteilung 10.10.2002
- [14] Verfahren und Vorrichtung zur Durchführung der Plasmaemissionsspektrometrie R. Noll, M. Stepputat DE 102 29 498, Offenlegungsschrift, Patentanmeldung 1.7.2002
- [15] Method and device for carrying out emission spectrometry R. Noll, M. Stepputat WO 2004/003528, Offenlegungsschrift, Priorität 1.7.2002
- [16] Verfahren und Vorrichtung zur Analyse fester Materialien mit der Laser-Emissionsspektrometrie R. Noll, V. Sturm, J. Vrenegor Patentanmeldung 29.12.2003
- [17] D. Body, B. L. Chadwick, "Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system", Spectrochimica Acta B 56 (2001), 725-736
- [18] L. Barrette, S. Turmel, "On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection", Spectrochimica Acta B 56 (2001) 715-723
-

- [19] S. Rosenwasser, G. Asimellis, B. Bromley, R. Hazlett, J. Martin, T. Pearce, A. Zigler, "Development of a method for automated quantitative analysis of ores using LIBS", *Spectrochimica Acta B* 56 (2001) 707-714
- [20] „Laser induced breakdown spectroscopy for elemental process monitoring of slurry streams“, University of Florida, Publication No. 04-057-169 (2000)
- [21] "Zementrohstoffe in Deutschland: Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele“, Bundesverband der Deutschen Zementindustrie e.V.; Verein Deutscher Zementwerke e.V. (2002), Verlag Bau + Technik, ISBN 3-7640-0430-4

13.2 Messergebnisse LIF-Abschlussversuche

Probe	PMT A	PMT B	Verhältnis PMT A/B	Mittelwert A	Mittelwert B	Verhältnis A1/B1	Gehalt MgO [%]
ST01 A 1	34360,55	8289,06	4,15	4,37		0,93	0,94
ST01 A 2	34006,13	7386,10	4,60				
ST01 B 1	28250,20	6351,57	4,45		4,52		
ST01 B 2	30794,34	6692,88	4,60				
ST02 A 1	10651,64	2666,17	4,00	4,71		0,71	2,45
ST02 A 2	25381,55	4684,73	5,42				
ST02 B 1	18966,94	3379,84	5,61		5,70		
ST02 B 2	23811,45	4120,74	5,78				
ST03 A 1	24910,49	4500,13	5,54	5,20		1,44	1,76
ST03 A 2	26348,21	5425,83	4,86				
ST03 B 1	19535,24	5088,95	3,84				
ST03 B 2	26236,35	4972,76	5,28				
ST04 A 1	24371,23	3928,94	6,20	5,58		1,18	0,35
ST04 A 2	22019,43	4437,00	4,96				
ST04 B 1	23625,99	4509,76	5,24		5,19		
ST04 B 2	24511,93	4762,14	5,15				
ST05 A 1	17664,18	2670,35	6,61	6,57		0,92	3,80
ST05 A 2	16701,67	2558,24	6,53				
ST05 B 1	13117,05	1816,52	7,22		6,81		
ST05 B 2	14639,66	2287,58	6,40				
ST06 A 1	7981,66	2536,04	3,15	4,20		0,76	0,92
ST06 A 2	22097,53	4201,62	5,26				
ST06 B 1	11358,30	2756,62	4,12		4,45		
ST06 B 2	23244,04	4860,80	4,78				
ST07 A 1	17288,41	3327,44	5,20	5,42		0,86	1,75
ST07 A 2	24456,72	4336,06	5,64				
ST07 B 1	14856,80	2469,49	6,02		6,22		
ST07 B 2	27347,29	4255,02	6,43				
ST08 A 1	27105,29	7586,01	3,57	4,03		0,90	0,40
ST08 A 2	29529,88	6592,27	4,48				
ST08 B 1	10983,60	2764,84	3,97		4,51		
ST08 B 2	28810,55	5698,03	5,06				
ST09 A 1	16369,48	1902,23	8,61	7,00		1,61	1,68
ST09 A 2	24945,28	4620,07	5,40				
ST09 B 1	20504,82	3843,42	5,34		4,75		
ST09 B 2	24675,19	5934,88	4,16				
ST10 A 1	37234,45	7640,65	4,87	4,66		0,53	0,37
ST10 A 2	24873,64	5597,94	4,44				
ST10 B 1	43493,82	4757,09	9,14		8,42		
ST10 B 2	33351,70	4328,26	7,71				
ST11 A 1	8154,14	2474,62	3,30	4,31		0,52	1,54
ST11 A 2	20508,80	3856,30	5,32				
ST11 B 1	13295,96	2115,85	6,28		6,02		
ST11 B 2	21746,01	3773,11	5,76				
ST12 A 1	16957,03	2914,35	5,82	5,63		1,00	3,94
ST12 A 2	22459,14	4133,58	5,43				
ST12 B 1	23212,52	3979,38	5,83		5,77		
ST12 B 2	20636,59	3616,89	5,71				
ST13 A 1	20850,52	5083,66	4,10	4,64		0,84	0,56
ST13 A 2	24364,90	4713,67	5,17				
ST13 B 1	25143,72	5178,90	4,86		5,24		
ST13 B 2	26478,84	4712,66	5,62				
ST14 A 1	23335,37	3858,12	6,05	7,42		0,99	15,2
ST14 A 2	26797,78	3047,71	8,79				
ST14 B 1	20993,75	3432,20	6,12		6,65		
ST14 B 2	23221,73	3228,70	7,19				
ST15 A 1	21598,30	3993,42	5,41	5,63		1,10	2,72
ST15 A 2	22975,46	3928,66	5,85				
ST15 B 1	19937,36	4046,87	4,93		5,49		
ST15 B 2	22256,51	3679,88	6,05				
ST16 A 1	20623,95	5681,38	3,63	4,29		0,73	0,31
ST16 A 2	23903,09	4821,99	4,96				
ST16 B 1	16920,91	3392,40	4,99		5,26		
ST16 B 2	22981,84	4148,05	5,54				

Probe	PMT A	PMT B	Verhältnis PMT A/B	Mittelwert A	Mittelwert B	Verhältnis A1/B1	Gehalt MgO [%]
ST17 A 1	12321,37	633,01	19,46	18,32		2,44	17,2
ST17 A 2	23490,48	1368,43	17,17				
ST17 B 1	9803,09	1229,43	7,97		8,92		
ST17 B 2	13817,85	1399,28	9,88				
ST18 A 1	14510,09	3453,50	4,20	4,93		0,91	0,53
ST18 A 2	22430,01	3970,19	5,65				
ST18 B 1	25867,33	5589,96	4,63		4,93		
ST18 B 2	23247,02	4441,90	5,23				
ST19 A 1	18289,55	2089,44	8,75	7,83		1,38	5,92
ST19 A 2	15001,21	2169,42	6,91				
ST19 B 1	13260,36	2092,12	6,34		8,13		
ST19 B 2	18722,73	1888,16	9,92				
ST20 A 1	9851,77	3239,50	3,04	4,16		0,61	0,33
ST20 A 2	18369,76	3474,15	5,29				
ST20 B 1	15106,59	3030,50	4,98		5,15		
ST20 B 2	21356,63	4017,47	5,32				
ST21 A 1	25172,42	2792,21	9,02	8,27		0,92	8,69
ST21 A 2	15303,14	2034,95	7,52				
ST21 B 1	12955,41	1324,65	9,78		8,39		
ST21 B 2	17888,84	2557,49	6,99				
ST22 A 1	5551,00	1175,79	4,72	5,27		0,59	4,74
ST22 A 2	14620,16	2508,52	5,83				
ST22 B 1	7860,22	976,71	8,05		6,68		
ST22 B 2	12425,83	2336,53	5,32				
ST23 A 1	18720,08	4682,45	4,00	4,50		0,65	1,55
ST23 A 2	17403,93	3478,27	5,00				
ST23 B 1	12975,51	2108,60	6,15		5,71		
ST23 B 2	17736,22	3365,49	5,27				
ST24 A 1	6582,73	1286,29	5,12	5,63		1,11	2,69
ST24 A 2	8300,20	1350,80	6,14				
ST24 B 1	5532,24	1194,94	4,63		6,91		
ST24 B 2	11082,34	1207,09	9,18				
ST25 A 1	14981,50	818,29	18,31	18,34		1,06	18,9
ST25 A 2	11754,48	639,62	18,38				
ST25 B 1	8720,20	503,86	17,31		18,75		
ST25 B 2	11991,69	593,60	20,20				
ST26 A 1	6169,24	453,25	13,61	10,99		1,40	2,23
ST26 A 2	11553,73	1381,84	8,36				
ST26 B 1	3515,84	362,91	9,69		10,32		
ST26 B 2	12107,94	1105,16	10,96				
ST27 A 1	10943,98	1852,37	5,91	6,24		1,11	7,60
ST27 A 2	16816,81	2560,05	6,57				
ST27 B 1	11832,84	2218,97	5,33		5,15		
ST27 B 2	15250,77	3065,53	4,97				
ST28 A 1	13410,19	2210,34	6,07	6,29		1,31	6,57
ST28 A 2	13430,93	2059,63	6,52				
ST28 B 1	6641,12	1428,95	4,65		5,43		
ST28 B 2	10701,89	1724,36	6,21				
ST29 A 1	4726,35	709,97	6,66	7,40		0,65	12,5
ST29 A 2	12331,16	1515,44	8,14				
ST29 B 1	13389,19	1301,76	10,29		10,20		
ST29 B 2	14940,14	1477,35	10,11				
ST30 A 1	3449,91	270,94	12,73	11,89		1,43	6,69
ST30 A 2	7379,25	668,02	11,05				
ST30 B 1	4494,25	504,41	8,91		8,69		
ST30 B 2	5754,23	680,11	8,46				
ST31 A 1	5315,06	492,58	10,79	7,88		1,65	0,44
ST31 A 2	13847,25	2791,48	4,96				
ST31 B 1	8087,52	1236,05	6,54		7,72		
ST31 B 2	16136,09	1815,42	8,89				
ST32 A 1	23265,32	1636,78	14,21	15,84		1,29	18,4
ST32 A 2	21132,93	1210,65	17,46				
ST32 B 1	14421,50	1307,42	11,03		14,24		
ST32 B 2	19199,64	1100,62	17,44				
ST33 A 1	12380,54	757,11	16,35	15,31		1,11	18,5
ST33 A 2	20208,57	1415,99	14,27				
ST33 B 1	16014,49	1082,93	14,79		15,12		
ST33 B 2	22623,30	1464,13	15,45				

Probe	PMT A	PMT B	Verhältnis PMT A/B	Mittelwert A	Mittelwert B	Verhältnis A1/B1	Gehalt MgO [%]
ST34 A 1	12135,73	2384,94	5,09	5,53		1,26	0,45
ST34 A 2	18560,74	3109,72	5,97				
ST34 B 1	12273,36	3036,23	4,04		5,09		
ST34 B 2	19980,22	3256,65	6,14				
ST35 A 1	7150,98	1263,08	5,66	6,00		0,94	3,35
ST35 A 2	12019,56	1894,08	6,35				
ST35 B 1	12559,49	2077,20	6,05		6,33		
ST35 B 2	9334,82	1413,11	6,61				
ST36 A 1	8454,47	1448,03	5,84	7,02		1,42	0,7
ST36 A 2	19318,42	2357,46	8,19				
ST36 B 1	4449,09	1085,51	4,10		4,64		
ST36 B 2	13610,87	2622,94	5,19				
ST37 A 1	11111,58	2568,63	4,33	4,66		1,06	3,97
ST37 A 2	18096,09	3624,08	4,99				
ST37 B 1	16702,80	4093,15	4,08		6,00		
ST37 B 2	21515,02	2716,22	7,92				
ST38 A 1	19426,70	1921,37	10,11	9,25		1,57	8,55
ST38 A 2	21763,83	2592,41	8,40				
ST38 B 1	16622,83	2581,80	6,44		7,12		
ST38 B 2	22421,58	2873,43	7,80				
ST39 A 1	12070,84	2887,39	4,18	4,15		0,91	1,11
ST39 A 2	14620,84	3540,78	4,13				
ST39 B 1	9856,89	2137,13	4,61		4,64		
ST39 B 2	15794,51	3386,45	4,66				
ST40 A 1	16733,01	3631,28	4,61	4,82		0,72	1,86
ST40 A 2	16338,45	3252,23	5,02				
ST40 B 1	10130,36	1591,19	6,37		6,00		
ST40 B 2	16821,59	2989,21	5,63				
ST41 A 1	18171,35	3600,57	5,05	4,99		1,08	2,08
ST41 A 2	21089,32	4270,65	4,94				
ST41 B 1	25214,92	5395,84	4,67		4,69		
ST41 B 2	20635,27	4388,19	4,70				
ST42 A 1	12103,90	1195,73	10,12	8,73		1,15	5,05
ST42 A 2	11330,51	1544,30	7,34				
ST42 B 1	7620,99	866,53	8,79		8,02		
ST42 B 2	12368,09	1708,17	7,24				
ST43 A 1	9328,88	646,88	14,42	12,46		1,47	9,49
ST43 A 2	14463,23	1376,53	10,51				
ST43 B 1	8048,52	822,23	9,79		11,30		
ST43 B 2	10222,30	798,36	12,80				
ST44 A 1	20743,33	2493,20	8,32	6,76		1,88	3,17
ST44 A 2	13622,31	2622,68	5,19				
ST44 B 1	6000,51	1355,65	4,43		5,44		
ST44 B 2	14885,93	2303,25	6,46				
ST45 A 1	18023,55	4314,32	4,18	4,74		1,08	0,45
ST45 A 2	20994,20	3965,27	5,29				
ST45 B 1	21915,24	5674,61	3,86		4,29		
ST45 B 2	24628,52	5229,01	4,71				
ST46 A 1	19283,39	1187,88	16,23	11,69		2,15	11,1
ST46 A 2	13112,20	1837,03	7,14				
ST46 B 1	12240,52	1622,08	7,55		7,66		
ST46 B 2	13537,55	1743,13	7,77				
ST47 A 1	10886,23	1701,78	6,40	6,73		1,06	6,34
ST47 A 2	16988,92	2402,02	7,07				
ST47 B 1	9327,22	1539,15	6,06		6,29		
ST47 B 2	15744,39	2414,22	6,52				
ST48 A 1	22611,89	5171,30	4,37	4,46		0,93	0,68
ST48 A 2	18404,71	4042,43	4,55				
ST48 B 1	7574,92	1606,82	4,71		5,59		
ST48 B 2	19012,42	2941,65	6,46				
ST49 A 1	5508,55	579,94	9,50	8,41		1,81	14,6
ST49 A 2	16899,34	2308,02	7,32				
ST49 B 1	5287,21	1009,54	5,24		5,91		
ST49 B 2	17707,64	2692,52	6,58				
ST50 A 1	12173,71	2317,13	5,25	5,70		1,06	11,5
ST50 A 2	20300,20	3306,77	6,14				
ST50 B 1	11775,41	2366,34	4,98		6,36		
ST50 B 2	21601,37	2792,65	7,74				