

## Abschlussbericht EIGER

zum InnoNet-Projekt

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

Teilprojekt

„Chemische Elementanalyse mineralischer Rohstoffe  
mittels einer laserspektroskopischen und bildgebenden  
Hybridsensorik“

des Fraunhofer ILT, Aachen.

Förderkennzeichen: 16IN0307

Projektlaufzeit: 01.01.2005 – 31.12.2008

**Berichtersteller:**

Dr. Cord Fricke-Begemann

**Mit Beiträgen von:**

Ümit Aydin

Dr. Reinhard Noll



# Inhalt

<b>1</b>	<b>Vorbemerkungen</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Geplante Arbeiten</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Vorversuche</b>	<b>4</b>
3.1	Proben	4
3.2	Experimenteller Messaufbau für LIBS Voruntersuchungen	5
3.2.1	Messstrahlungsführung	7
3.2.2	Laserstrahlquellen	8
3.3	Linienauswahl des LIBS-Spektrums	9
3.3.1	Identifikation und Linearität der Spektrallinien	9
3.3.2	Interne Standardisierung	12
3.4	LIBS Verfahrensentwicklung	16
3.4.1	Einfluss der Laserstrahlparameter auf die LIBS- Signale	16
3.4.2	Multifokus-Messungen	17
3.4.3	Einfluss des Laserburstmodus	18
3.5	Einfluss von Nässe auf das LIBS-Signal	18
3.6	LIF Voruntersuchungen	21
<b>4</b>	<b>Demonstrator Aufbau</b>	<b>24</b>
4.1	Spektrometer	26
4.2	Objekterkennung	27
<b>5</b>	<b>LIBS Messungen am Demonstrator</b>	<b>28</b>
5.1	LIBS Testmessungen an bewegten Proben	28
5.2	Bewegte Proben und Reinigung der Oberfläche	29
5.3	Kriterien für die Sortierentscheidung	31
5.4	Kalibrierung	32
5.5	Sortierversuche	34
5.6	Prüfmittelüberwachung	39
<b>6</b>	<b>Verwertung, Ausblick, Veröffentlichungen, Patente</b>	<b>40</b>
6.1	Verwertung und Ausblick	40
6.2	Veröffentlichungen	41
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>42</b>

# 1 Vorbemerkungen

Im Rahmen des InnoNet-Verbundprojektes EIGER soll ein neuartiges wirtschaftlich und automatisch arbeitendes Sortierverfahren zur schnellen Identifikation von Primärrohstoffen, wie z. B. Mineralien, entwickelt und ein Demonstrator aufgebaut werden. Der Verfahrensansatz beruht auf der stofflichen Klassifizierung der zu sortierenden Einzelkörner mit Hilfe der Messwerte einer Kombination der laserspektrometrischen Verfahren LIF (engl.: laser-induced fluorescence) und LIBS (engl.: laser-induced breakdown spectroscopy).

Das Verbundvorhaben wurde mit Partnern aus Industrie und Forschung gemeinsam durchgeführt und vom BMBF finanziell unterstützt. Neben dem Fraunhofer ILT und dem AMR der RWTH Aachen waren die Firmen m.u.t. GmbH, LLA Instruments GmbH, CommoDaS GmbH, Quantech, Mogensen GmbH & Co. KG am Projekt beteiligt. Ein Anwenderkreis wurde aus der Voest-Alpine Erzberg GmbH sowie der voestalpine Stahl GmbH gebildet.

Die Projektlaufzeit war ursprünglich für 1.1.2005 – 31.12.2007 vorgesehen, wurde jedoch aufgrund von Verzögerungen bis zum 31.12.2008 verlängert.

Der vorliegende Bericht beschreibt die Arbeiten im Teilvorhaben des Fraunhofer ILT. Die Darstellung der übrigen Arbeiten erfolgt im parallel hierzu erstellten Schlussbericht des Projektkoordinators, des Lehr- und Forschungsgebietes Aufbereitung mineralischer Rohstoffe der RWTH Aachen (AMR).

Ausgewählte Ergebnisse aus den Zwischenberichten 2005, 2006 und 2007 sind in diesem Abschlussbericht zusammenfassend dargestellt. Für die detaillierte Darstellung wird auf die Zwischenberichte verwiesen.

## 2 Geplante Arbeiten

Gemäß dem Projektantrag war Verbundprojekt EIGER wie in Bild 1 Projektablaufplan EIGERBild 1 dargestellt gegliedert.

Das ILT war selbst verantwortlich für die folgenden Arbeitspakete

- AP 2: Vorversuche,
- AP 3: Demonstratorkonzept,
- AP 7: LIBS Modul.

Das ILT hat sich jedoch in Zusammenarbeit mit den Projektpartnern an allen Arbeitspaketen beteiligt.

Die Schwerpunkte dieses Berichts liegen auf dem Teilvorhaben und den verantworteten Arbeitspaketen des ILT. Für die Darstellung der übrigen Arbeiten im Projekt wird auf den parallel angefertigten Schlussbericht des AMR verwiesen.

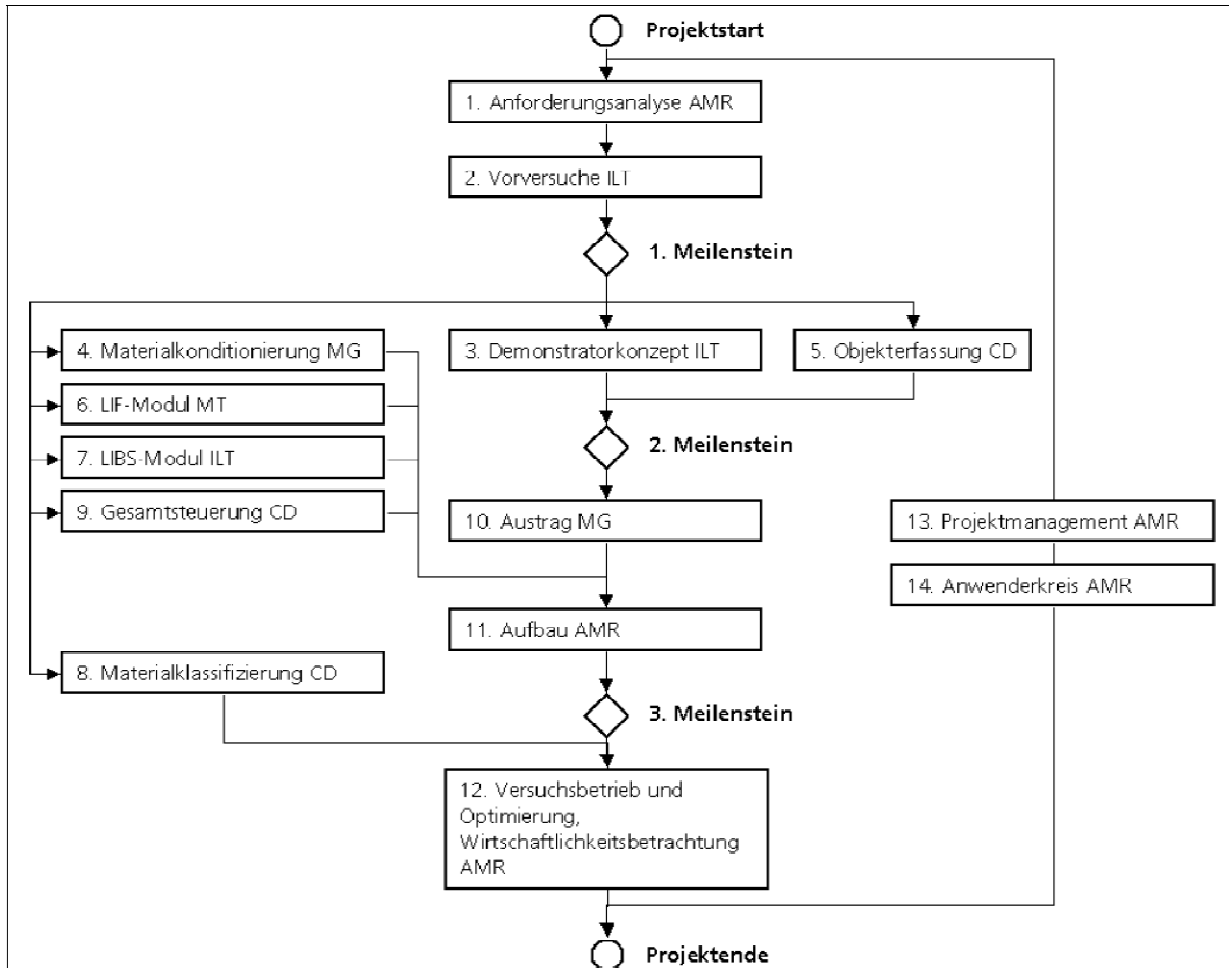


Bild 1 Projektablaufplan EIGER mit den Arbeitspaketen und jeweils verantwortlichen Partnern.

## 3 Vorversuche

### 3.1 Proben

Dolomit-Mineral  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  hat einen Gehalt von gut 20 M.-% MgO und 30 M.-% CaO. Reines Calcit  $\text{CaCO}_3$  hat dagegen einen CaO-Gehalt von etwa 56 M.-%. In realen Lagerstätten kommen alle Mischformen zwischen reinem Kalkstein und reinem Dolomit vor.

Da für die Verwertbarkeit des Gesteins, z.B. in der Zement- und Stahlherstellung, häufig ein Grenzwert von 5 M.-% angegeben wird, wurde diese Grenze im Projekt auch verwendet um die Proben entweder als Kalkstein oder als Dolomit zu klassifizieren.

Im Verlauf des Projektes wurden von den Projektpartnern verschiedene Gesteinsproben für die Arbeiten zur Verfügung gestellt. Eine Übersicht über die Probensätze gibt Tabelle 1. Referenzanalysen wurden gewonnen, indem im mittleren Teil eine Scheibe aus dem Stein herausgeschnitten, gemahlen und mittels RFA analysiert wurde (s.a. AMR Schlussbericht).

Anhand ihres Aussehens können die als Kalkstein identifizierten Proben nicht von den Dolomit-Proben unterschieden werden.

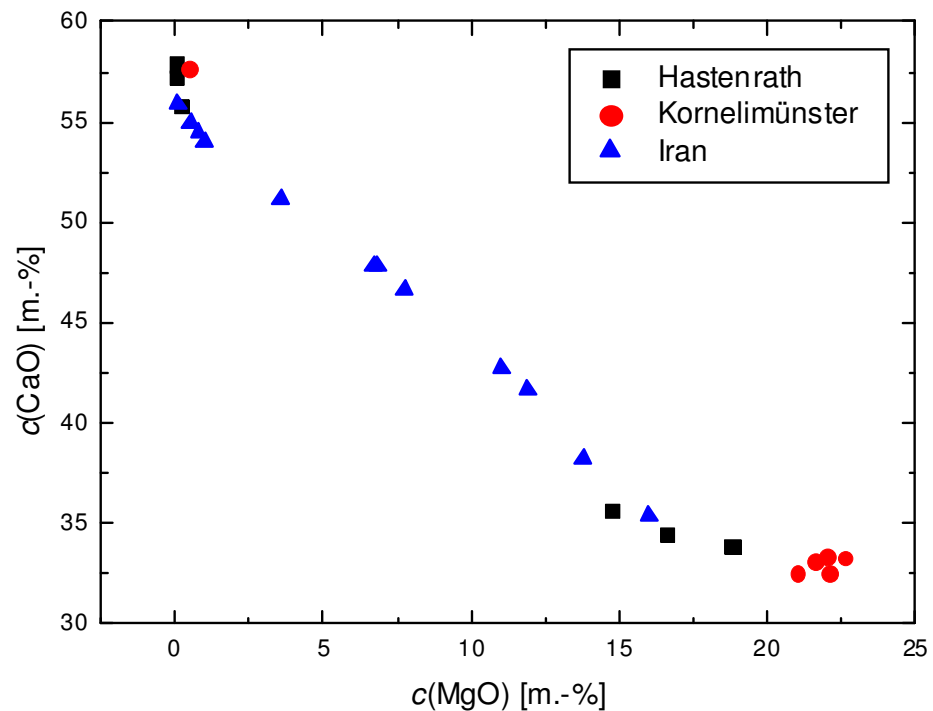
Tabelle 1: Übersicht der von den Partnern zur Verfügung gestellten Gesteinsproben.

Nr.	Menge	Lagerstätte	Referenzanalysen	bereitgestellt durch
1	12 Stk.	Hastenrath, Kornelimünster	ja	AMR
2	18 Stk.	Iran	ja	AMR
3	30 Stk.	---	ja	Quantech, homogene Pulverpresslinge
4	50 Stk.	Hagen-Halden	ja	AMR
5	50 Stk.	Steyring	ja	voestalpine
6	435 kg	Steyring	nein	voestalpine

Bild 2 zeigt die CaO-Konzentration aller Proben der ersten zwei Probensätze in Abhängigkeit der enthaltenen MgO-Konzentration. In der Kombination ist eine kontinuierliche Verteilung der Proben gewährleistet, mit Schwerpunkten bei sehr hohen und sehr niedrigen MgO-Gehalten. Die mögliche Bandbreite der Gehalte wird von den ersten Probensätzen bereits recht gut abgedeckt, so dass

hiermit bereits viele der grundlegenden Untersuchungen durchgeführt werden konnten.

Bild 2: CaO-Konzentration gegenüber MgO-Konzentration der verwendeten Proben.



Teilweise werden lediglich 10 dieser 30 vorhandenen Proben verwendet. Die Proben sind so ausgewählt, dass der vorhandene Konzentrationsbereich von MgO gleichmäßig abgedeckt wird.

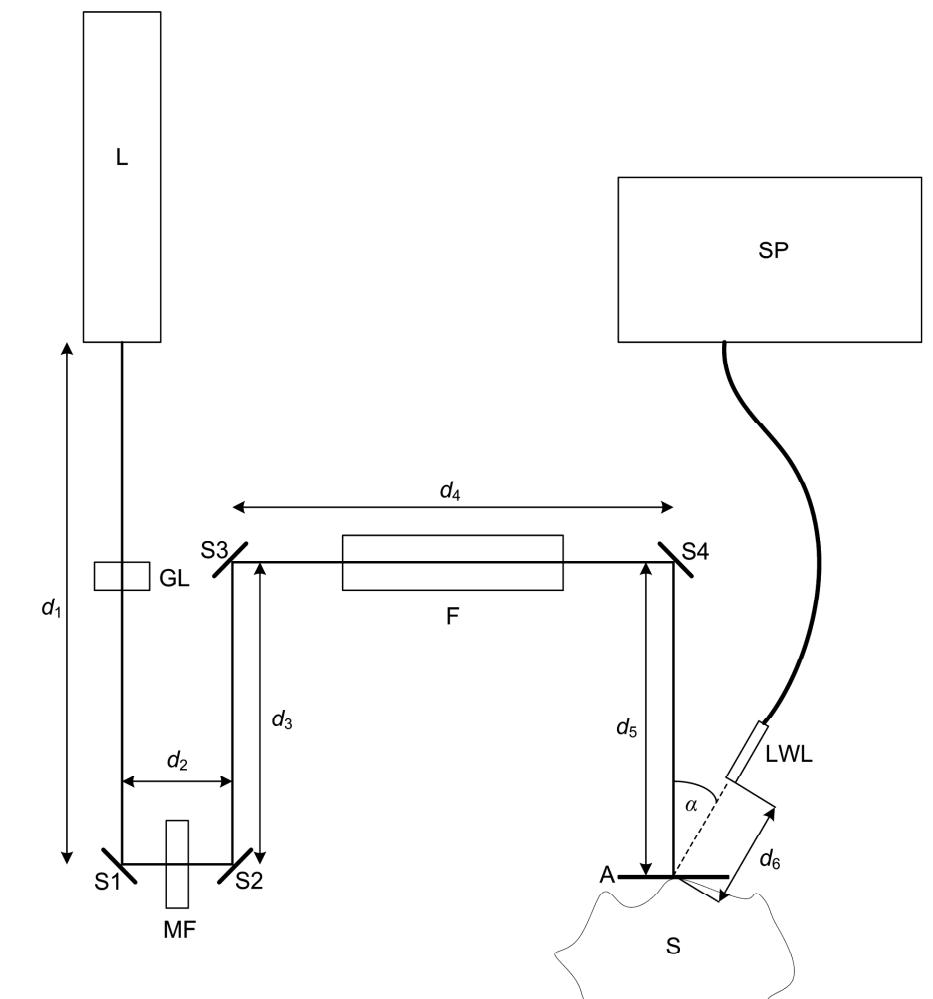
Hinzu kommen vom Projektpartner Quantech Multielementanalysen präparierte Referenzproben, die im Rahmen von Kalibriermessungen eingesetzt wurden. Diese Pulver-Pressabletten haben eine homogene Zusammensetzung, während die Gesteinsproben oft eine starke lokale Variation der Zusammensetzung aufweisen.

### 3.2 Experimenteller Messaufbau für LIBS Voruntersuchungen

Für die Versuche zur Entwicklung der LIBS Messmethode werden gepulste Nd:YAG-Laserstrahlquellen, verschiedene optische Elemente, sowie ein Echelle-Spektrometer ESA3000 (Fa. LLA, Berlin) einschließlich eines Lichtwellenleiters zur Einkopplung der Messstrahlung in die Spektrometeroptik verwendet.

Der in Bild 3 gezeigte Messaufbau ist derart ausgeführt, dass der später geplante Anwendungsfall hinsichtlich der Laserstrahl- und Messstrahlungsführung möglichst gut nachgebildet wird. Die Messungen erfolgen von oben. Zur Fokussierung der Laserstrahlung wird eine Scanner- bzw. Teleskopoptik verwendet, wie sie auch im späteren Anwendungsfall eingesetzt wird.

Bild 3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. L: Laser, GL: Glan-Laser-Prisma, S1 – S4: Spiegel, MF: Multi-Fokus-Element, SP: Echelle-Spektrometer, F: Fokussieroptik, LWL: Lichtwellenleiter, S: Probe,  $\alpha$ : Detektionswinkel,  $d_1 = 95$  cm,  $d_2 = 15$  cm,  $d_3 = 37$  cm,  $d_4 = 70$  cm,  $d_5 = 43$  cm,  $d_6 = 5$  cm.



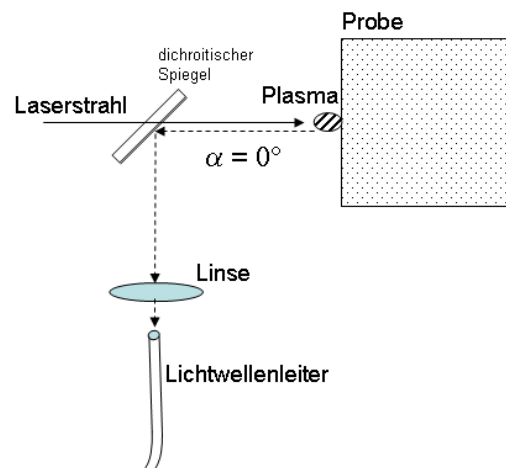
Die Gesamtbrennweite des Teleskops beträgt für die Vorversuche ca. 1 m (Abstand Vorderkante Fokussierlinse – Probenoberfläche = 805 mm) und entspricht damit in etwa den erwarteten Bedingungen im Demonstrator.



### 3.2.1 Messstrahlungsführung

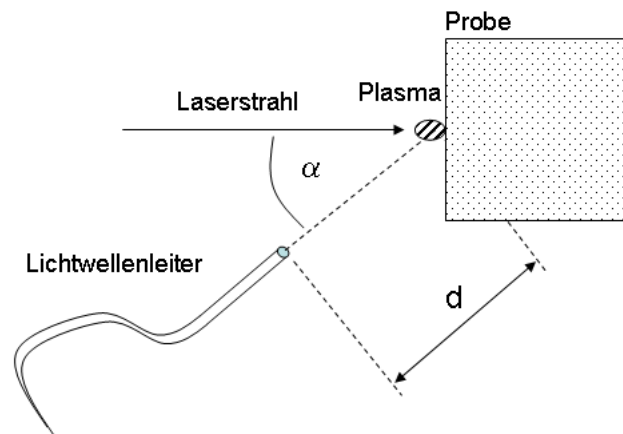
Im EIGER-Demonstrator ist ein coaxialer Strahlengang für die Laser- und Messstrahlung vorgesehen, d. h. die Detektion der Plasmaemission erfolgt in einem Detektionswinkel von  $\alpha = 0^\circ$ , siehe Bild 4.

Bild 4: Prinzip der geplanten Messstrahlungsführung im EIGER-Demonstrator. Der Lichtwellenleiter (LWL) führt die Messstrahlung zum Spektrometer.



Die dazu notwendigen optischen Elemente müssen entsprechend der Ergebnisse der Vorversuche ausgelegt und hergestellt werden. Um den später vorgesehenen Strahlengang zu simulieren und trotzdem die Flexibilität eines biaxialen Aufbaus nutzen zu können, wurde für die Vorversuche der Detektionswinkel minimiert und betrug ca.  $\alpha = 15^\circ$ , siehe Bild 5.

Bild 5: Detektionswinkel bei den Vorversuchen. Der Abstand  $d$  zwischen dem Plasma und dem Lichtwellenleiter (LWL) beträgt ca. 55 mm, der Kerndurchmesser des LWL 800  $\mu\text{m}$ . Der LWL führt die Messstrahlung zum Spektrometer.



Da auch alternative Messstrahlungsführungen für den EIGER-Demonstrator untersucht werden sollen, wurden einige Messungen mit verschiedenen Detektionswinkeln durchgeführt, um deren Einfluss auf die LIBS-Signale abzuschätzen

Die Einkopplung der Messstrahlung in den Lichtwellenleiter (LWL) erfolgt bei den Vorversuchen EIGER direkt, d. h. außer einem Schutzglas aus Quarz werden keine weiteren optischen Hilfsmittel, wie beispielsweise eine Linse, verwendet.

### 3.2.2 Laserstrahlquellen

Als Laserstrahlquelle für die ersten Messungen mit akkumulierten Spektren kommt ein gepulster Nd:YAG Laser (Continuum Surelite) mit einer Repetitionsrate von 10 Hz, einer Pulsdauer von ca. 8 ns, sowie einer maximalen Pulsenergie von ca. 300 mJ zum Einsatz. Um die Energie der Laserstrahlung variieren zu können, ist ein Glan-Laser-Prisma in den Strahlengang eingebaut (in Bild 3 nicht dargestellt).

Als weitere Laserstrahlquelle kommt für die Messungen mit Einzelpulsreferenzierungen ein gepulster Nd:YAG Laser (InnoLas, Spitlight 600) mit einer Repetitionsrate von 50 Hz, einer Pulsdauer von ca. 8 ns, sowie einer maximalen Pulsenergie von ca. 600 mJ zum Einsatz. Der Laser verfügt über eine Doppelpulsoption, d.h. in jedem Laserburst können zwei Laserpulse mit einem einstellbaren zeitlichen Abstand von einigen  $\mu\text{s}$  emittiert werden.

### 3.3 Linienauswahl des LIBS-Spektrums

Wesentliche Voruntersuchungen für den Aufbau eines LIBS Messsystems sind die Charakterisierung und Auswahl von Spektrallinien des emittierten Spektrums die für den Anwendungsfall geeignet sind.

#### 3.3.1 Identifikation und Linearität der Spektrallinien

Bild 6 zeigt ein Spektrum, das typische Merkmale sowohl für Kalkstein als auch Dolomit enthält. Das Spektrum besteht aus dem Mittelwert von insgesamt 60 Spektren, die an allen Proben des ersten Probensatzes gemessen wurden. Das Spektrum zeigt über den gesamten Messbereich von 200 bis 780 nm verteilte Spektrallinien, die bei der Auflösung des Echelle-Spektrometers von mindestens 20 pm deutlich voneinander getrennt sind. Die Messungen wurden mit einem Delay des Zeitfensters von 4  $\mu$ s und eine Integrationszeit von 20  $\mu$ s sowie einer Laserpulsenergie von 108 mJ durchgeführt. Für alle nachfolgenden Messungen wurden ähnliche Parametersätze verwendet.

Der Parametersatz, bei dem die besten quantitativen Analyseergebnisse erzielt werden, ist prinzipiell für jede Spektrallinie individuell zu ermitteln. Gegenstand dieser Voruntersuchung ist allerdings, die prinzipielle Eignung einer Spektrallinie festzustellen und nicht die Optimierung des quantitativen Messergebnisses. Eine wichtige Voraussetzung für die Verwendbarkeit einer Spektrallinie ist dabei die Vermeidung von Sättigungseffekten. Für eine erste Bewertung der einzelnen Spektrallinien wurden die Spektren, die für jede Probe an fünf Probenstellen aufgenommen wurden, gemittelt.

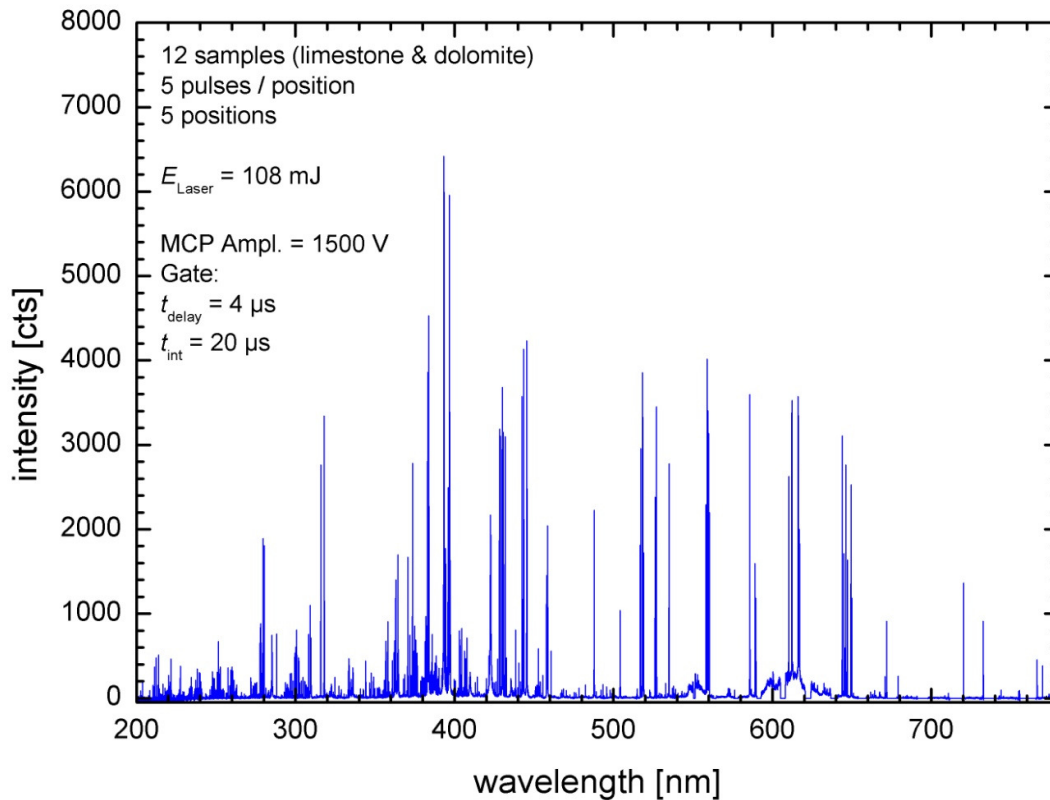


Bild 6: Mittelwertspektrum für Kalkstein und Dolomit. Für nähere Erläuterungen siehe Text.

Aus verfügbaren Datenbanken für Spektrallinien wurden zunächst die zu erwartenden Linienintensitäten für typische Plasmabedingungen berechnet. Die jeweils 51 stärksten Linien für Ca und Mg wurden näher untersucht. Für die erste Abschätzung wurde die Intensitäten für jede Spektrallinie bestimmt, indem zunächst die Intensität in der nächsten Umgebung des Maximums des Peaks aufintegriert wurde. Anhand der vorliegenden Referenzanalyse wurden Kalibrierkurven erstellt, indem eine lineare Regression für alle aufgeführten Linien berechnet wurde.

Bei den jeweils drei stärksten Ca- und Mg-Linien fallen dabei die recht schlechten Korrelationskoeffizienten auf. Diese Linien (Ca 422,7 nm, Ca 393,4 nm, Ca 396,8 nm, Mg 285,2 nm, Mg 280,27 nm und Mg 279,55) zeigen trotz der relativ großen Delayzeit Selbstabsorptionseffekte, wie die Beispiele in Bild 7 und Bild 8 zeigen. Möglicherweise sind diese Linien für die quantitative Analyse bei einer geringeren Laserpulsenergie oder bei nassen Proben geeignet, was bei späteren Untersuchungen überprüft werden wird, jedoch nicht bei den hier vorliegenden Bedingungen. Insgesamt weisen 39 Spektrallinien einen Korrelationskoeffizienten von  $R > 0,9$  auf. Davon sind 36 Ca-Linien und 3 Mg-Linien.

Bild 7: Mg-Linie bei 285,2 nm mit starker Selbstabsorption im Spektrum von Probe 1 (Dolomit) jedoch nicht bei Kalkstein (Sample 6).

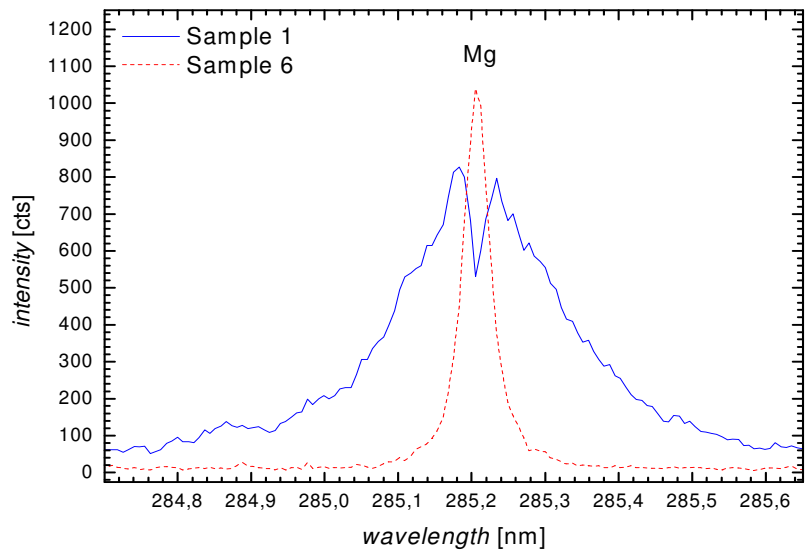
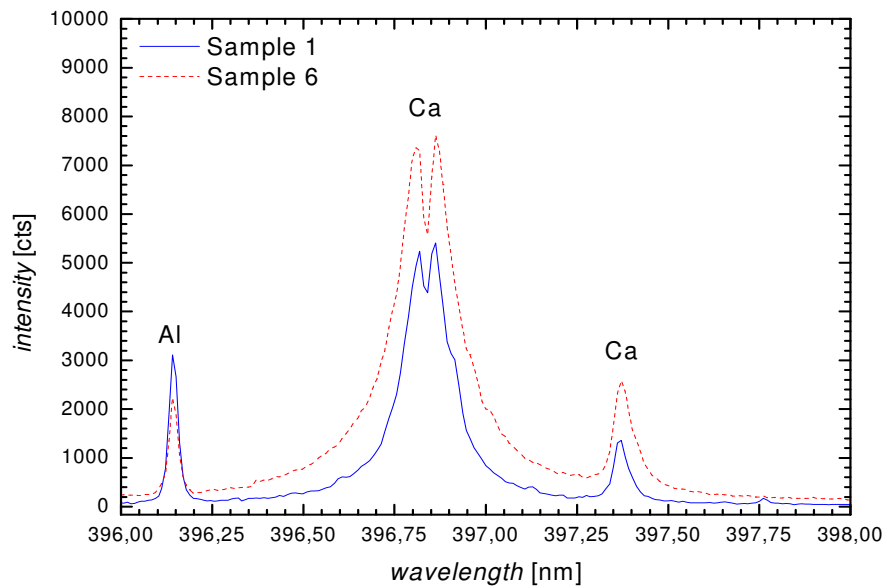


Bild 8: Ca-Linie bei 396,8 nm mit Selbstabsorption und jeweils einer benachbarten Ca- und Al-Linie in den Spektren beider Proben (Dolomit und Kalkstein).



Auf Basis dieser Auswertung wurde die Anzahl der Spektrallinien weiter reduziert. Für die weiteren Untersuchungen wurden anhand der ersten

Ergebnisse jeweils sechs Ca- und Mg-Linien ausgewählt. Bei der Auswahl wurde darauf geachtet, dass die Spektrallinie einen möglichst guten Korrelationskoeffizienten und eine ausreichende Intensität aufweist, sowie möglichst im oder nahe am sichtbaren Spektralbereich liegt. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften dieser Spektrallinien aufgelistet.

Tabelle 2: Eigenschaften der 12 ausgewählten Linien. Die relative Intensität ist als Schätzung zu verstehen und wurde experimentell ermittelt. Die rel. Intensität der stärksten Linie wurde auf 1000 gesetzt. Der Korrelationskoeffizient R wurde für die ersten Kalibrierkurven bestimmt.

Nr.	Element	$\lambda$ [nm]	Ionisationsgrad	$E_{\text{upper}}$ [eV]	log(gf)	R	Rel. Intensität
1	Ca	317.933	II	7.05	0.512	0.967	469
2	Ca	445.589	I	4.68	-0.51	0.977	1000
3	Ca	430.253	I	4.78	0.275	0.975	423
4	Ca	487.813	I	5.25	-0.328	0.964	265
5	Ca	518.884	I	5.32	-0.09	0.975	273
6	Ca	315.887	I	7.05	0.252	0.868	382
1	Mg	279.078	II	8.86	0.28	0.640	1
2	Mg	383.829	I	5.95	0.392	0.856	70
3	Mg	382.935	I	5.95	-0.231	0.868	9
4	Mg	516.732	I	5.11	-1.03	0.809	4
5	Mg	518.36	I	5.11	-0.18	0.829	29
6	Mg	309.689	I	6.72	-0.27	0.903	3

### 3.3.2 Interne Standardisierung

Üblicherweise wird bei der quantitativen Analyse mit der Laser-Emissionsspektrometrie bei der Auswertung eine sog. interne Standardisierung durchgeführt. Dazu wird für die Spektrallinie des Elements, dessen Konzentration bestimmt werden soll, eine homologe Spektrallinie des Hauptmatrixelements ausgewählt und anschließend das Intensitätsverhältnis dieser Linien gebildet. Homolog bedeutet, dass die Linien möglichst ähnliche physikalische Eigenschaften aufweisen, so dass sie bei unterschiedlichen Anregungsbedingungen des Plasmas möglichst gleich reagieren. Auf diese Weise können Änderungen in der Anregung des Plasmas, wie sie beispielsweise durch Fluktuationen der Laserpulsenergie und von Oberflächeneffekten ausgehen, weitgehend kompensiert werden.

Aus den in Tabelle 2 ausgewählten Linien wurden entsprechend der Nummerierung Linienpaare gebildet, die zur gegenseitigen Referenzierung verwendet werden. Zur Überprüfung der gebildeten Linienpaare wird eine Messung mit allen 30 homogenen Referenzproben der Firma Quantech

durchgeführt. Verwendet wird der Spotlight-Laser im DP-Modus mit 160 mJ und ein Interpulsabstand von  $\Delta t = 8,5 \mu\text{s}$ . An jeder Probe werden 5 Einzelspektren aufgenommen. Bei den Messungen wird die Integrationsdauer konstant bei 20  $\mu\text{s}$  gelassen, und die Verzögerungszeit beträgt 2  $\mu\text{s}$ . Exemplarisch wird in Bild 9 die Mg/Ca-Messungen für das Linienpaar 5 dargestellt.

Bild 9: Messung mit 30 Referenzproben der Fa. Quantech und referenzierten Intensitäten für die Linien:  
Mg I 518.360 nm und  
Ca I 518.884 nm.  
Die entsprechende quadratische Regressionskurve der Analysefunktion (Umkehrfunktion zur Kalibrierkurve) besitzt ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.9645$ .

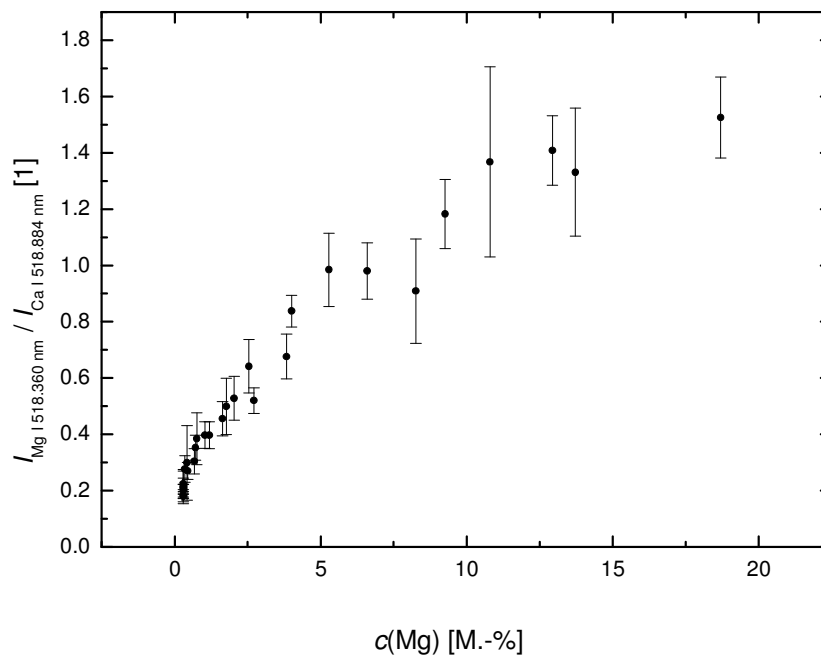


Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Kalibrierkurven. Es ist zu erkennen, dass eine interne Standardisierung bei der Messung an den Referenzproben nur zu einer geringen Verbesserung einer möglichen Kalibrierkurve (Analysefunktion) führt. Auf die Referenzierung auf eine Ca-Linie könnte in diesem Fall teilweise verzichtet werden kann

Tabelle 3: Die Linienpaare 1 bis 6 und das Bestimmtheitsmaß bei alleiniger Verwendung der Mg-Linien und bei interner Standardisierung.

Linienpaar	Ca-Linie [nm]	Mg-Linie [nm]	$R^2$ (Mg)	$R^2$ (Mg/Ca)
LP1	317.933	279.078	0.905	0.885
LP2	445.589	383.829	0.954	0.974
LP3	430.253	382.935	0.956	0.973
LP4	487.813	516.732	0.970	0.975
LP5	518.884	518.36	0.958	0.965
LP6	315.887	309.689	0.978	0.969

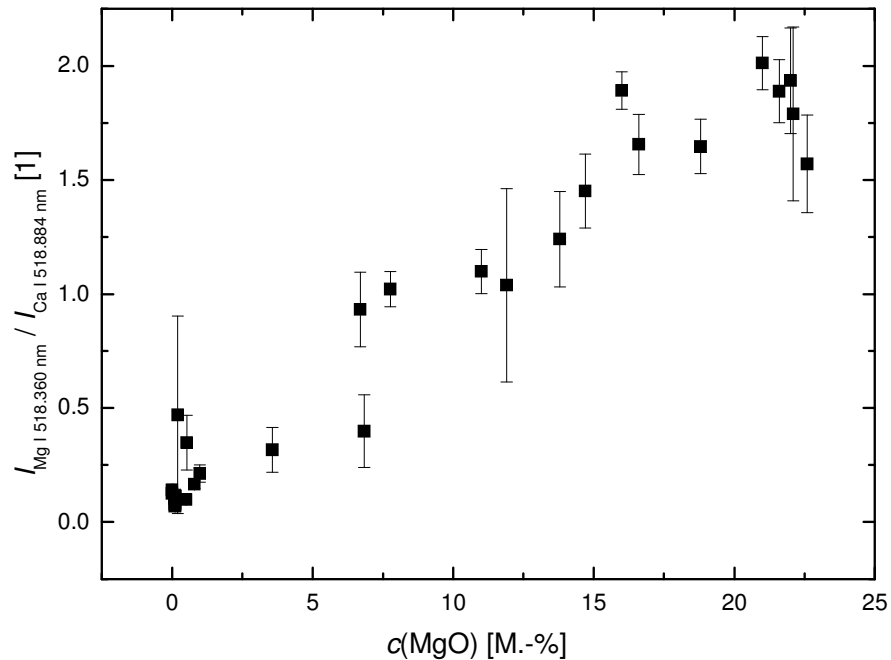
Bis auf Linienpaar 1, das aus einem Paar von Ionenlinien besteht, zeigen die Linienpaare 2 bis 6 im referenzierten Fall eine Korrelation von  $R^2 > 0.96$  und im unreferenzierten Fall von  $R^2 > 0.95$ . Somit können alle ausgewählten Mg-Linien und Linienpaare grundsätzlich als geeignet für den zugrundeliegenden MgO-Konzentrationsbereich bewertet werden.

Zur Bewertung der Eignung der Linienpaar für anwendungsnahe Bedingungen wurde eine Messung an allen 30 Gesteinsproben der ersten beiden Probensätze bei einer Pulsenergie von 240 mJ (SP-Modus) durchgeführt. Hierzu wurde jede Probe an 3 Probenstellen mit jeweils 20 akkumulierten Einzelpulsen spektral analysiert. Bei den Messungen wurde die Integrationsdauer konstant bei 20  $\mu$ s gehalten, und die Verzögerungszeit betrug 5  $\mu$ s. Durch die 20 Analysepulse pro Probenstelle kann angenommen werden, dass die Standardabweichung über die drei Probenstellen die Probeninhomogenität teilweise widerspiegelt. Schwankungen des Messprozesses treten außerdem dadurch auf, dass durch die unebene Probenoberfläche die Fokuslage variiert und die Proben nicht gereinigt sind.

Bei den Gesteinsproben zeigen die Mg-Rohintensitäten keine klare Korrelation zur MgO-Konzentration wie es bei den Referenzproben der Fall war. Teilweise sind auch sehr große Standardabweichungen zwischen verschiedenen Probenstellen zu verzeichnen. Um bei den Gesteinsproben dennoch eine verwertbare Messgröße zur Materialidentifikation zu erhalten, werden auch hier referenzierte Intensitäten betrachtet. Erst nach dieser Referenzierung wird der Mittelwert über drei Probenstellen gebildet. Es wird betont, dass diese Referenzierung nicht identisch mit der bei einer Einzelspektrenauswertung ist, da durch die Akkumulation bereits eine Mittelung stattgefunden hat und bei der Division zweier gemittelter Größen die Informationen bzw. Korrelationen der Einzelereignisse verloren gehen. Die Referenzierung der jeweiligen mittleren Linienintensitäten liefert für Linienpaar 5 das Ergebnis aus Bild 10.



Bild 10: Messung an 30 Gesteinsproben aus den Lagerstätten Hastenrath, Kornelimünster und Iran. Dargestellt ist das Linienverhältnis für das Paar Nr. 5 in Abhängigkeit der MgO-Konzentration. Parameter der Messung: Anzahl der Reinigungspulse:  $N_{pp} = 0$ , Anzahl der Messpulse an einer Probenstelle:  $N_{mp} = 20$ , Anzahl der Messpositionen auf einer Probe:  $K = 3$ , SP (Einzelpulse),  $E_b = 240$  mJ, Integrationsdauer:  $t_{int} = 20$   $\mu$ s, Verzögerungszeit:  $t_{delay} = 5$   $\mu$ s.



Es ist deutlich zu sehen, dass im Fall der Gesteinsproben mit der internen Standardisierung eine deutliche Korrelation erreicht wird. Zur Bewertung der Linienpaare wird in diesem Fall eine lineare Regression durchgeführt. Das Gesamtergebnis für alle berücksichtigten 6 Linienpaare ist in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Steigung, Korrelationskoeffizient und Bestimmtheitsmaß bei linearen Regressionskurven mit referenzierten Intensitäten sowie mittlere Intensität der entsprechenden Mg-Linien für die Linienpaare 1 bis 6.  $s_{co}$  gibt die Verfahrensstandardabweichung der jeweiligen Kalibriergeraden an. Die Verfahrensstandardabweichung ist der Quotient aus Reststandardabweichung (RMSE bzw. SD) und Steigung der Regressionsgeraden.

Linienpaar	$m$ [1/M.-%]	$s_{co}$ [M.-%]	R	$R^2$	$I_{Mg}$ [a.u.]
LP1	0.00299	3.46	0.931	0.867	10
LP2	0.04798	2.41	0.965	0.930	1589
LP3	0.03685	2.19	0.971	0.942	424
LP4	0.04012	2.02	0.975	0.950	297
LP5	0.15004	2.14	0.972	0.945	753
LP6	0.07230	3.04	0.946	0.894	211
<b>Mittelwert</b>	<b>0.05838</b>	<b>2.54</b>	<b>0.960</b>	<b>0.921</b>	<b>547</b>

Linienpaar 1 stellt das unempfindlichste Paar dar, während Linienpaar 5 die größte Steigung  $m$  besitzt. Der Korrelationskoeffizient R ist für alle Linienpaare

größer als  $R = 0.93$ . Die mittlere Mg-Intensität ergibt sich aus der Mittelung der Mg-Signale über alle verwendeten Gesteinsproben. Die Verfahrensstandardabweichung liegt im Mittel bei ca. 2.5 M.-%. Es wird hervorgehoben, dass es sich um Messungen an Proben aus drei unterschiedlichen Lagerstätten handelt. Insofern konnten die erzielbaren Ergebnisse bereits zu diesem Zeitpunkt als aussichtsreich eingestuft werden.

### 3.4 LIBS Verfahrensentwicklung

In den Voruntersuchungen wurde eine Vielzahl von Einflussgrößen für die Kalksteinanalyse mit LIBS untersucht. Für eine detaillierte Darstellung der Ergebnisse sei auch hier auf die ILT Zwischenberichte verwiesen. Untersucht wurden unter anderem der Einfluss von Detektionswinkel und Oberflächengeometrie.

Ein instrumenteller Parameter, der einen wichtigen Einfluss auf die Signalhöhe hat, ist die Fokusslage  $\Delta s$ . Sie bezeichnet die relative Lage des Laserfokus zur Probenoberfläche und hat positive Werte wenn der Fokus innerhalb der Probe liegt. Die Messungen zeigen, dass  $\Delta s = 3$  mm die höchste Linienintensität liefert. Die weiteren Untersuchungen bei statischen Proben werden daher mit der Fokusslage  $\Delta s = 3$  mm durchgeführt.

#### 3.4.1 Einfluss der Laserstrahlparameter auf die LIBS-Signale

Zur Untersuchung des Einflusses der Laserburstenergie auf die LIBS-Signale wurden Spektren von 10 ausgewählten Proben bei Verwendung der Pulsenergien 80 mJ, 160 mJ und 240 mJ aufgenommen. Bei der Messreihe werden pro Probe jeweils 3 Probenstellen mit jeweils 20 akkumulierten Ereignissen im Einzelpulsbetrieb (SP) gemessen. Zur quantitativen Analyse der Messergebnisse werden Regressionsgeraden durch die Messpunkte gelegt. Tabelle 5 fasst exemplarisch für Linienpaar 3 die Steigung der Regressionsgeraden sowie das zugehörige Bestimmtheitsmaß zusammen. Für das Linienpaar ist die Empfindlichkeit der zugehörigen Regressionskurve bei einer Pulsenergie von 240 mJ am größten, während das Bestimmtheitsmaß bei 160 mJ maximal ist. Die niedrigsten Verfahrensstandardabweichungen werden bei einer Pulsenergie von 160 mJ erreicht und liegt unter 2 M.-% MgO.

Tabelle 5: Jeweils variiertes Parameter, Steigung, Korrelationskoeffizient und Bestimmtheitsmaß bei linearen Regressionskurven mit referenzierten Intensitäten sowie mittlere Intensität der entsprechenden Mg-Linie für Linienpaar 3 und 10 ausgewählte Proben. m gibt die auf die maximale Steigung normierte Empfindlichkeit der linearen Kalibriergeraden an.

Linienpaar	Variation	$m$ [1/M.-%]	$s_{co}$ [M.-%]	R	$R^2$	$I_{Mg}$ [a.u.]
LP3	$E_b = 240$ mJ	0.03736	2.37	0.971	0.943	416
LP3	$E_b = 160$ mJ	0.03621	1.22	0.992	0.984	867
LP3	$E_b = 80$ mJ	0.02346	1.64	0.986	0.972	361
LP3	nach Akkumulierung	0.03621	1.22	0.992	0.984	867
LP3	Einzelpektren	0.02311	2.37	0.971	0.944	193
LP3	Multifokus	0.02023	2.98	0.956	0.914	370
LP3	Einzelpektren, Doppelpuls	0.02487	2.30	0.973	0.947	1071
LP3	Doppelpuls, nass	0.03281	3.51	0.940	0.884	74

Da bei der späteren Anwendung idealerweise nur ein Burst pro Probe verwendet wird, wird die Messreihe mit einer Messung mit der Laserpulsenergie von 160 mJ an 20 Stellen jeder Probe mit nur einem Einzelpuls verglichen. Hierbei ist zu beachten, dass sich bei der Messung mit 20 Einzelpektren sowohl die Inhomogenität der Proben als auch die jeweils etwas andere Fokusslage aufgrund der unebenen Probenoberfläche auf die Standardabweichung auswirkt. Die analytische Qualität ist bei dieser Art der Auswertung etwas gesunken. Die mittleren Mg-Intensitäten sind bei der akkumulierten Messung erwartungsgemäß etwas höher, da die Mg-Signale mehrerer LIBS-Ereignisse aufaddiert werden. Ein Grund für die höheren Abweichungen kann sein, dass bei den Einzelpektren an 20 Messpositionen keine Reinigung der Oberfläche stattfindet, anders als bei der Mittelung von 20 Messpulsen an einer Stelle.

### 3.4.2 Multifokus-Messungen

Die zu untersuchenden Gesteine können starke Inhomogenitäten aufweisen. Um auch mit einem Laserburst ein repräsentatives Ergebnis für die Probe zu erzielen, wurde die Verwendung eines Multifokus-Elementes getestet. Durch den Einsatz eines Multifokuselements wird die Laserpulsenergie auf mehrere Probenstellen aufgeteilt, so dass mit einem Laserpuls an 3 Positionen auf der Oberfläche simultan jeweils ein Plasma gezündet wird. Jede der 10 Gesteinsproben wurde an 8 Probenstellen jeweils mit einem räumlich geteilten

Einzelpuls pro Probenstelle gemessen mit einer Laserpulsenergie von 160 mJ (= 3 x 53 mJ, aufgrund der Aufspaltung auf drei Probenstellen).

Die Verwendung des Multifokus-Elements zur räumlichen Trennung liefert (Tabelle 5) einen um knapp 7 % geringeren Wert für das mittlere Bestimmtheitsmaß aller Linienpaare. Die Verfahrensstandardabweichung erhöht sich deutlich. Gleichzeitig steigt das Niveau des mittleren Mg-Signals auf etwa das Doppelte, trotz einer um 60% reduzierten Gesamtlaserenergie.

### 3.4.3 Einfluss des Laserburstmodus

Um den Einfluss des Laserburstmodus auf das LIBS-Signal an inhomogenen und verschmutzten Proben zu untersuchen, wurden Doppelpuls-Messungen mit der gleichen Laserburstenergie von 160 mJ durchgeführt.

Die Qualität der Kalibriergeraden wird bei Linienpaar 3 kaum beeinflusst. Im Mittel sinkt jedoch bei der Verwendung von Doppelpulsen die mittlere Steigung der Kalibriergeraden um etwa 24 %. Das mittlere Bestimmtheitsmaß sinkt auf unter 0.9 und die Verfahrensstandardabweichung steigt um knapp 13 %. Dagegen steigt die mittlere Mg-Intensität um mehr als das fünffache.

Obwohl die erzielbaren Empfindlichkeiten der Kalibriergeraden tendenziell schlechter erscheinen, zeigen die Mg-Intensitäten ein erhebliches Potenzial hinsichtlich der Signalausbeute. Der Einfluss des Lasermodus wurde daher ebenfalls auch im Falle von nassen Gesteinsproben untersucht (s. a. 3.5). Gegenüber den trockenen Proben wächst die Verfahrensstandardabweichung zwar um 50%, ermöglicht jedoch immer noch verwertbarer Messungen.

### 3.5 Einfluss von Nässe auf das LIBS-Signal

Da bei der Sortierung von Kalkstein und Dolomit in einem Steinbruch auch feuchtes Gestein vorkommt, wurde der Einfluss von Nässe auf das LIBS Signal untersucht.

Zur Messung feuchter Proben wurden diese für 3 Sekunden in Wasser eingetaucht und dann direkt gemessen über insgesamt ca. 2 Minuten. Es wurde nacheinander an drei verschiedenen Probenstellen gemessen und auf eine Probenstelle jeweils 20 Einzelpulse nacheinander appliziert. Die Laserpulsenergie betrug ca. 100 mJ. Das Delay betrug 10  $\mu$ s, die Integrationsdauer 20  $\mu$ s. Die Messwerte werden mit zuvor aufgenommenen

Werten an trockenen Proben verglichen. Die zweite und dritte Probenstelle sind entsprechend weniger feucht als die erste während der Messung, siehe Bild 11.

Bild 12 zeigt den Intensitätsverlauf der Ca-Linie 445.589 nm als Funktion der Pulsnummer, gemessen an Probe Nr. 2 (Dolomit). Für die ersten 10 Pulse ist das Ca-Signal sehr klein, beginnt dann bei Puls Nr. 11 zu steigen. Bereits bei den ersten Pulsen der Messung an der zweiten Probenstelle erreicht das Ca-Signal das Niveau des Signals der trockenen Probe. Dahingegen bleibt das Ca-Signal bei den Messungen an Probe Nr. 5 (Kalkstein, ohne Abbildung) für alle Pulsnummern bei der ersten Probenstelle niedrig. Hier wird das Niveau der trockenen Probe erst bei Puls Nr. 5 der zweiten Messung erreicht und sogar übertroffen. Dies deutet auf eine inhomogene Zusammensetzung der Probe hin.

Zwei Effekte sind für den Verlauf verantwortlich. Erstens trocknet die Probe im Verlauf der Messungen ab, und zweitens wird durch die Applikation der Laserpulse auf eine Stelle die Probe lokal abgetrocknet.

Der Intensitätsverlauf der Mg-Linie entspricht in etwa dem der Ca-Linie. Betrachtet man hingegen die Intensitätsverhältnisse der Ca- und Mg-Linie fällt auf, dass sich trotz der geringen Linienintensitäten die Intensitätsverhältnisse der Ca- und Mg-Linie für die beiden Proben deutlich unterscheiden, wenn auch bei der Messung an der ersten, feuchten Position eine große Fluktuation der Messergebnisse auftritt. Die Quotienten liegen für die Dolomitprobe fast vollständig zwischen 1.0 und 2.5, bei Kalkstein dagegen unter 0.08. Trotz der schwachen Signale ist somit nach der Bildung des Linienverhältnisses eine deutliche Unterscheidung von Kalkstein und Dolomit möglich.

Bild 11: Zeitverlauf zwischen der Befeuchtung der Proben und den Messungen.

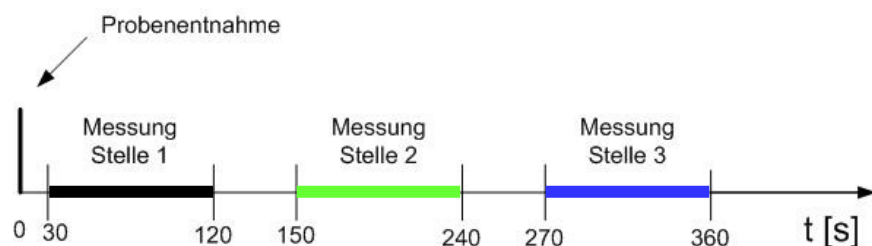
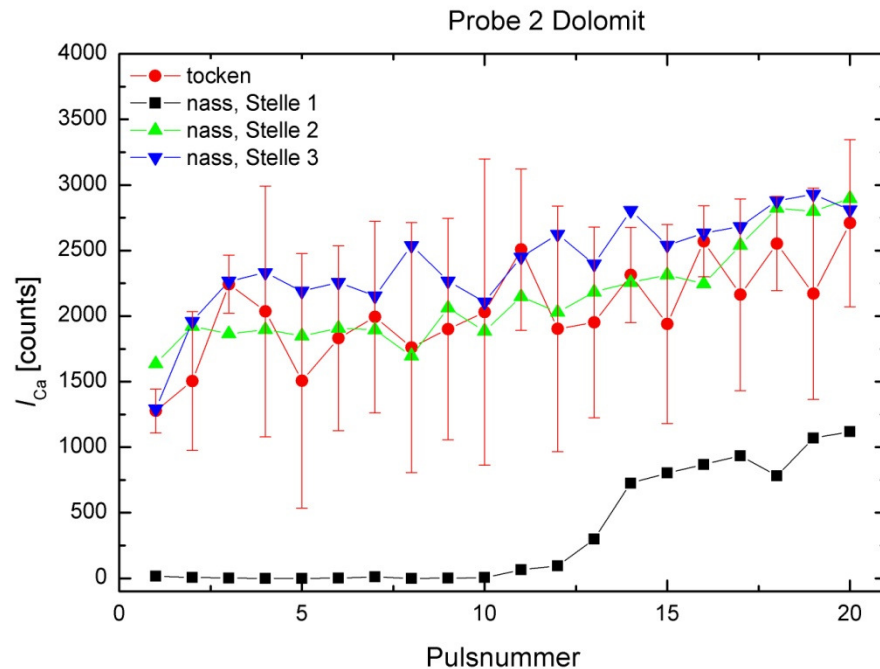


Bild 12: Intensität der Ca-Linie 445.589 nm gegen die Pulsnummer für die trockene und befeuchtete Probe Nr. 2 (Dolomit). Die Messpunkte für die trockene Probe sind die Mittelwerte aus den Messungen an den drei Probenstellen.

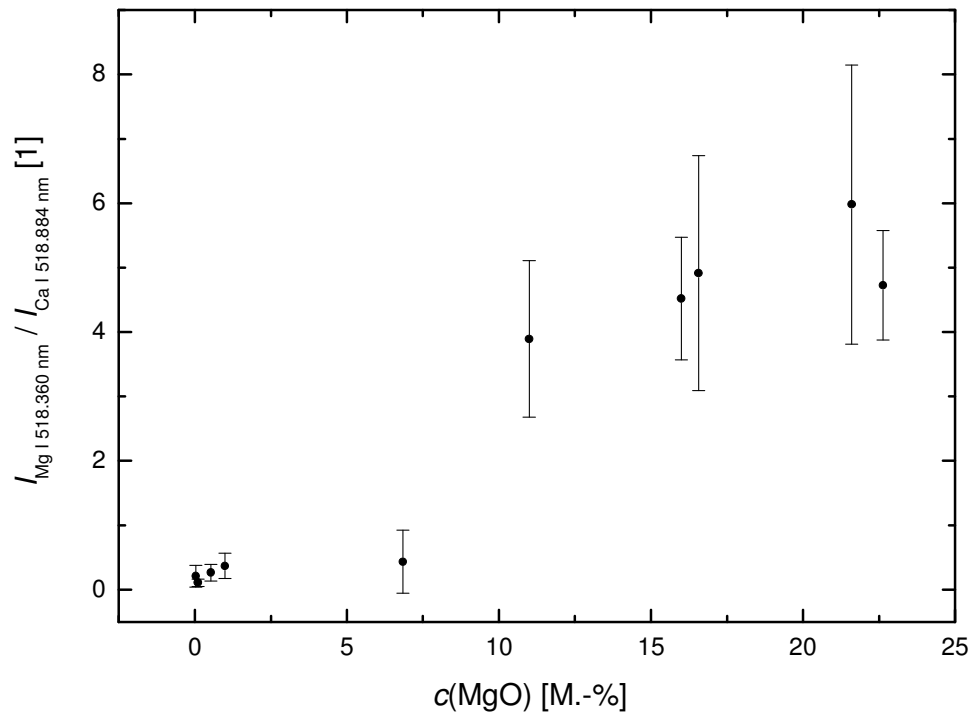


Die im Steinbruch geförderten Kalksteine können bei Nässe von Feuchtigkeit durchdrungen sein. Aus diesem Grund wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem jeweils eine Kalkstein- und eine Dolomitprobe für ca. 20 h in Wasser gelegt und anschließend direkt gemessen wurden wie zuvor beschrieben.

Die Messergebnisse der Einzelpulse weisen hier eine sehr hohe Streuung auf, so dass auch durch die Referenzierung eine sichere Unterscheidung zwischen Kalkstein und Dolomit bei Einzelmessungen nicht möglich ist. Durch ein veränderte Wahl der Delayzeit und der Pulsenergie konnte keine hinreichende Verbesserung erzielt werden. Die Erhöhung der Laserpulsenergie auf 390 mJ verschlechtert das Ergebnis bei nassen wie bei den trockenen Proben.

Bei Verwendung von Doppelpulsen hingegen konnte ein quantitativ ausreichendes Messergebnis erzielt werden, das mit einer Verfahrensstandardabweichung von 3.5 M.-% auch eine Sortierung gestatten würde (s. 3.4.3). Bild 13 zeigt die entsprechende Kalibriermessung für Linienpaar 5.

Bild 13: Messung an 10 nassen Gesteinsproben aus den Lagerstätten Hastenrath, Kornelimünster und Iran mit einer Pulsenergie von 160 mJ bei einer Einzelspektrenreferenzierung im Doppelpulsbetrieb. Dargestellt ist das Linienverhältnis für das Paar Nr. 5 in Abhängigkeit von der MgO-Konzentration.  $N_{pp} = 0$ ,  $N_{mp} = 1$ ,  $K = 10$ , DP,  $\Delta t = 8.5 \mu s$ ,  $E_b = 160 \text{ mJ}$ ,  $t_{int} = 20 \mu s$ ,  $t_{delay} = 1 \mu s$ .



Feuchtigkeit und Nässe haben einen erheblichen Einfluss auf das LIBS-Signal und im späteren Anwendungsfall wäre es günstig, die Gesteine so vorzubehandeln, dass sie beim Durchlaufen der Sensorik nicht tropfnass sind.

### 3.6 LIF Voruntersuchungen

Vom Projektpartner m.u.t. GmbH wurde ein Messsystem (LIF-Analyzer) zur Verfügung gestellt, mit dem die zur Verfügung stehenden Gesteinsproben mit laser-induzierter Fluoreszenz untersucht wurden. Die Ergebnisse sind im Schlussbericht des AMR und zum Teil im Zwischenbericht 2006 des ILT ausführlich dargestellt. Das Messsystem wurde charakterisiert und Testmessungen an Gesteinsproben und anderen Materialien (z.B. Transportband) durchgeführt.

Bei den Messungen wurden sowohl der zeitliche wie auch der spektrale Verlauf der Fluoreszenzemission untersucht. Bei einer Anregung mit UV-Laser (Laser, 266 nm) kann die Fluoreszenzstrahlung im Wellenlängenbereich von 300 bis 450 nm beobachtet werden und ist in Bild 14 für verschiedene Proben dargestellt. Das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz liegt bei etwa 360 nm. Die

verwendeten Linienpassfilter im LIF-Analyzer sind so ausgelegt, dass sie den potenziell relevanten Spektralbereich ausreichend abdecken.

In der Abbildung dargestellt sind die Messungen an rauen Probenoberflächen. Es wurde beobachtet, dass die Signalstärken stark von der Wahl der Messstelle abhängen. In der Regel zeigen Messpositionen auf glatten Schnittflächen höhere Fluoreszenzintensitäten. Man erkennt, dass die Intensitäten für die höchsten MgO-Gehalte am größten ist, jedoch kein direkter Zusammenhang mit der Konzentration besteht (vgl. Proben 6 und IRO-12).

Bild 14: Vergleich der Fluoreszenzsignale an rauen Oberflächen verschiedener Proben gemessen mit einem Echelle-Spektrometer.

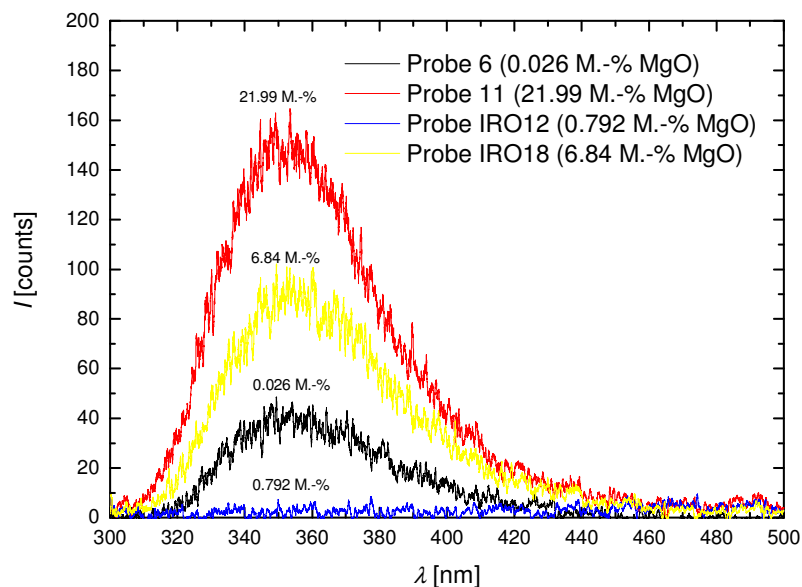
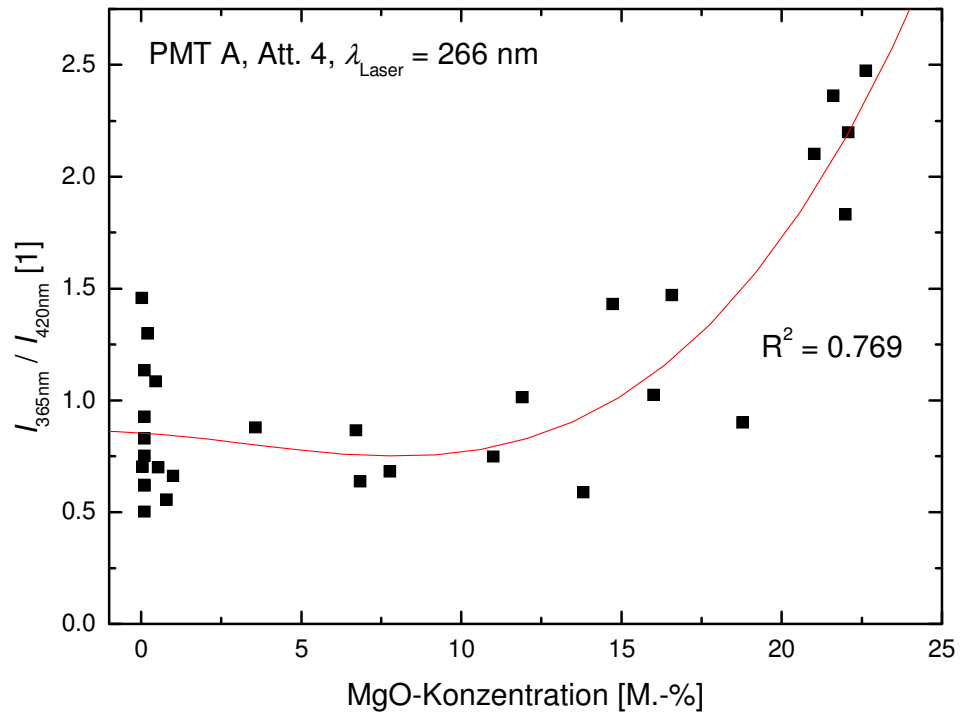


Bild 15 zeigt die beste Kalibrierung die für das LIF-System erreicht wurde. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass beispielsweise eine Unterscheidung von Gesteinsproben mit  $> 5$  M.-% MgO-Anteil und  $< 5$  M.-% MgO-Anteil mit dem LIF-Analyzer nicht möglich ist. Augenscheinlich wäre jedoch eine Unterscheidung bei 20 M.-% möglich. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die gemessenen Proben aus drei geographisch unterschiedlichen Lagerstätten stammen.



Bild 15:  
Kalibrierdiagramm  
zu LIF-Messungen  
mit 30  
Gesteinsproben aus  
den Lagerstätten  
Hastenrath,  
Kornelimünster und  
Iran. Dargestellt ist  
das Linienverhältnis  
der 365 nm- und  
420 nm-  
Linienpassfilter. An  
die Messpunkte  
wurde eine kubische  
Regressionskurve  
gefittet.



Im Voest-Alpine-Werk in Steyr/Österreich wurde während der Projektlaufzeit ein ähnliches LIF-System bereits eingesetzt. Im Rahmen einer Messkampagne wurden dort vor Ort weitere LIF-Messungen durchgeführt. Diese zeigen deutliche Abhängigkeit des Messsignal von der Lagerstätte, zumindest bei einer Lagerstätte erschien auch eine Klassifizierung zwischen Kalkstein und Dolomit möglich.

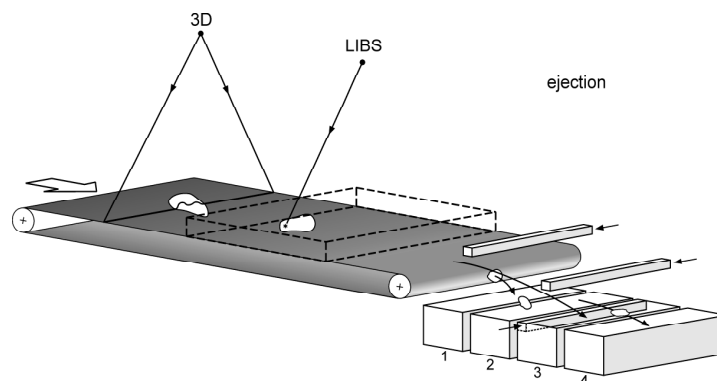
Auch in weiteren Versuchen am ILT mit weiteren Proben konnten keine Ergebnisse erzielt werden, die die Anwendung des LIF-Verfahrens für eine Einzelkornsortierung aussichtsreich erscheinen ließen. Es wurde daher auf eine weitere Verfolgung dieses Ansatzes verzichtet und der Demonstrator ausschließlich mit dem LIBS Verfahren aufgebaut.

## 4 Demonstrator Aufbau

Gemäß den Ergebnissen der Voruntersuchungen wurde aufbauend auf vorhandenen Komponenten ein Aufbau zur spektroskopischen Trennung von Aluminiumlegierungen erarbeitet. Ein Konzept zur Demonstrator-Gesamtsteuerung sowie zur Integration eines Spektrometersystems wurde evaluiert. Die für das LIBS-Modul erforderlichen Softwarepakete und –anpassungen spezifiziert und bei einem Unterauftragnehmer zur Realisierung in Auftrag gegeben.

Das Gesamtgerätekonzept des Demonstrators (s. Bild 16) sieht vor, dass jedes einzelne Gestein durch eine Kombination aus Bildverarbeitung, Laser-Geometriemessung und Laser-Emissionsspektrometrie charakterisiert und anschließend durch entsprechende Ansteuerung von Druckluftventilen ausgeschleust wird. Die Laser-Emissionsspektrometrie wird vom LIBS-Modul vorgenommen. Die Hauptkomponenten dieses Moduls sind der Analyselaser, ein 3D-Laserscanner und ein Spektrometer. Die Bildverarbeitung und Laser-Geometriemessung sind nicht Bestandteil des LIBS-Moduls und wurden vom Projektpartner CommoDas beigestellt.

Bild 16 Konzept des Demonstrators bestehend aus 3D Objekterkennung, LIBS Analyse und Austragung.



Dabei werden Form, Größe und Lage der einzelnen Körner auf dem Sortierband mittels einer Kamera und einer Laser-Geometriesensorik ermittelt und mit diesen Informationen die Laserstrahlen zur LIBS-Analyse gesteuert. Insbesondere werden Messstellen für die LIBS-Analyse auf der Oberfläche jedes Einzelkorns bestimmt, so dass ein für das jeweilige Mineral repräsentatives Ergebnis erhalten wird.

Die Software des LIBS-Moduls übernimmt die Kommunikation zwischen dem LIBS-Modul und dem restlichen Demonstrator, sie übernimmt die

Synchronisation zwischen der Objekterkennung, dem LIBS-Modul und der Austragseinheit.

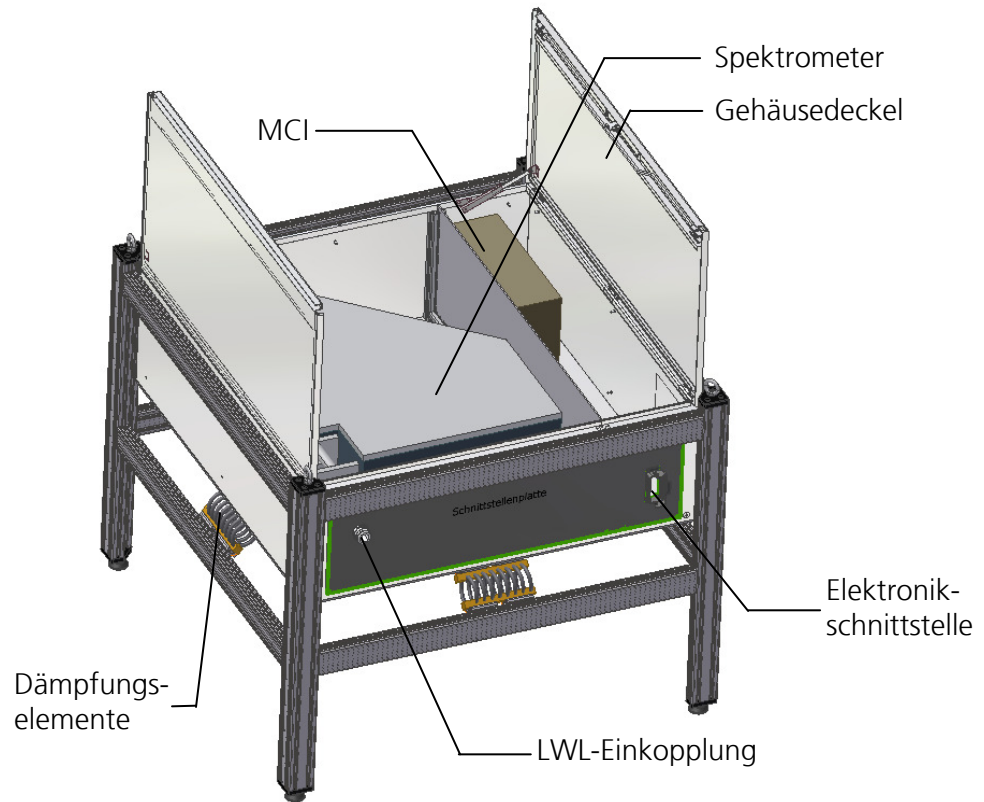
In dem LIBS-Moduls selbst müssen die einzelnen Komponenten angesteuert und synchronisiert werden. Zusätzlich müssen die Messdaten in Echtzeit erfasst, ausgewertet, aufbereitet, gesichert und weiter verarbeitet werden.

Das Spektrometer in Paschen-Runge-Anordnung mit 40 Kanälen muss in ein Gehäuse eingebaut werden, welches den rauen Umgebungsbedingungen angepasst ist. In dem Spektrometermodul werden außerdem Komponenten wie die Spektrometeroptik, Signalelektronik und Vakuumtechnik integriert.

Die Umgebungsbedingungen beinhalten eine sehr starke Staubentwicklung, Schwingungen und Vibrationen. Aus diesen Gründen wurde das Gehäuse als IP 65 ausgeführt. Zur Erhaltung der Wellenlängenkalibrierung ist das Spektrometer auf ca. 33 °C temperiert. Die Temperierung erfolgt über einen Ventilator und einen Heizkörper.

Um Einwirkung von Schocks auf das Spektrometer zu verringern, ist eine Schockisolierung des Gehäuses wie auch eine Vibrationsdämpfung vorgesehen. Bild 17 zeigt eine 3D-Darstellung des Spektrometermoduls.

Bild 17:  
Konstruktionszeichnung  
des  
Spektrometer-  
moduls.



#### 4.1 Spektrometer

Für den Aufbau des Demonstrators wurde ein Spektrometer in Paschen-Runge-Konfiguration mit 40 Spektrallinien verwendet. Die ausgewählten Kalzium- und Magnesium-Linien sind in Tabelle 6 aufgelistet. Das Spektrometer enthält außerdem Linien weiterer Tonminerale (Si, Al, Fe) und anderer Elemente um die Anlage für Sortiersversuche für unterschiedliche Anwendungen einsetzen zu können, die über die Betrachtungen für Kalkstein und Dolomit hinaus gehen.

Tabelle 6: Eigenschaften der ausgewählten Mg- und Ca-Linien für den Demonstrator. Die relative Intensität ist aus der NIST Datenbank übernommen.

Nr.	Element	$\lambda$ [nm]	Ionisationsgrad	$E_{\text{lower}}$ [eV]	$E_{\text{upper}}$ [eV]	log(gf)	Rel. Intensität
1	Mg	277.983	I	2.72	7.18	0.375	20
2	Mg	309.689	I	2.72	6.72	-0.301	24
3	Mg	382.935	I	2.71	5.95	-0.231	36
4	Ca	442.544	I	1.88	4.68	-0.358	25
5	Ca	458.596	I	2.53	5.23	-1.260	24

Als Laserstrahlquelle kommt wie zuvor ein Innolas Spilight Nd:YAG Laser zum Einsatz. Im Gegensatz zur vorher verwendeten 50 Hz Konfiguration arbeitet dieser bei 15 Hz und kann zur Erzeugung sehr flexibler zeitlicher Pulsstrukturen eingesetzt werden. Damit ist es möglich vor der analytischen Messung im gleichen Pulsburst eine stärkere Reinigung der Probenoberfläche zu erreichen als mit dem zuvor verwendeten Doppelpuls.

## 4.2 Objekterkennung

Versuche zur Objekterkennung mit der in den Demonstrator integrierten Erkennungseinheit wurden durchgeführt. Die Erkennungseinheit des Projektpartners CommoDas hat die Aufgabe die Position der auf dem Transportband liegenden Einzelstücke zu erkennen und mögliche geeignete Ort- und Zeitkoordinaten für die anschließenden LIBS Messungen an das LIBS Modul zu übermitteln.

Bei den Versuchen wurde von 60 Proben jeweils 10 Mal die Erkennungseinheit durchlaufen. Dabei konnten alle Proben identifiziert werden, die auf dem Transportband lagen. Eine über das Band rollende Probe wurde nicht identifiziert.

Nach Optimierungen der Parametrierung des Erkennungsalgorithmus konnte eine korrekte Erkennung von Messkoordinaten für alle Probe von insgesamt 99% erzielt werden.

## 5 LIBS Messungen am Demonstrator

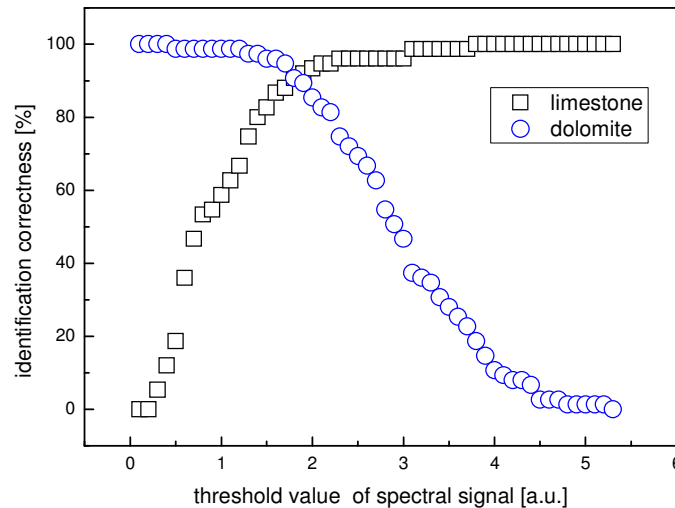
### 5.1 LIBS Testmessungen an bewegten Proben

Im Berichtszeitraum konnten erste LIBS Messungen an bewegten Kalkstein- u. Dolomitproben durchgeführt werden. Die Proben wurden auf ein Transportband mit 3 m/s Geschwindigkeit aufgebracht, von der Objekterkennung erfasst und an den berechneten Messpositionen LIBS Messungen durchgeführt. Für die Messungen wurde ein am ILT vorhandenes Spektrometer verwendet, da das neue Spektrometermodul (s.o.) noch nicht betriebsbereit war.

Für die 30 Proben (Lagerstätten Hastenrath, Iran und Kornelimünster) wurden off-line die Messsignale für Mg und Ca ausgewertet. Zur Simulation der Probensortierung wurde eine Zuordnung durch die gemessenen spektroskopischen Signale für unterschiedliche Schwellwerte vorgenommen. Die getroffene Zuordnung in Kalkstein oder Dolomit kann mit den vorhandenen Referenzanalysen der Proben verglichen werden, wobei alle Proben mit weniger als 5 m-% MgO als Kalkstein eingestuft werden.

Die Ergebnisse der erzielten Sortierrichtigkeit sind in Bild 18 dargestellt. Man erkennt, dass sich in Abhängigkeit vom gewählten Schwellwert der Anteil richtiger Zuordnungen der Dolomit- und Kalkstein-Proben verändert. Bei einer passenden Wahl des Schwellwertes kann eine Identifikationsrichtigkeit von über 90% erzielt werden.

Bild 18: Richtigkeit der Identifikation für Kalkstein- und Dolomitproben in Abhängigkeit des Schwellwertes für die Zuordnung, anhand der LIBS-Messungen an bewegten Proben.



## 5.2 Bewegte Proben und Reinigung der Oberfläche

Nach der vollständigen Inbetriebnahme des Demonstrators inklusive Laser, Spektrometer, Software und Objekterkennung, konnten die Konfiguration und Kalibrierung des Systems durchgeführt werden.

Für die Kalibrierungen wurde der Probensatz der voestalpine verwendet, der dem später zu sortierenden Material entspricht. In ersten Messungen mit dem Demonstrator mussten die Parameter für die LIBS Analyse neu festgelegt werden, da die Bedingungen des Systems und die Bewegung der Proben den Messprozess beeinflussen. Mit dem neuen Laser, der andere Pulsbursts erlaubt als der vorige werden auch andere Effekte erzielt. Bild 19 zeigt eine Kalibrierung im Einzelpulsmodus, die noch eine schwache Korrelation zeigt. In Bild 20 wurde hingegen ein Mehrfachpuls verwendet, der vor dem Analyse einen weiteren Pulsanteil zur Reinigung der Oberfläche enthält. Hierdurch wird die Messung weniger durch anhaftenden Staub auf der Probenoberfläche beeinflusst. Bei in etwa gleicher Energie im Analysepuls von etwa 100 mJ und gleichen sonstigen Einstellungen steigt das Bestimmtheitsmaß um fast 50%.

Die Reinigung der Oberfläche wird notwendig, da bei der Sortierung nur ein Pulsburst für die Messung zur Verfügung steht und die Messposition auf der Oberfläche der Proben automatisch ausgewählt wird. Die unbehandelten Probenoberflächen weisen häufig deutliche Staubanhaftungen auf.

Bild 19: Kalibrierung des Demonstrators mit 50 bewegten Proben im Einzelpulsmodus.

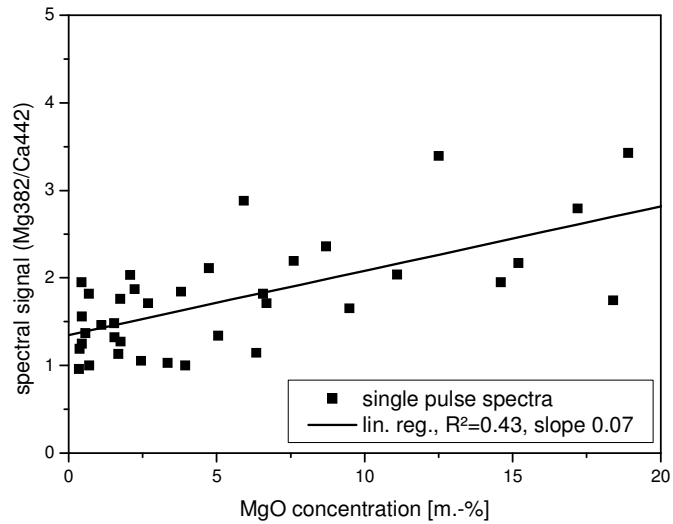
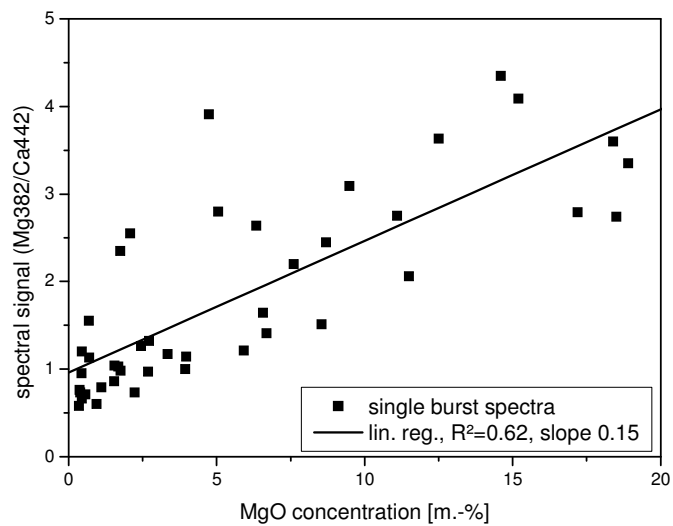


Bild 20: Kalibrierung des Demonstrators mit 50 bewegten Proben im Burstmodus.



Bei 95% aller Proben konnte ein nutzbares Messsignal erzielt werden. Damit ist eine Ausbeute von 95% aller Proben möglich. Lediglich für 5% kann keine Sortierentscheidung getroffen werden.

Anhand der Messungen für die Kalibrierung lässt sich berechnen, dass in diesem Fall eine Richtigkeit von 88% für die Klassifizierung Kalkstein/Dolomit hätte erreicht werden können.



### 5.3 Kriterien für die Sortierentscheidung

Mit der Kalibrierung soll es ermöglicht werden, den MgO-Gehalt jeder einzelnen Probe zu bestimmen. Damit kann nicht nur eine unmittelbare Klassifizierung zwischen Kalkstein und Dolomit getroffen werden, sondern auch der mittlere Gehalt des verarbeiteten Materials bestimmt werden. Anhand der mittleren Werte kann das Sortierkriterium, d.h. der Schwellwert für die Entscheidung, laufend dynamisch angepasst werden, um damit den MgO-Gehalt des Endproduktes gezielt einzustellen.

Bild 21 zeigt eine Modellrechnung, wie sich mit Veränderung des Schwellwertes die MgO-Konzentrationen in den Sortierfraktionen verändern. Die mittlere Konzentration des Materials lag bei knapp 6% MgO. Um einen Gehalt von 5% in der Nutzfraktion zu erreichen, wäre es ausreichend gewesen, Stücke mit mehr als 12% MgO auszutragen (Schwellwert ca. 3). Hierbei könnten über 80% des Materials als Kalkstein in der Nutzfraktion verwertet werden (Bild 22). Würde hingegen ein Sortierkriterium von 5% MgO verwendet (Schwellwert ca. 1.7), läge der MgO-Gehalt unter 3% und es würden nur 60% des Materials verwertet. Der Anteil in der ungenutzten Restfraktion wäre etwa doppelt so hoch wie bei der Verwendung einer angepassten Schwelle bei Kenntnis der effektiven Verteilung des Materialstroms.

Bild 21: Einfluss des Schwellwertes für die Sortierentscheidung auf die MgO-Gehalte der gewonnenen Nutzfraktion („Kalkstein“) und der Restfraktion („Dolomit“).

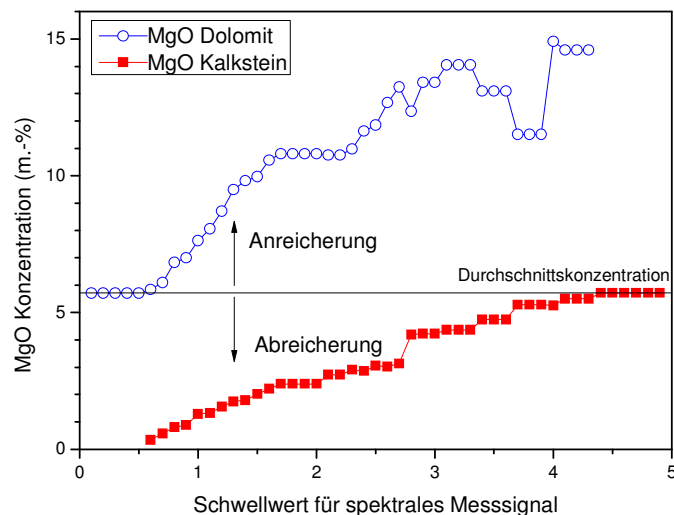
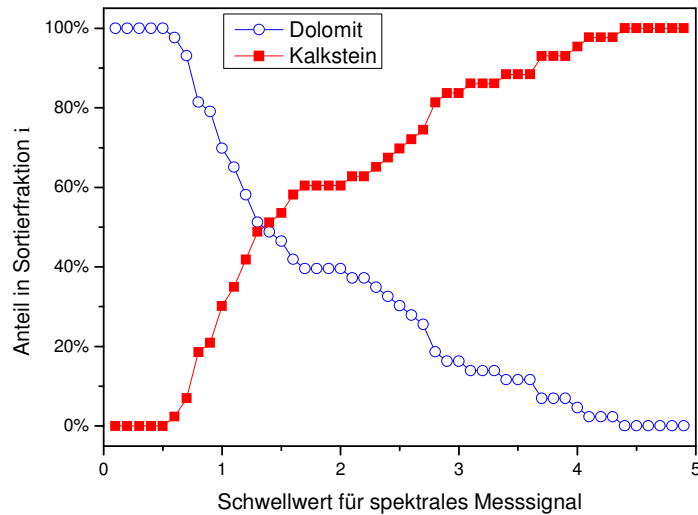


Bild 22: Einfluss des Schwellwertes für die Sortierentscheidung auf die Anteil der gewonnenen Nutzfraktion („Kalkstein“) und der Restfraktion („Dolomit“).



## 5.4 Kalibrierung

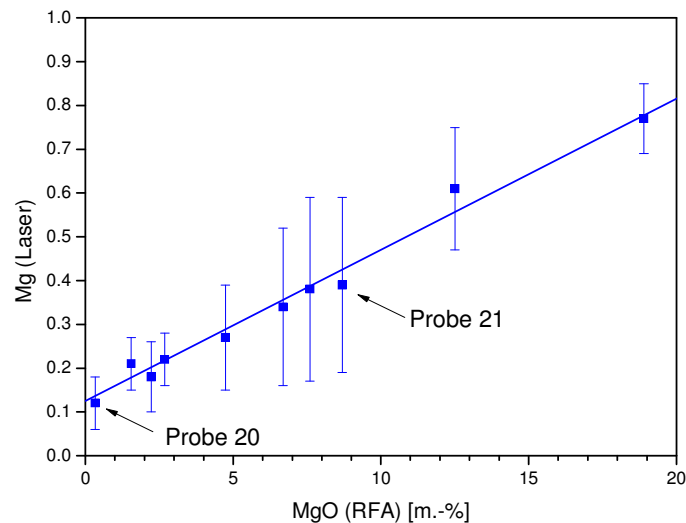
Aus dem Probensatz wurden 10 Proben ausgewählt mit denen Kalibriermessungen durchgeführt wurden. Hierbei wurden erneut die Laserparameter variiert um den Parametersatz mit den besten analytischen Ergebnissen auszuwählen. Hierbei wurden die Proben jeweils mehrfach vermessen. Es wurden Messungen sowohl an bewegten Proben mit automatischer Erkennung als auch an statischen Proben durchgeführt.

Ein Beispiel für eine Kalibrierung an statischen Proben ist in Bild 23 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden beträgt  $R^2 = 0.987$ , die Verfahrensstandardabweichung 0.74 M.-% MgO. In diesem Fall ist die Übereinstimmung mit den Referenzanalysen (RFA) sehr gut, da die LIBS Messungen an der Fläche durchgeführt wurden, an der Probenmaterial für die RFA genommen wurde.

Es fällt auf, dass die Standardabweichung bei einigen Proben wesentlich größer ausfällt als die Abweichung von der Ausgleichsgeraden. Die Messungen wurden bei jeder Probe an 10 Messstellen auf der geschnittenen Seite der Proben durchgeführt, auf einem Raster mit ca. 20 mm Abstand zwischen den Messstellen. An jeder Stelle wurden 3-4 Messungen durchgeführt. Untersucht man die Streuung der Einzelmessungen findet man beispielsweise bei Probe 20 ein etwa gleiche Standardabweichung für die Messungen an jeder Stelle und die Streuung der Mittel für jede Stelle ( $\sigma_p = 0.038$  bzw.  $\sigma_w = 0.034$ ). Bei Probe 21 dagegen, die insgesamt eine Standardabweichung vom 3.5-fachen der

Probe 20 aufweist, findet man andere Bedingungen. Die wiederholten Einzelmessungen an jeder Probenstellen schwanken im Mittel ebenfalls nur um  $\sigma_W = 0.031$ , die Streuung zwischen den Messpositionen beläuft sich dagegen auf  $\sigma_W = 0.21$ , also mehr als das 6-fache.

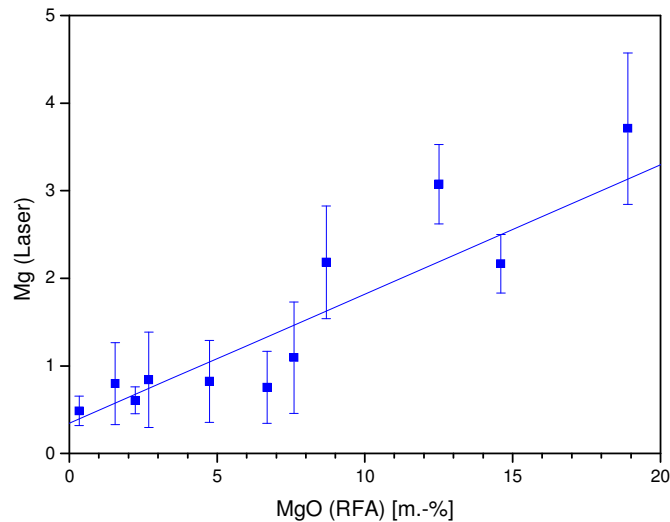
Bild 23: Kalibrierung an 10 statischen Proben. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung je von 30 Einzelmessungen an, Referenzierung: Mg382/0.Ordnung,



Hieraus wird deutlich, dass die Hauptschwankung der punktuellen LIBS Messungen in der räumlichen Inhomogenität des Materials begründet sind und die intrinsischen Schwankungen der Messungen nur einen geringen Anteil haben.

Eine Kalibrierkurve an auf dem Transportband mit 3 m/s bewegten Proben zeigt Bild 24. Jede Probe wurde 5 Mal von Hand auf das Band aufgelegt, die Proben und die Analyseposition vom System automatisch erkannt und die Messung durchgeführt. Die Proben lagen jeweils mit der geschnittenen Fläche auf dem Band auf. Dadurch wurde die Analyse immer an einer unbehandelten Stelle durchgeführt. Die Messstellen liegen deutlich weiter von dem Material des Steins entfernt, das für die Referenzanalyse verwendet wurde. Die Kalibriergerade hat ein Bestimmtheitsmaß von  $R^2 = 0.847$ , die Verfahrensstandardabweichung 0.74 M.-% MgO. Die Messung wurde mit einer Energie im Analysepuls von 80 mJ, einer Delayzeit von 1  $\mu$ s und 10  $\mu$ s Integrationsdauer der Spektrometerkanäle durchgeführt.

Bild 24: Kalibrierung an 11 bewegten Proben. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung je von 5 Einzelmessungen an, Referenzierung: Mg382/0.Ordnung,



Vergleichbare Messungen wurden auch mit einer größeren Probenzahl durchgeführt. Dabei fällt auf, dass einige Proben systematisch andere Messwerte ergeben, als die zugehörigen RFA Analysen. Dieser Effekt ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die RFA Analysen einen anderen Teil des Steins (das herausgeschnittene Mittelstück) erfassen, als die LIBS Messungen. Entsprechend der Korngröße können die Messpositionen bis zu 10 cm von dem Material entfernt liegen, dass für die RFA verwendet wurde. Aufgrund der hohen Inhomogenitäten im Material sind daher praktisch keine genaueren Übereinstimmungen bei Einzelkornmessungen zu erwarten als hier erreicht wurden. Die genaue Kalibrierung des Messsystems muß später über Mittelungen von Messungen an größeren Stoffströmungen erfolgen.

## 5.5 Sortierversuche

Vom assoziierten Projektpartner voestalpine war ca. eine halbe Tonne Gestein aus der Produktion zur Verfügung gestellt worden. Aus dieser Charge waren die für die Kalibrierung verwendeten Proben entnommen worden (s. 0). Die übrige Menge des Materials wurde in Sortier-Durchläufen am Demonstrator sortiert. Die erhaltenen Sortierfraktionen wurden anschließend gewogen und vom AMR zerkleinert, homogenisiert, gemahlen und mit RFA analysiert. Dadurch standen im Nachhinein die genauen mittleren Gehalte der Fraktionen fest, die durch die Sortierung anhand der LIBS Messungen erhalten wurden. Auch der mittlere Gehalt der gesamten Charge war im Voraus nicht bekannt.

Da die Gehalte einzelner Steine auch nach den LIBS Messungen nicht ermittelt wurden, kann keine Aussage über Sortierichtigkeiten des Verfahrens gemacht werden. Es kann nur der summarische Effekt der Sortierung beurteilt werden. Diese ist jedoch auch die für die Anwendung interessante Größe. Ob alle Einzelkörner korrekt klassifiziert werden konnten ist für die Anwendung in der Rohstoffverarbeitung nicht von Bedeutung.

Es wurden insgesamt 4 Sortierdurchläufe durchgeführt. Bei jedem Durchlauf wurde eine Sortierschwelle fest eingestellt, die entsprechend der Kalibrierung einem Gehalt von 2.5, 5 oder 10 m.-% MgO entspricht. Mit diesem Schwellwert wurden die Proben sortiert. Alle Proben, für die ein Messergebnis vorlag, wurden entweder in die Klasse 1 („Dolomit“, MgO-Gehalt oberhalb des Schwellwertes) oder Klasse 2 („Kalkstein“, MgO-Gehalt unterhalb der Schwelle) einsortiert und entsprechend ausgetragen. Der unsortierte Materialstrom verblieb als Klasse 3. Hierin sind Stücke enthalten, die von der 3D-Erfassung nicht erkannt wurden, bei denen die LIBS-Messung zu keinem verwertbaren Messsignal geführt hat (z.B. Position nicht geeignet) oder eine Störung im Messablauf vorlag (z.B. Scanner konnte die Position nicht rechtzeitig anfahren).

Da im Demonstratoraufbau zwischen Aufgabe und 3D-Erkennung weniger als 1.5 m Beruhigungsstrecke zur Verfügung standen, haben sich einzelne Stücke auf dem Band noch bewegt, nachdem sie von der 3D-Erkennung erfasst wurden. In diesen Fällen konnte die bestimmte Messposition nicht korrekt angefahren werden. Außerdem wurden hier die Aussschleuseinheiten evtl. nicht passend angesteuert. Hierdurch wurden vermutlich die meisten Fälle ohne Sortierung hervorgerufen. Die nicht erkannten Stücke wurden ein weiteres Mal aufgegeben (Rücklauf), und konnten dann meistens direkt sortiert werden. Der Rücklauf betrug bei automatischer Sortierung 20-25%.

Es wurde darüber hinaus beobachtet, dass die Austragung ebenfalls nicht in allen Fällen korrekt arbeitete, so dass z.B. für Klasse 1 vorgesehene Stücke in Fraktion 2 ausgeschleust wurden. Es wurden sogar etwas Material in Klasse 4 ausgetragen, obwohl diese Klasse im Vorgehen nicht verwendet wurde. Bei diesen Stücken ist vermutlich die Austragung in Klasse 2 nicht gelungen und die sind an der Trennwand abgesprungen und in Klasse 4 gelandet. Bei der Auswertung werden sie der Klasse 2 zugerechnet. Aufgrund dieser Beobachtungen wurde der 4 Sortiervorgang mit einer manuellen Sortierung anhand der vom System in Echtzeit angezeigten Klassifizierung durchgeführt. Die Einstellung für die Schwelle war im 3. und 4. Durchlauf gleich. Bei der manuellen Sortierung betrug der Rücklauf nur 15%.

Tabelle 7 zeigt die Versuchsdaten der Sortierversuche. Der Rücklauf wurde hierbei nicht berücksichtigt.

Tabelle 7: Versuchsdaten und Analyseergebnisse der Abschlussversuche.

Versuch	Fraktion	Masse [kg]	Masse [%]	MgO [%] (RFA)	N (LIBS)	<MgO [%]>N (LIBS)
1	Aufgabe	106,3	100	<b>4,82</b>	685	5,10
1	„Dolomit“ (MgO > 5%)	42,0	39,5	<b>7,82</b>	40,1%	9,42
1	„Kalkstein“ (MgO < 5%)	64,3	60,5	<b>2,86</b>	59,9%	2,20
2	Aufgabe	130,7	100	<b>5,19</b>	642	5,06
2	„Dolomit“ (MgO > 2.5%)	80,1	61,3	<b>6,35</b>	67,5%	7,01
2	„Kalkstein“ (MgO < 2.5%)	50,6	38,7	<b>3,35</b>	32,5%	1,01
3	Aufgabe	141,3	100	<b>4,62</b>	1042	4,22
3	„Dolomit“ (MgO > 10%)	19,9	14,1	<b>10,50</b>	10,8%	13,37
3	„Kalkstein“ (MgO < 10%)	121,4	85,9	<b>3,65</b>	89,2%	3,11
4	Aufgabe	24,8	100	<b>4,74</b>	121	5,64
4	„Dolomit“ (MgO > 10%)	3,3	13,3	<b>12,00</b>	17%	14,61
4	„Kalkstein“ (MgO < 10%)	21,5	86,7	<b>3,63</b>	83%	3,80

Die Auswertung zeigt, dass es in allen Fällen gelungen ist, mit Hilfe der LIBS-basierten Sortierung, eine signifikante Reduzierung des MgO-Gehaltes in der Nutzfraktion („Kalkstein“) zu erreichen. Hierdurch sollte ein zuverlässiges Erzeugen eines Endproduktes mit einem MgO-Gehalt von weniger als 5% möglich sein.

Die Tabelle zeigt auch, dass der zuvor unbekannte Gehalt der Aufgabe nur einmal über 5% lag, so dass eine Sortierung nur in diesem Fall notwendig gewesen wäre. Es sind jedoch auch andere Zielwerte vorstellbar und auch hier konnte der MgO-Gehalt deutlich reduziert werden.

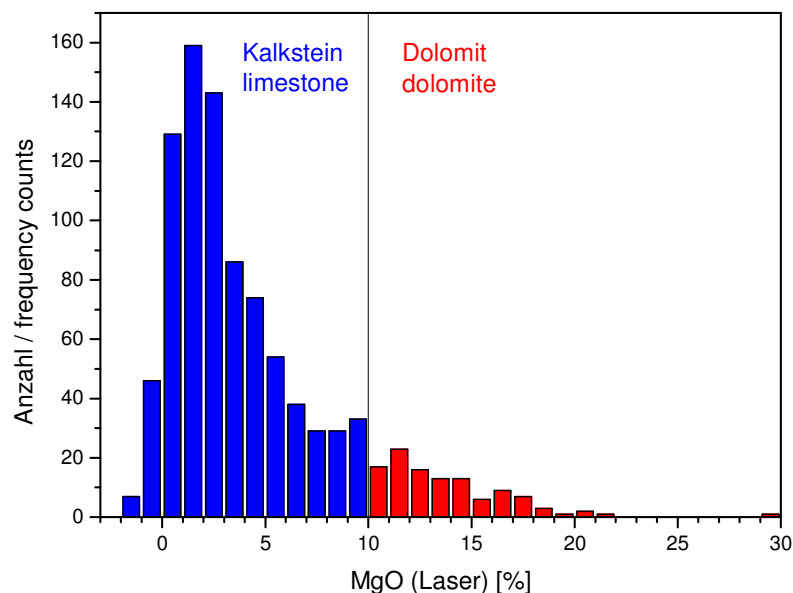
Auch aus den LIBS Messungen kann der MgO-Gehalt der Fraktionen bestimmt werden, wobei über die Einzelmessungen gemittelt wird. Bei der

unterschiedlichen Masse der Einzelstücke ist dieser Mittelwert leicht verfälscht. In den Messungen mit größeren Stückzahlen weicht der Mittelwert um nicht mehr als 0.4 M.-% MgO von dem RFA-Wert ab. Die Werte für die Einzelfractionen weichen naturgemäß stärker ab und zwar die jeweils nach oben für „Dolomit“ und nach unten für „Kalkstein“. Dieses Verhalten rührt daher, dass die Sortierung anhand des bei der lokalen Messung erfassten Bruchstücks erfolgt, dass nicht repräsentativ für den Stein sein muss.

Der Durchlauf 3 ermöglicht mit über 1000 Einzelstücken die besten statistischen Aussagen und kommt der Anwendung am nächsten, da bei einem Eingangswert von ca. 5% MgO nur die sehr magnesiumhaltigen Stücke ausgetragen werden müssen.

Die Verteilung der mit LIBS gemessenen MgO-Konzentrationen bei Durchlauf 3 ist in Bild 25 dargestellt. Das Maximum der Verteilung liegt bei ca. 2% MgO. Die höchsten Werte erstrecken sich bis ca. 21%. Da die Messsignal rein linear umgerechnet wurden, kommen auch negative Werte und ein überhöhter Wert vor. Die Verteilung entspricht in etwa der der Referenzproben (Probensatz 5) aus der gleichen Produktionscharge.

Bild 25:  
Anzahlhäufigkeit der MgO-Gehalte in den LIBS Messungen bei dem 3. Durchlauf. Einzelkörner mit mehr als 10% MgO wurden als Dolomit klassifiziert, die übrigen als Kalkstein.



Die erzielten Magnesium-Konzentrationen sind in Bild 26 zu sehen. In der Kalkstein-Nutzfraktion wurde der MgO-Gehalt gegenüber der Aufgabe um ca. 1 M.-% gesenkt, der Gehalt der ausgeschleusten Restfraktion liegt wesentlich höher. Das nur ein kleiner Anteil der Gesamtmasse ausgeschleust wurde,

verdeutlich Bild 27. Durch den hohen MgO-Gehalt hat diese Fraktion jedoch einen großen Anteil am Gesamt magnesium des Aufgabematerials.

Bild 26: Mittlere MgO-Gehalte bei den Fraktionen des 3. Durchlaufs.

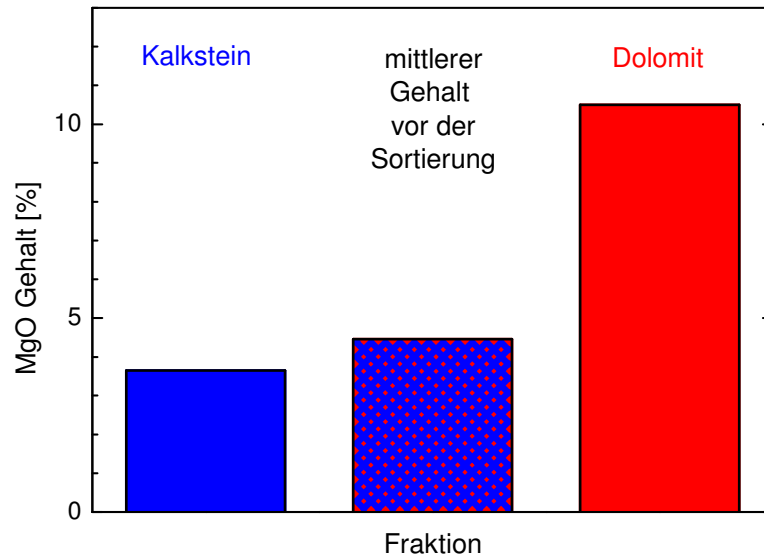
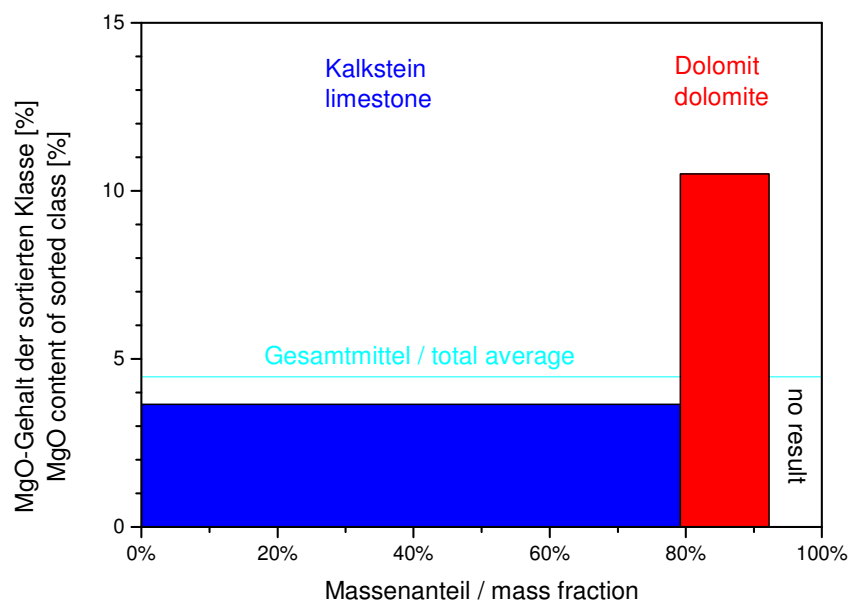


Bild 27: Mittlere MgO-Gehalte bei den Fraktionen des 3. Durchlaufs in Zusammenhang mit ihrem Massenanteil.

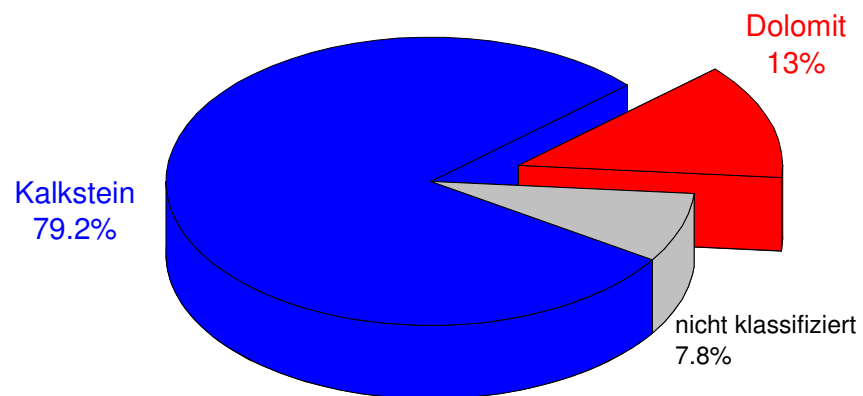




In der Darstellung von Bild 27 ist auch die nicht sortierte Rücklauf-Fraktion von 7.8% mit dargestellt. Wird diese Fraktion nicht zurückgeführt, sondern der Nutzfraktion zugeschlagen, erhöht sich die Ausbeute auf 87% der Masse, der MgO-Gehalt verändert sich nur um 0.1 M.-% auf 3.56 M.-%. Die reinen Massenanteile sind in Bild 28 dargestellt.

Bild 28: Erreichte Massenanteile der Laser-Klassifizierung des Durchlaufs 3.

### Laser-Klassifizierung (Massenanteil)



Zusammenfassend kann für diesen Fall festgestellt werden, dass durch einen Austrag von nur 13% des Materials der MgO-Gehalt um fast ein Viertel gesenkt werden konnte.

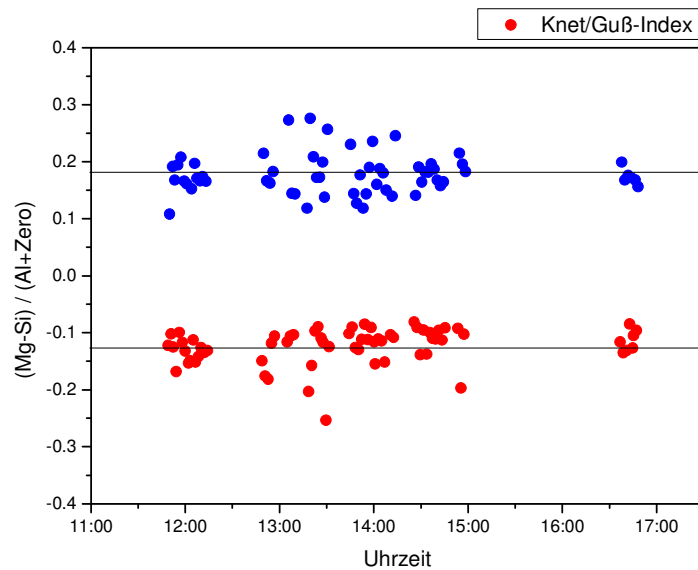
## 5.6 Prüfmittelüberwachung

Während der Sortiersuche wurde auch eine kontinuierliche Prüfmittelüberwachung durchgeführt. Dabei werden in größeren Abständen zwischen den eigentlichen Messungen zur Sortierung noch zusätzliche Messungen an fest eingebauten Proben durchgeführt. Aufgrund der höheren Homogenität wurden in diesem Fall Aluminium-Proben verwendet. Die beiden Legierungen, Knet- und Guss-Aluminium unterscheiden sich auch durch ihren Magnesiumgehalt.

Bild 29 zeigt, dass die wiederholten Messungen während des über 5-stündigen Sortierbetriebs. Die beiden Legierungen können durchgängig immer klar voneinander unterschieden werden. Eine erhöhte Streuung der Messwerte

ergibt sich in den Zeiträumen des höchsten Durchsatzes der Kalkstein-Sortierung durch die damit verbundene Staubentwicklung. Das System arbeitete stabil und ohne erkennbare Drift.

Bild 29:  
Prüfmittelüberwachung an Aluminiumlegierungen während der Sortierversuche. Die LIBS-Messwerte für die beiden Legierungen farblich unterschieden.



## 6 Verwertung, Ausblick, Veröffentlichungen, Patente

### 6.1 Verwertung und Ausblick

Mit den Arbeiten im Projekt EIGER konnte gezeigt werden, dass mit dem LIBS-Verfahren für den Anwendungsfall Kalkstein/Dolomit eine effiziente Einzelkornsortierung möglich ist.

Es wurde ein Demonstrator aufgebaut, mit dem Testmessungen an Probenmaterialien potentieller Anwender durchgeführt werden können. Die entwickelte Hardware kann auch zur Untersuchung weiterer Anwendungsfälle im Bereich der Mineraliensortierung eingesetzt werden. Darüber hinaus sind die

Komponenten des Demonstrators so ausgelegt, dass sie auch für vor-Ort-Versuche einsetzbar wären.

Die Arbeiten haben auch gezeigt, dass das Messprinzip eingesetzt werden kann, um den MgO-Gehalt des verarbeiteten Materials zu bestimmen. Für die Überwachung und Charakterisierung von Stoffströmen auch ohne Einzelkornsortierung eröffnet sich daher ein weiteres Anwendungsgebiet der Technologie.

## 6.2 Veröffentlichungen

Ergebnisse aus dem Projekt EIGER wurden unter anderem in den folgenden Beiträgen veröffentlicht:

Ü. Aydin, A. Löbe, J. Makowe, R. Noll, Analysis of limestone and dolomite samples by laser-induced breakdown spectroscopy for mineral processing, poster presented at EMSLIBS2007, Paris

Cord Fricke-Begemann, Ü. Aydin, J. Makowe, A. Löbe, and R. Noll, Limestone and dolomite sample analysis by laser-induced breakdown spectroscopy for mineral processing, poster presented at LIBS2008, Berlin

R. Noll, C. Fricke-Begemann, P. Jander, T. Kuhlen, V. Sturm, P. Werheit, J. Makowe, „Perspektiven der Lasertechnik zur Steigerung der Ressourceneffizienz“, in U. Teipel (Hrsg.) „Rohstoffeffizienz und Rohstoffinnovationen“, Fraunhofer Verlag, 2010, S. 287 – 298.

C. Fricke-Begemann, R. Noll, H. Wotruba, C. Schmitz, Schnell und flexibel – Lasergestützte Sortierung mineralischer Rohstoffe, AT mineral processing, Vol. 50, 01/02-2010

Die im Rahmen des Verbundprojektes EIGER erzielten Ergebnisse wurden am 16.09.2009 in einer öffentlichen Abschlusspräsentation im ILT vorgestellt.

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen des InnoNet-Verbundprojektes EIGER wurde ein neuartiges wirtschaftlich und automatisch arbeitendes Sortierverfahren zur schnellen Identifikation von Primärrohstoffen, wie z. B. Mineralien, entwickelt und hierzu ein Demonstrator aufgebaut.

Der Verfahrensansatz beruht auf der stofflichen Klassifizierung der zu sortierenden Einzelkörner mit Hilfe der Laser-Emissionsspektroskopie LIBS (engl.: laser-induced breakdown spectroscopy). Diese Technologie wurde mit einer laser-optischen 3D-Erkennung der Einzelkörner kombiniert. Der Verfahrensansatz der laser-induzierten Fluoreszenz lieferte für den avisierten Anwendungsfall keine hinreichend gewinnbringenden Ergebnisse.

Mit der LIBS Technologie kann ein direktes Sortierkriterium für Primärrohstoffe, in diesem Fall der Magnesiumgehalt in Kalkstein, untersucht werden. In Sortierversuchen unter produktionsnahen Bedingungen konnte eine effektive Reduzierung des Störstoffgehaltes bei gleichzeitig hoher Ausbeute im automatisch arbeitenden Anlagenbetrieb demonstriert werden.