

Einsatz von LIBS inline-Elementanalytoren in Recyclinganlagen

Angelika Feierabend

1.	Kurzbeschreibung MopaLIBS-Technik.....	620
2.	Analyse und Klassifikation von Metallen im Recyclingprozess.....	622
2.1.	Elementanalyse für Aluminium und nachfolgende Sortierung nach Legierungsgruppen	622
2.2.	Einsatz LIBS-Technik zur Assortierung von Stahlschrotten.....	623
3.	Analyse und Klassifikation mineralischer Rohstoffe 625 und Industrieprodukte	625
3.1.	Inline-Volumenstromkontrolle in der Stahl herstellenden Industrie ..	625
3.2.	Inline-Sortierung für Feuerfestmaterialien	626
4.	Zusammenfassung	627

Der Verfügbarkeit vieler Rohstoffe, die zur Herstellung von Industriegütern benötigt werden, ist heutzutage Grenzen gesetzt. Im Rahmen der Kreislaufwirtschaft wird seit vielen Jahren darauf reagiert und durch eine ökonomische Abfallverwertung die Rückgewinnung vieler Rohstoffe erreicht. Der Einsatz sensorgestützter Messsysteme für die Sortierung im Recycling ist gegenwärtig Stand der Technik. Im Wesentlichen werden hierfür Mess- und Analysensysteme genutzt, die Farb- und Formunterschiede erkennen oder auf Basis der Materialdichte klassifizieren. Oftmals reichen diese Stoffmerkmale nicht aus, um die von der weiter verarbeitenden Industrie geforderten hohen Qualitätsstandards für Recyclingware zu liefern. Aufschluss über die exakte chemische Zusammensetzung von Stoffströmen geben Messverfahren, die Materialien auf Grundlage ihrer molekularen oder atomaren Zusammensetzung bewerten. LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*) ist ein laserspektroskopisches Messverfahren, mit welchem die elementare Zusammensetzung von Materialien analysiert wird. Der Fokus der Anwendungen lag bis vor wenigen Jahren hauptsächlich in den Bereichen Wissenschaft und Forschung. Die Entwicklung leistungsfähiger und robuster Laser war Grundlage dafür, dass diese Technologie inzwischen auch im industriellen Produktionsumfeld etabliert ist.

Mit dem Elementanalysator MopaLIBS wird ein industrietaugliches Messgerät bereitgestellt, welches im inline-Prozess zur Sortierung von Recyclingmaterialien eingesetzt werden kann. Mopa steht für *Master Oscillator Power Amplifier*. Das Messprinzip dieser Technik beruht auf der Bestimmung der atomaren Zusammensetzung der zugeführten Stoffe mittels einer Multielement-Analyse der Spektralinformation. Daraus können selbst Materialsorten definiert werden, die sich oftmals nur in geringen chemischen Variationen voneinander unterscheiden.

Die Secopta GmbH ist ein mittelständisches Unternehmen mit Sitz in Berlin. Der Fokus des Unternehmens liegt auf der Entwicklung und Produktion laserspektroskopischer Messsysteme zur Elementanalyse auf Basis der LIBS-Technologie. Die Technik wird weltweit vertrieben, vorzugsweise für den industriellen Einsatz zur Lösung unterschiedlicher Problemstellungen in den Bereichen Qualitätskontrolle, Recycling und Volumenstromanalyse. Zum Einsatz kommen unterschiedliche Gerätetypen, die in ihrer Funktionalität und Ausstattung variieren. Im Bereich Recycling werden die Multielement-Analysatoren vom Typ MopaLIBS zur Analyse und Klassifizierung von Metallen und ihren Legierungen bzw. von mineralischen Industrieprodukten eingesetzt. Dabei wird neben der sortenreinen Trennung unterschiedlicher Materialtypen der Fokus auf die Erzeugung von Fraktionen mit quantitativ vordefinierten Anteilen an Legierungselementen gesetzt. Der Vorteil der LIBS-Technologie besteht darin, dass selbst in automatisierten Prozessen sehr präzise Analysen der elementaren Zusammensetzung von Proben bzw. Materialströmen innerhalb kurzer Messzeiten erfolgen können. Berührungsloses Messen auf schnell bewegten Transportbändern stellt bei Einsatz der Technik kein Problem dar.

Die Implementierung der LIBS-Sensorsysteme in das industrielle Umfeld erfordert im Allgemeinen eine Zusammenarbeit mit Firmen aus den Bereichen Maschinen- und Anlagenbau. Die LIBS-Analysesysteme der Baureihen MopaLIBS und FiberLIBS werden als OEM-Komponenten in das Gesamtkonzept einer Maschine integriert. Speziell im Bereich Recycling, wo der Einsatz optischer Sensormesstechnik seit vielen Jahren Standard ist, gilt dies als ein praktiziertes Verfahren. Weltweit arbeiten Maschinenbauer, die sich auf Entwicklung und Produktion universell einsetzbarer aber für konkrete Anwendungsbereiche speziell konfigurierte Maschinenmodule spezialisiert haben, mit unterschiedlichen Sensorherstellern zusammen.

1. Kurzbeschreibung MopaLIBS-Technik

Die Analysesysteme MopaLIBS verfügen über Eigenschaften, die für den Einsatz in der industriellen Produktion von besonderem Vorteil bzw. notwendig sind:

- Multi-Elementanalytik, das bedeutet, jedes Spektrum enthält die Atomlinien aller in der Probe enthaltenen Elemente
- Kurze Mess- und Analysezeiten zur Analyse von Objekten auf sich schnell bewegenden Transportbändern
- Unabhängigkeit gegenüber sich ändernden Formen und Höhen der Messobjekte

- Automatische Höhennachregelung (Autofokussierung) zur Einstellung des optimalen Tiefenschärfebereiches für jede Messung
- Weitgehende Unabhängigkeit gegenüber Oberflächenkontaminationen
- Einfache Anpassbarkeit des spektralen Wellenlängenbereiches an die Applikation

Für Anwendungen im Bereich Recycling werden die Multielement-Analysatoren MopaLIBS zur Analyse und Sortierung von Metallen sowie mineralischen Industrieprodukten eingesetzt. Dabei wird neben der sortenreinen Trennung unterschiedlicher Materialtypen der Fokus auf die Erzeugung von Fraktionen mit quantitativ vordefinierten Anteilen an Legierungselementen gesetzt. Die MopaLIBS-Messsysteme werden in zwei unterschiedlichen Konfigurationen angeboten. Beide Gerätetypen eignen sich zur Implementierung in Recyclinganlagen und sind optional um einen Vorablationslaser erweiterbar. Die Installation erfolgt über einem Transportband. Aufgrund kurzer Mess- und Analysezeiten können schnell bewegte Objekte bei Bandgeschwindigkeiten bis zu 3 m/s sicher analysiert werden.



Bild 1:

Elementanalyser MopaLIBS

MopaLIBS line

Die Messung der Objekte erfolgt nacheinander in einer Spur. Bei Messungen auf Oberflächen geformter Objekte besteht die Notwendigkeit, auf die sich ändernde Messdistanz zu reagieren. Hierzu besitzt das MopaLIBS line ein integriertes Autofokussystem. Mit einer Abtastrate von 5 kHz wird der Messabstand mittels Laserentfernungsmessung bestimmt und die Messoptik nachgeführt.

MopaLIBS scan

Das System MopaLIBS scan ermöglicht die Analyse von Objekten unterschiedlicher Größen über eine Transportbandbreite von 300 mm. Das System arbeitet mit einer Kamera zusammen, die im Vorfeld Form und Position der auf dem Transportband liegenden Objekte bestimmt. Die ermittelten Positionskoordinaten x, y, z werden an das MopaLIBS-System übertragen. Hier wird für jede Messung die Auslenkung des Laserstrahls sowie die Nachführung der Messdistanz berechnet und zeitsynchronisiert umgesetzt.

Variante MopaLIBS line PA (Vorablation)

Für das Messsystem MopaLIBS line wird optional die Erweiterung mit einem zweiten Laser zur Vorablation (Vorreinigung) angeboten. In dieser Konfiguration trägt der Vorablationslaser Oberflächenmaterial in einer Linie ab und erzeugt eine etwa 10 µm tiefe Spur. Anschließend schießt der Analyselaser exakt in diese Spur. Mit diesem Verfahren kann ausgeschlossen werden, dass Kontaminationen auf der Oberfläche das Analyseergebnis verfälschen. Der Einsatz eines Vorablationslasers führt zu einer deutlichen Verbesserung der Genauigkeit (Bild 2).

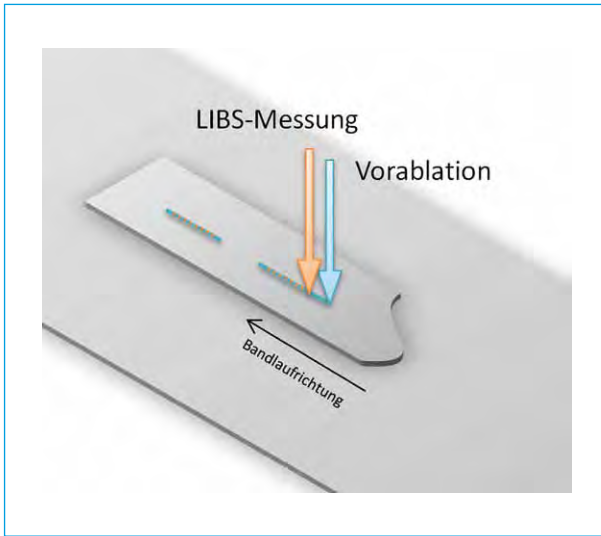


Bild 2:

MopaLIBS mit Vorablation

2. Analyse und Klassifikation von Metallen im Recyclingprozess

2.1. Elementanalyse für Aluminium und nachfolgende Sortierung nach Legierungsgruppen

Der große ökonomische Vorteil bei der Herstellung von recyceltem Aluminium besteht darin, dass der Recyclingprozess, verglichen mit der Primärerzeugung, weit weniger als ein Zehntel des dort für gleiche Aluminiummengen erforderlichen Einsatzes an Energie benötigt. Werden Aluminiumlegierungen sortenrein gesammelt und recycelt, können die entsprechenden Legierungen aus dem resultierenden Umschmelzaluminium ohne Qualitätsverlust recycelt werden. Da verschiedene Legierungselemente (z.B. Magnesium) beim Umschmelzen nicht entfernt werden können, kommt es bei nicht sortenreiner Erfassung zum sogenannten Downcycling.

Die Sortierung von Aluminium in ihre Legierungsgruppen 1.000 bis 7.000 war für Aluminiumschrotte im technologischem Maßstab bisher nicht praktikabel, da hierfür keine inline arbeitende Industrieanalytik zur Verfügung stand. Mit dem MopaLIBS-Elementanalysator lassen sich diese Materialien im Prozess schnell und zuverlässig in

enge Spezifikationsklassen sortieren. Durch die sortenreine Trennung in Aluminium-Legierungsgruppen 1.000 bis 7.000 wird die Wiederverwertung auf gleicher Werterschöpfungsstufe möglich. Für den Kunden bedeutet das eine deutliche Wertsteigerung gegenüber dem Ausgangsmaterial. Der Einsatz dieser Technologie im Recycling hat das Potential der Schaffung geschlossener Rohstoffkreisläufe.

Praktisch wird im Sortierprozess jedes Objekt dem Messlaser zugeführt. Im Gerät hinterlegte Kalibriermethoden analysieren aus den gemessenen Spektren die Konzentrationen für die Elemente Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Zn. Anhand der Konzentrationsverhältnisse wird das Objekt anschließend einer Kundenklasse (hier speziell einer Aluminiumgruppe) zugeordnet. Die Wertebereiche für die chemische Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen sind in der DIN EN 573-3: 2013 (Tabelle 1) gelistet.

Tabelle 1: Wertebereiche für die chemische Zusammensetzung von Aluminiumlegierungen nach DIN EN 573-3:2013

Element	Aluminiumgruppen						
	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000
	Massenprozent						
Cu	0 – 0,2	1,8 – 6,8	0,1 – 0,4	0 – 1,3	0 – 0,8	0 – 1,1	0 – 2,6
Fe	0 – 0,4	0,3 – 1,4	0 – 0,8	0,2 – 1	0 – 1,2	0 – 1	0 – 0,5
Mg	0 – 0,3	0 – 1,9	0 – 1,3	0 – 2	0 – 6	0,25 – 3	0 – 3,7
Mn	0 – 0,3	0 – 1,2	0 – 1,5	0 – 1,5	0 – 1,8	0 – 1,4	0 – 0,7
Si	0 – 0,3	0,15 – 1,3	0 – 0,7	0,6 – 13,5	0 – 1,4	0,2 – 1,5	0 – 0,7
Zn	0 – 0,1	0 – 0,5	0 – 0,5	0 – 1,3	0 – 1	0 – 1,5	0,8 – 8,4

Eine äquivalente Tabelle, die die aktuell zu klassifizierenden Materiagruppen enthält, ist im Messsystem MopaLIBS hinterlegt. Auf diese kann der Nutzer zugreifen und jederzeit die Wertebereiche der chemischen Zusammensetzung leicht modifizieren und so die Analyseergebnisse für die unterschiedlichen Aluminiumgruppen an seinen Inputstrom anpassen.

2.2. Einsatz LIBS-Technik zur Assortierung von Stahlschrotten

Bei der Produktion von Sphäroguss dürfen fast ausnahmslos nur Stahlschrotte mit niedrigem Mn-Gehalt zum Einsatz kommen. Im Wareneingang der Gießereien wird mittels Stichprobenkontrollen die Legierungszusammensetzung geringer Materialmengen kontrolliert. Dabei kann deren chemische Zusammensetzung erheblich von der Legierungszusammensetzung der Gesamtmasse einer Schrottlieferung abweichen. Mit einem neuen, ausbringungsoptimierten Verfahren zum Assortieren von Neu- und Altschrotten können diese Materialströme vor ihrer Verwendung in den Gießereien mit dem Prozessmesssystem MopaLIBS analysiert werden. Die stückbezogene Analyse für Mn, Cr und Cu erfolgt standardmäßig, bei Bedarf kann um weitere Legierungselemente erweitert werden. Basierend auf den ermittelten Analysewerten, können die gemessenen Objekte vordefinierten Kundenklassen zugeordnet und nachfolgend

sortiert werden. In Bild 3 ist eine typische Kalibriergerade für das Element Mangan dargestellt. Die Kalibrierung erfolgte mit Referenzmaterial bei Messung im Prozess und einer Transportgeschwindigkeit von 2 m/s.

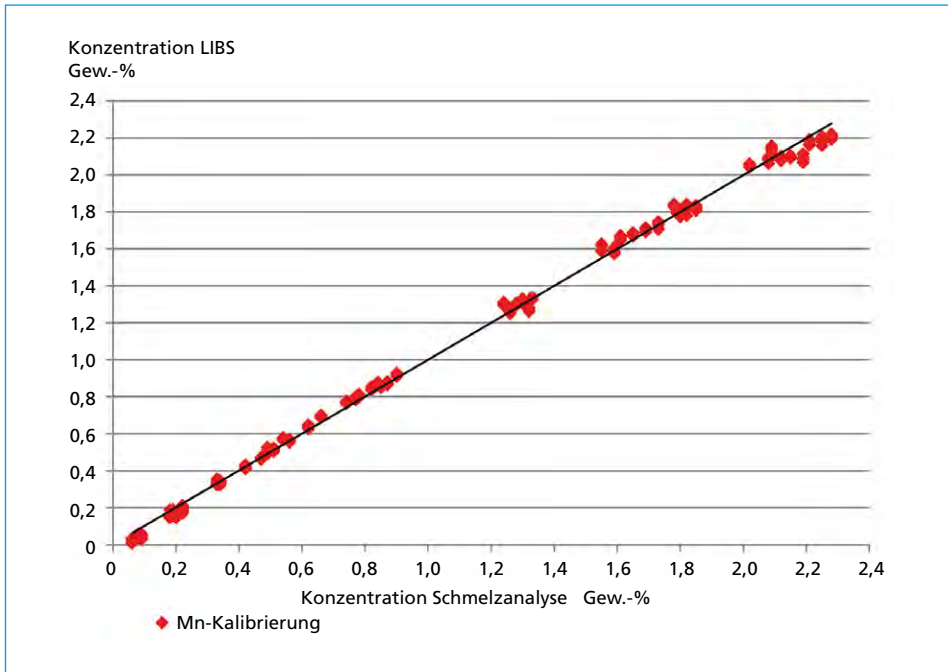


Bild 3: Kalibrierkurve für die Analyse der Mn-Konzentration in niedrig legiertem Stahl

Tabelle 2: Inline-Analyse von Stahlschrotten: Analyisierte Elemente mit ihren zugehörigen Wertebereichen sowie den zu erwartenden Messfehlern

Element	Konzentrationsbereich	RMSEP
	Massenprozent	
Mn	0,2 – 2,4	0,037
Cr	0 – 1,1	0,016
Mo	0 – 0,9	0,012
Ti	0 – 0,1	0,002
Nb	0 – 0,05	0,003
V	0 – 0,16	0,004
Ni	0 – 0,5	0,011
Al	0 – 0,09	0,004
Cu	0 – 0,07	0,008

Darüber hinaus wurden für Stahlschrotte Kalibrierungen für die in Tabelle 2 aufgelisteten Elemente erstellt. Die zugehörigen Wertebereiche sowie die zu erwartenden Messfehler (RMSEP) für die inline-Analyse der Stahlschrotte sind ebenfalls aufgelistet. Der RMSEP (*Root Mean Square Error of Prediction*) wird über externe Validierungsergebnisse ermittelt und kann als mittlerer Vorhersagefehler der LIBS-Analysen interpretiert werden. Seine Bewertung gibt somit eine Aussage über die zu erwartende Messgenauigkeit einer multivariaten Kalibration.

Da die zu analysierenden Stahlschrotte einerseits stark verunreinigt sein können (Rost, Öl, Beschichtungen), auf der anderen Seite aber hohe Anforderungen an die analytische Genauigkeit der Messungen gestellt werden, ist es ratsam, zur Lösung derartiger

Aufgabenstellungen, ein LIBS-Messsystem mit Vorablation einzusetzen. Hierbei wird mit zwei Lasern gearbeitet. Der Vorablations-Laser arbeitet mit einer Folgefrequenz von 100 kHz. Er *reinigt* die Messfläche, indem die Oberschicht des Materials abgetragen wird. Der eigentliche Messlaser arbeitet mit einer Messfrequenz von 30 kHz und schießt anschließend genau in die vorgereinigte Spur. Dieses Verfahren kann im Recyclingprozess bei Transportbandgeschwindigkeiten bis zu 3 m/s eingesetzt werden. In Bild 4 ist die LIBS-Messung auf einer Stahlprobe in schneller Bewegung dargestellt. Der linke Laserfleck wird durch den Vorablationslaser, der rechte durch den Messlaser verursacht.

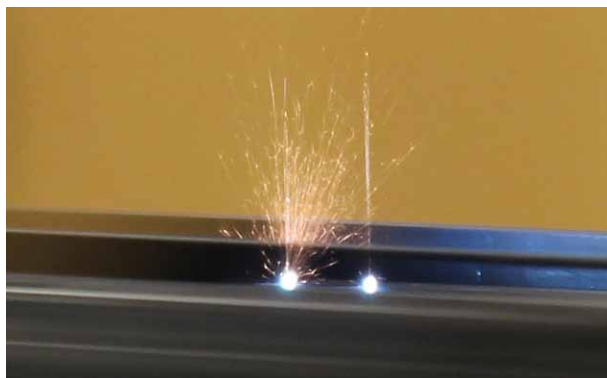


Bild 4:

LIBS-Messung an Stahl

3. Analyse und Klassifikation mineralischer Rohstoffe und Industrieprodukte

3.1. Inline-Volumenstromkontrolle in der Stahl herstellenden Industrie

Um frühzeitig auf Verwechslungsgefahr reagieren zu können, werden die Zuführung der Ausgangsstoffe für die industrielle Stahlherstellung mittels Inline-Volumenstromkontrolle kontinuierlich überwacht. Hierzu wird die Materialbelegung der zum Hochofen führenden Transportbänder mit einem LIBS-Elementanalysator vermessen, die stoffliche Zusammensetzung analysiert und mineralische Stoffgruppen voneinander unterschieden. Ausgangsstoffe für die Eisenherstellung sind im Wesentlichen Erze, Kohle und Zuschlagstoffe. Derzeit werden mit dem beschriebenen Verfahren 15 unterschiedliche mineralische Rohstoffe und Verarbeitungsprodukte (wie z.B. Kohle, Stückerze, Pellets, Bauxit, Sinter, Schlacke, Kies, Kalkstein, Dolomit, Ilmenit, Olivin) weltweit ansässiger Lieferanten anhand ihrer elementaren Zusammensetzung unterschieden. Die Übertragung der Analyseergebnisse an die Leitstelle erfolgt zeitnah. Diese vergleicht die Transportaufträge mit den LIBS-Analysen der Bandbelegung auf Plausibilität. Fehlerhafte Materialzuführungen werden frühzeitig bemerkt. Produktionsausschuss oder gar Beschädigungen des Hochofens aufgrund fehlerhafter Beladungen sind somit vermeidbar.

Die MopaLIBS-Messsysteme sind robust und für einen 24-Stunden Dauerbetrieb ausgelegt. Kompakte Abmessungen, hohe Stabilität unter rauen Einsatzbedingungen sowie ein langer wartungsfreier Betrieb sind Voraussetzungen für den Einsatz der Technik im industriellen Umfeld.

3.2. Inline-Sortierung für Feuerfestmaterialien

Feuerfestmaterialien finden vielfältige Verwendung in der Metall- und Glasindustrie, insbesondere bei der Auskleidung von Öfen und Wannen. Die anorganischen, nicht-metallischen Werkstoffe unterliegen im Einsatz starken Temperaturschwankungen und haben somit oftmals nur eine sehr begrenzte Einsatzdauer. Nach dem Ausbruch lassen sich Feuerfestmaterialien mahlen und zu neuen Feuerfestbauteilen recyceln. Grundvoraussetzung hierfür ist jedoch eine typenreine Vorsortierung der Materialien mit dem Ziel, einen geschlossenen Materialkreislauf und eine höchstmögliche Rohstoffwiederverwertung zu realisieren.



Bild 5:

Ofenausbruch – Feuerfeststeine

Zur Analyse der Feuerfeststeine werden seit mehreren Jahren LIBS-Handmessgeräte eingesetzt. Da bei Arbeit mit diesen Systemen nur geringer Durchsatz erzielt wird, wurde im letzten Jahr eine automatische Anlage zur Analyse und Sortierung von Feuerfestmaterial entwickelt. Die Analyse des Materials erfolgt mit einem Elementanalyser MopaLIBS. Um Steine unterschiedlicher Größe analysieren zu können, verfügen die Systeme über eine automatische Höhennachführung des Messfokus. Diese Anlage wird voraussichtlich im 2. Quartal 2015 in Betrieb genommen werden.



Bild 6: Industrieanlage zur Sortierung von Feuerfestmaterialien auf Basis der LIBS-Elementanalytik

4. Zusammenfassung

Gerade in Deutschland sind wir uns darüber einig, dass Recycling alternativlos ist. Knappe Rohstoffvorkommen werden geschont, CO₂-Emissionen verringert und Energie gespart. Fortschritt im Bereich Recycling bedeutet: Anwendung moderner Recyclingtechnologien für komplexe Materialströme. Mittels innovativer Verfahrens- und Analysetechnik ist heutzutage nahezu in jeder Phase des Recyclingprozesses eine objektive Bewertung des Materials möglich. Damit kann eine gleichbleibende, hohe Qualität der ausgetragenen Stoffströme garantiert werden. Wirtschaftlich und ökologisch ist besonders das Recycling von Stahl und anderen Metallen sinnvoll, da diese Materialien ohne Qualitätsverluste beliebig oft im Recyclingkreislauf verbringen können. LIBS-Analysetechnik wird hierbei auch in Zukunft einen wichtigen Beitrag leisten.

Entsorgung von Verpackungsabfällen



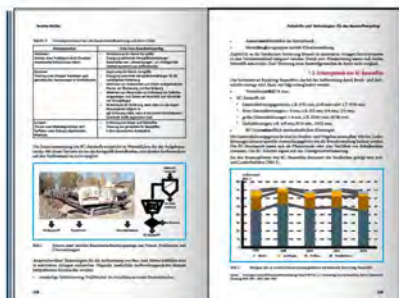
Herausgeber: Karl J. Thomé-Kozmiensky
Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Entsorgung von Verpackungsabfällen

ISBN: 978-3-944310-01-5
Erschienen: 2014
Hardcover: 350 Seiten
mit zahlreichen Abbildungen
Preis: 40.00 EUR

Themen:

- Funktionen von Verpackungen
- Produktverantwortung
- Recht und Praxis in Deutschland und Österreich
- Organisation
- Verfahrenstechnik
- Ökoeffizienz
- Kosten
- Probleme
- Perspektiven



Bestellungen unter www.vivis.de
oder

Dorfstraße 51
D-16816 Nietwerder-Neuruppin
Tel. +49.3391-45.45-0 • Fax +49.3391-45.45-10
E-Mail: tkverlag@vivis.de

vivis
TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann (Hrsg.):
Recycling und Rohstoffe – Band 8

ISBN 978-3-944310-20-6 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, M.Sc. Elisabeth Thomé-Kozmiensky
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Carolin Bienert, Janin Burbott,
Max Müller, Cordula Müller
Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funk-sendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.