

## Near-infrared online analysis for coarse-grained raw materials ABB SpectraFlow online analyzer in operation at Raysut Cement, Oman



ABB's SOLBAS™ technology is the innovative application of the well known Near Infra Red (NIR) concept to the analysis of bulk material online. The NIR ranges from 700 to 2500 nanometers permit the use of standard lights as the analyzer's source. ABB employs its long used Fourier Transform Infra Red (FTIR) spectrometer concept to obtain the final spectra. This ensures a high stability and repeatability of the analysis and enables the exchange of calibrations between spectrometers.



Raysut cement plant in Oman • Zementwerk Raysut in Oman

# Near-infrared (NIR) on-line analysis for coarse-grained raw materials

*Dr. Sebastian B. Müller\*, Dr. Christoph N. Zwicky, Dr. Leopold Blahous  
ABB Switzerland Ltd., Business Unit Minerals, Baden-Dättwil/Switzerland*

**Summary:** In the present paper the use of near-infrared (NIR) spectroscopy for predicting the concentration of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as well as the moisture content of cement raw material on line is evaluated. Two sets of near-infrared spectra were used to assess the effect of systematic changes in the particle size fraction on the predictive performance. The results of this study promote the applicability of using fine-grained bore-hole samples of a raw material quarry as base calibration and the transfer of this calibration for on-line analysis of coarse-grained raw material as delivered by a primary crusher.

## On-Line-Nahinfrarot(NIR)-Analyse von grobkörnigem Rohmaterial

**Zusammenfassung:** Im vorliegenden Beitrag wird die Verwendung der Nahinfrarot(NIR)-Spektroskopie zur Vorhersage der Konzentration von CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie des Feuchtigkeitsgehalts von Zementrohmaterial im laufenden Betrieb (On Line) vorgestellt. Es wurden zwei Sets von NIR-Spektren verwendet, um die Auswirkungen systematischer Veränderungen in der Korngrößenfraktion auf das Vorhersageverhalten zu beurteilen. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass feinkörnige Bohrproben aus einem Rohmaterial-Steinbruch zur Grundkalibrierung verwendet werden können und dass diese Kalibrierung für die On-Line-Analyse von grobkörnigem Rohmaterial aus einem Grobbrecher übernommen werden kann.

## Analyse on-line par spectrométrie proche infrarouge (NIR) de matières premières à gros grain

**Résumé:** L'application de la spectrométrie proche infrarouge (NIR) pour la prévision de la concentration en CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ainsi que de la teneur en humidité des matières premières à ciment en cours d'exploitation (on-line) est présentée dans cet article. Deux sets de spectres proches infrarouges sont utilisés pour analyser les incidences des variations systématiques dans la fraction granulométrique sur le comportement prévisionnel. Les résultats de cette étude montrent que les carottes de sondage à grains fins provenant d'une carrière de matières premières peuvent être utilisées pour le calibrage de base et que ce calibrage peut aussi être appliqué pour l'analyse on-line des matières premières à gros grains en provenance d'un concasseur primaire.

## Análisis online con infrarrojo próximo ("near-infrared" NIR) de materia prima con granulometría gruesa

**Resumen:** El presente artículo evalúa el empleo de la espectrometría de infrarrojo próximo (NIR) para la predicción online de la concentración de CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el contenido de humedad en la materia prima del cemento. Se utilizaron dos sets de espectros de infrarrojo próximo para evaluar el efecto en el comportamiento predictivo de cambios sistemáticos en la fracción de tamaño de partícula. Los resultados de este estudio muestran que se puede emplear pruebas de sondeo con grano fino provenientes de un yacimiento de materia prima para la calibración y transferir esta calibración para análisis de materia de grano grueso como el que aporta una trituradora primaria.

\*Corresponding author: sebastian.mueller@ch.abb.com



1 First NIR analyzer at the Raysut cement plant in Oman  
Erstes NIR-Analysegerät im Zementwerk Raysut in Oman

## 1 Introduction

The near-infrared (NIR) region of the electromagnetic spectrum extends from 780 nm to 2500 nm (wavelength) or 12800  $\text{cm}^{-1}$  to 4000  $\text{cm}^{-1}$  if measuring in wave numbers (the number of waves per cm). NIR spectroscopy is concerned with absorptions of NIR energy by molecules within a sample. Absorptions are caused by different mechanisms: fundamental vibrations, overtones of fundamental vibrations, combinations of

## 1 Einleitung

Der Nahinfrarot(NIR)-Bereich des elektromagnetischen Spektrums erstreckt sich von 780 nm bis 2500 nm (Wellenlänge) bzw. 12800  $\text{cm}^{-1}$  bis 4000  $\text{cm}^{-1}$  bei Messung der Wellenzahl (Anzahl der Wellen pro cm). Die NIR-Spektroskopie befasst sich mit Absorptionen von NIR-Energie durch die Moleküle einer Probe. Absorptionen werden durch verschiedene Mechanismen verursacht: Grundschrwingungen, Obertöne von Grundschrwingungen, Kombinationen von Grundschrwingungen sowie elektronische Absorptionen [1-3]. Obertöne sind annähernde Vielfache der Grundschrwingungen. Die überwiegende Mehrheit der Grundschrwingungen tritt im mittleren Infrarotbereich (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) auf. Ein Kombinationsband geht aus einer Kombination des Ein- oder Vielfachen von zwei (oder mehr) Grundschrwingungen hervor. Weiter treten Wasserstoffbrückenbindungen auf. Wenn in einer Probe Wasser enthalten ist, erfolgt zwischen dem Wasser und der Probe eine komplexe, dynamische Interaktion, die für die betreffende Probe einzigartig sein kann [4]. Die Form und Stärke der Wasserabsorptionsbänder hängt von der Mineralzusammensetzung des untersuchten Rohmaterials ab [5,6].

Das NIR-Absorptionsspektrum eines Rohmaterials wird durch seinen Mineralgehalt bestimmt. Für die quantitative Analyse bildet ein chemometrisches Modell das Infrarotspektrum auf die chemische Zusammensetzung ab. Ein solches Modell wird durch Bezugnahme auf die exakte Elementanalyse unter

Tab. 1: Chemical composition of the investigated samples [g/100g] • Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben [g/100g]

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	L.O.I*	Sum
F-7/7	18.09	4.77	2.55	0.04	0.94	39.92	0.24	0.92	0.3	0	31.98	99.75
F-6/2-3	9.3	2.93	1.69	0.02	0.91	46.41	0.17	0.59	0.17	0	37.5	99.69
F-5EST/2	10.08	1.8	0.96	0.01	1.28	46.95	0	0.31	0.11	0	37.99	99.49
F-6/2-4	13.41	2.58	1.71	0.01	1.16	43.74	0	0.54	0.14	0	36.07	99.36
F-3/5	6.04	1.5	0.67	0.01	0.73	50.32	0	0.17	0.09	0	40.2	99.73
F-2/4	2.22	0.25	0.12	0.01	0.76	53.93	0.25	0.02	0.01	0.04	42.32	99.93
F-6/2-2	1.63	0.39	0.18	0.01	0.57	53.56	0	0.05	0.02	0.05	42.98	99.44
F-5EST/1	21.31	7.36	4.3	0.02	1.39	31.57	0.42	1.42	0.41	0.04	31.88	100.12
F-3/2	4.54	1.29	0.6	0.01	0.59	51.52	0	0.14	0.07	0	40.73	99.49
F-4/2	4.54	0.94	0.49	0	0.83	51.67	0	0.12	0.06	0	40.95	99.6
F-5R/2	5.22	0.84	0.43	0.01	1.29	50.62	0	0.13	0.05	0.05	40.85	99.49
F-3/3	6.72	1.89	0.84	0.01	0.56	49.79	0	0.19	0.11	0	39.66	99.77
F-7R.SID	14.05	3.12	1.76	0.01	1.25	43.46	0	0.66	0.17	0	35	99.48
F-2/6	1.49	0.3	0.15	0.01	0.53	54.52	0	0.04	0.02	0	43.13	100.19
F-5R/4	24.78	6.57	3.5	0.05	1.33	32.86	0.29	1.31	0.43	0	28.46	99.58
F-5EST/4	10.86	2.99	1.57	0.03	0.91	45.77	0	0.6	0.19	0	37.23	100.15
F-7/6	16.81	4.71	2.4	0.04	1.19	40.34	0	0.32	0.29	0	33.33	99.43
F-5EST/5	18.3	4.95	2.54	0.04	0.99	39.15	0	0.97	0.32	0	32.64	99.9
F-6/1-3	21.97	5.89	3.2	0.04	1.18	35.18	0.28	1.15	0.38	0	30.24	99.51
Min	1.49	0.25	0.12	0.00	0.53	31.57	0.00	0.02	0.01	0.00	28.46	
Max	24.78	7.36	4.30	0.05	1.39	54.52	0.42	1.42	0.43	0.05	43.13	
Mean	11.12	2.90	1.56	0.02	0.97	45.33	0.09	0.51	0.18	0.01	37.01	
Stdev	7.41	2.22	1.24	0.01	0.29	7.18	0.14	0.45	0.14	0.02	4.55	
CV**	0.67	0.76	0.79	0.75	0.30	0.16	1.59	0.89	0.79	2.01	0.12	

\* LOI = loss on ignition/Glühverlust

\*\* CV = coefficient of variation (Stdev/Mean)/Variationskoeffizient (StAbw/Mittelwert)



2 Samples F-2/6 (top) and F-7/6 (bottom), original state (left) and crushed (right)  
 Proben F-2/6 (oben) und F-7/6 (unten), Originalzustand (links) und gebrochener Zustand (rechts)

fundamental vibrations, as well as electronic absorptions [1-3]. Overtones are approximate multiples of the fundamental vibrations. The vast majority of fundamental vibrations occur in the mid-infrared region ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ). A combination band occurs when a photon of NIR energy is shared between two (or more) vibrations which would be individually observed as fundamentals in the mid-infrared region. Electronic absorptions are caused by the movement of electrons from one orbit to a higher-energy orbit [4]. Furthermore hydrogen bonding occurs. Whenever water is present in a sample there will be a complex, dynamic interaction between water and the sample, which may be unique for that sample [4]. **The shape and strength of water absorption bands depends on the mineral composition of the investigated raw material [5,6].**

The NIR absorption spectrum of a raw material is a property of its mineral content. For quantitative analysis a chemometric model maps the infrared spectrum to the chemical composition. Such a model is derived by reference to accurate elemental analysis, accounting for moisture content. The feature of an infrared absorption spectrum depends not only on the mineral content but also on the particle size of the analyzed raw material especially if the particle size distribution is not well constrained [6].

For the first NIR analyzer at the Raysut cement plant in Oman (**Fig. 1**) the question arose as to whether the particle size effect

Berücksichtigung des Feuchtigkeitsgehalts abgeleitet. Das Erscheinungsbild eines Infrarotabsorptionsspektrums hängt nicht nur vom Mineralgehalt sondern auch von der Korngröße des analysierten Rohmaterials ab, insbesondere wenn die Korngrößenverteilung nicht genau eingegrenzt ist [6].

Beim ersten NIR-Analysegerät im Zementwerk Raysut in Oman (**Bild 1**) tauchte die Frage auf, ob der Korngrößeneffekt kompensiert werden kann, um die Verwendung von chemisch repräsentativen feinkörnigen Materialien für die Kalibrierung zu ermöglichen, statt Proben vom Förderband zu verwenden. Die Bohrproben aus dem Steinbruch enthielten solche chemisch repräsentativen feinkörnigen Materialien. Dieser Beitrag beschreibt die Schritte und die Methodik, mit denen diese Frage geklärt wurde.

## 2 Die Proben

Die Untersuchungen wurden an 19 Kalksteinproben aus einem Brecher durchgeführt. Die Proben wurden vom Endnutzer genommen und ihre chemische Zusammensetzung deckt den erwarteten Konzentrationsbereich der vier Oxide  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ab, denen das Hauptinteresse gilt. Ein Teil der Proben enthielt einen Mergelanteil. **Tabelle 1** zeigt die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben. Die Proben wurden mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektrometrie (ED-RFA) anhand von Schmelztabletten analysiert.

can be compensated to permit the use of chemically representative fine-grained materials for calibration instead of taking samples off the conveyor belt. Such chemically representative fine-grained material were the drill hole samples from the quarry. This paper describes the steps and the methodology to clarify that subject.

## 2 The samples

The investigations were performed on 19 limestone samples out of a crusher. The samples had been collected by the end user and their chemical composition covers the expected concentration range of the four oxides of key interest CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A part of the samples contained a marl component. **Table 1** shows the chemical composition of the investigated samples. The samples were analysed by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF) on fused beads.

The original raw material was obtained directly from the conveyor belt. After analyzing the original, coarse-grained raw material with NIR-spectroscopy the samples were dried and crushed. The gap width of the crusher was set so that 90 % of the batch possesses an equivalent particle diameter smaller than 2 mm. The fine-grained samples were investigated with NIR-spectroscopy again. **Figure 2** illustrates the coarse-grained original raw material and the same sample after crushing as fine-grained material. Obviously the coarse-grained raw material inherently contains some fine-grained material. **Figures 3 and 4** show the particle size distributions of the coarse- and the fine-grained material for the two samples from Figure 2. All the other samples had similar particle size distributions.

## 3 Acquisition of NIR spectra

The NIR-spectra were acquired using an ABB Spectraflow system. Since the incorporation of moisture into the calibration is crucial, the acquisition of the NIR-spectra was performed for each sample at varying moisture levels. The methodology of determining variable moisture contents in the samples is based on ISO 11465 [7]. First the moisture of the original samples was determined. Therefore the samples were weighed and dried during 24 hours at a temperature of 105 °C in a laboratory-type drying cabinet. The dry net weight was determined immediately after having taken the samples out of the drying cabinet.

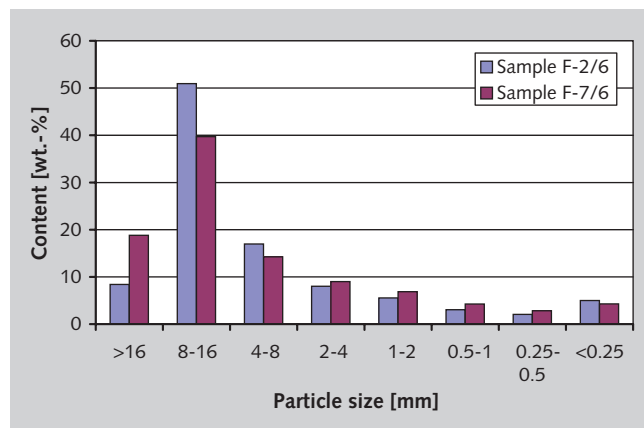
Then the samples were allowed to cool down. Within this cooling period a sample starts to capture moisture from the ambient

Das Originalrohmaterial wurde direkt vom Förderband genommen. Nach der Analyse des grobkörnigen Originalrohmaterials mittels NIR-Spektroskopie wurden die Proben getrocknet und gebrochen. Die Spaltweite des Brechers wurde so eingestellt, dass 90 % der Charge einen äquivalenten Korndurchmesser unter 2 mm hatte. Die feinkörnigen Proben wurden wieder mit NIR-Spektroskopie untersucht. **Bild 2** zeigt das grobkörnige Originalrohmaterial und die gleiche Probe nach dem Zerkleinern als feinkörniges Material. Naturgemäß enthält das grobkörnige Rohmaterial auch Anteile von feinkörnigem Material. Die **Bilder 3 und 4** zeigen die Korngrößenverteilung des grobkörnigen und des feinkörnigen Materials in den beiden Proben aus Bild 2. Alle anderen Proben wiesen ähnliche Korngrößenverteilungen auf.

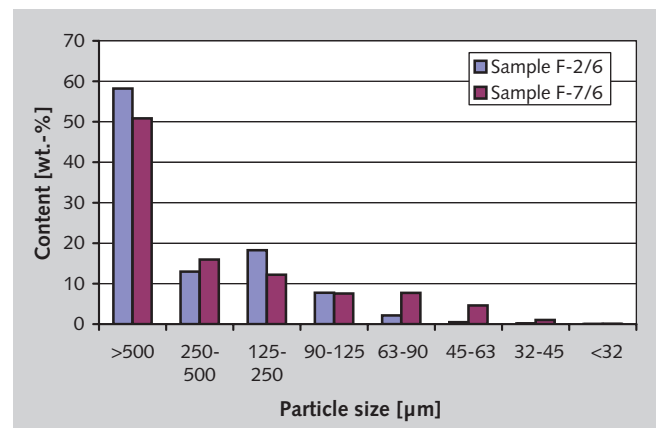
## 3 Erfassung von NIR-Spektren

Die NIR-Spektren wurden mit einem ABB Spectraflow-System aufgenommen. Da die Einbeziehung von Feuchtigkeit in die Kalibrierung von größter Bedeutung ist, wurden die NIR-Spektren für jede Probe bei unterschiedlichen Feuchtigkeitsgraden aufgenommen. Die Methodik zur Bestimmung verschiedener Feuchtigkeitsgehalte in den Proben basiert auf ISO 11465 [7]. Zuerst wurde die Feuchtigkeit der Originalproben ermittelt. Dazu wurden die Proben gewogen und 24 Stunden bei einer Temperatur von 105 °C in einem Labor-Trockenschrank getrocknet. Sofort nach der Entnahme der Proben aus dem Trockenschrank wurde das Nettotrockengewicht bestimmt.

Dann ließen wir die Proben abkühlen. Beim Abkühlen beginnt eine Probe, Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft aufzunehmen. Unmittelbar vor der Aufnahme der ersten Spektren wurde das Gewicht der Probe erneut bestimmt. Für jeden Feuchtigkeitsgrad wurde eine definierte Menge Wasser über die Probe gesprüht und anschließend wurde die Probe gewogen (**Bild 5**). Die Anzahl der Feuchtigkeitsgrade wurde vorab experimentell evaluiert. Nach dem Zufügen des Wassers wurden insgesamt fünf NIR-Spektren aufgenommen. Vor den einzelnen Scanvorgängen wurde die Probe gemischt, um der variablen Position der größeren und feineren Partikel sowie der möglichen Heterogenität der Probe bei einem höheren oder geringeren Feuchtigkeitsgehalt Rechnung zu tragen. Die einzelnen NIR-Spektren wurden aufgezeichnet, indem die Probe auf einer Drehscheibe platziert wurde, um die Situation auf dem Förderband annähernd nachzubilden (**Bild 6**). Nach der Aufzeichnung



3 Typical particle size distributions of the coarse-grained material  
Typische Korngrößenverteilung des grobkörnigen Materials



4 Typical particle size distributions of the fine-grained material  
Typische Korngrößenverteilung des feinkörnigen Materials



**5** Tray containing sample material placed on a scale while spraying water across the sample  
Auf einer Waage platzierte Schale mit Probenmaterial, das mit Wasser besprüht wird

air. The weight of the sample was determined again just before the acquisition of the first spectra. For each moisture level a defined amount of water was sprayed across the sample and then the sample was weighed (Fig. 5). The number of moisture levels has been evaluated experimentally in advance. After having added the water, a total of five NIR-spectra were acquired. Before each scan the sample was mixed in order to take into account the variable position of the coarser or finer particles and the possible heterogeneity of the sample containing more or less moisture. Each NIR-spectrum was recorded by placing the sample on a turntable to approximate the situation on the conveyor belt (Fig. 6). After having recorded five NIR-spectra, the sample's weight was determined again in order to take into account possible evaporation effects during scanning.

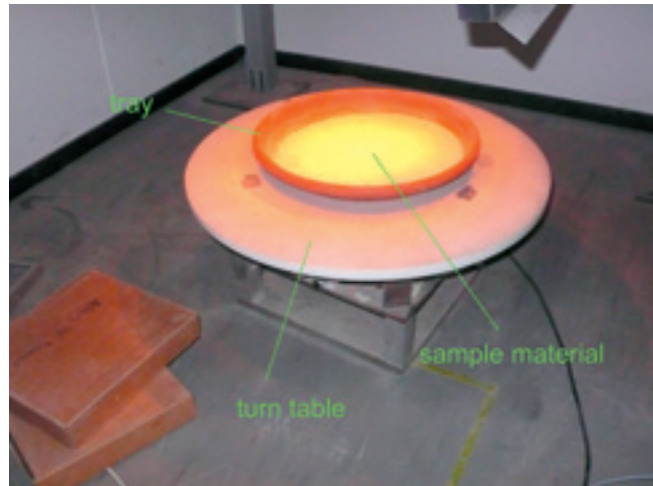
For every moisture level the corresponding moisture content of the material was determined. On the basis of the moisture content in g/100g the effective percentage of every chemical component present in the samples can be calculated by:

$$\text{CaO}_{\text{eff}} = \text{CaO}_{\text{dry}} \cdot (1 - \text{moisture}/100)$$

#### 4 Results

The method of partial least squares (PLS) [8] was used to create the multivariate calibrations. For each sample the training spectra were acquired at 8 different moisture levels, covering a range from approximately 0 % up to a maximum of about 9 % moisture content. The five distinct spectra per moisture level were averaged arithmetically. Hence each sample is represented by eight averaged spectra. Thus, the training set contains a total number of 152 samples.

The coarse-grained material was also measured at varying moisture levels with a moisture content ranging between 0 % and a maximum of 6.2 %. This was the maximum moisture level, which the coarse-grained material could absorb. The coarse-grained material samples were not included in the calibration training set. For the specific fine-grained material based multivariate calibrations only those spectral bands were chosen, of which we knew from past experience that they significantly contribute to the calibration instead of the com-



**6** Tray containing sample material placed on the turntable during NIR-measurement  
Auf der Drehscheibe platzierte Schale mit Probenmaterial während der NIR-Messung

von fünf NIR-Spektren wurde die Probe erneut gewogen, um eventuelle Verdunstungseffekte während des Scannens zu berücksichtigen.

Für jeden Feuchtigkeitsgrad wurde der jeweilige Feuchtigkeitsgehalt des Materials ermittelt. Ausgehend vom Feuchtigkeitsgehalt in g/100 g kann der effektive Prozentsatz der einzelnen chemischen Bestandteile der Proben wie folgt berechnet werden:

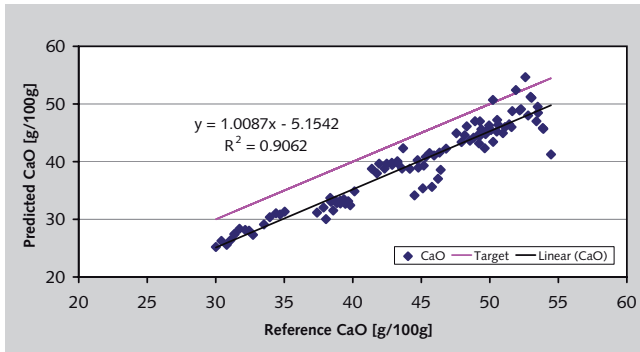
$$\text{CaO}_{\text{eff}} = \text{CaO}_{\text{trocken}} \cdot (1 - \text{Feuchtigkeit}/100)$$

#### 4 Ergebnisse

Zur Erstellung der multivariaten Kalibrierungen wurde die Partial Least Squares-Regressionsanalyse (PLS) [8] angewendet. Die Trainingsspektren wurden für jede Probe bei 8 verschiedenen Feuchtigkeitsgraden aufgenommen, ein Intervall von annähernd 0 % bis maximal ca. 9 % Feuchtigkeitsgehalt abdeckend. Die fünf verschiedenen Spektren für jeden Feuchtigkeitsgrad wurden arithmetisch gemittelt. Somit ist jede Probe durch acht gemittelte Spektren repräsentiert. Folglich besteht das Trainingsset aus insgesamt 152 Proben.

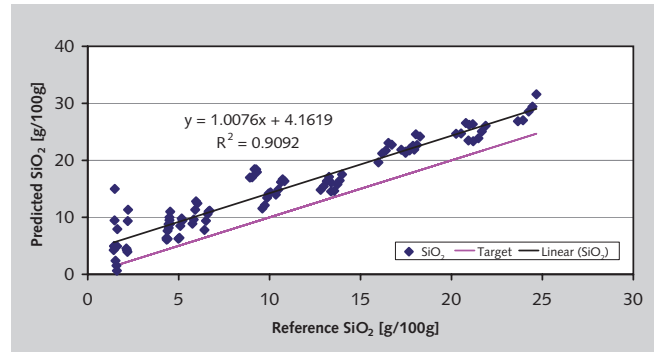
Das grobkörnige Material wurde ebenfalls bei variierenden Feuchtigkeitsgraden mit einem Feuchtigkeitsgehalt zwischen 0 % und maximal 6,2 % gemessen. Einen höheren Feuchtigkeitsanteil konnte das grobkörnige Material nicht absorbieren. Die Proben des grobkörnigen Materials wurden nicht in das Trainingsset inkorporiert. Für die spezifischen auf dem feinkörnigen Material basierenden multivariaten Kalibrierungen wurden nur die Spektralbänder ausgewählt, von denen wir aus früherer Erfahrung wussten, dass sie anstelle des vollständigen Spektrums einen erheblichen Beitrag zur Kalibrierung leisten. Es wurde eine Kreuzvalidierung durchgeführt, bei der ein Block von acht Proben ausgelassen wurde.

Nachdem das Modell für den spezifischen Bestandteil feststand, wurde das ausgewählte Modell auf die NIR-Spektren des grobkörnigen Rohmaterials angewendet und die Vorhersagen wurden mit den jeweiligen Referenzwerten verglichen. Die Bilder 7–11 fassen die Vorhersageergebnisse zusammen, die bei der Anwen-



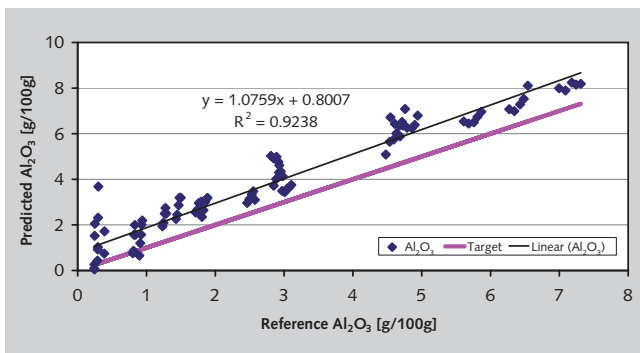
7 Predictions for CaO based on NIR-spectra of coarse-grained material

Vorhersagen für CaO auf der Grundlage der NIR-Spektren von grobkörnigem Material



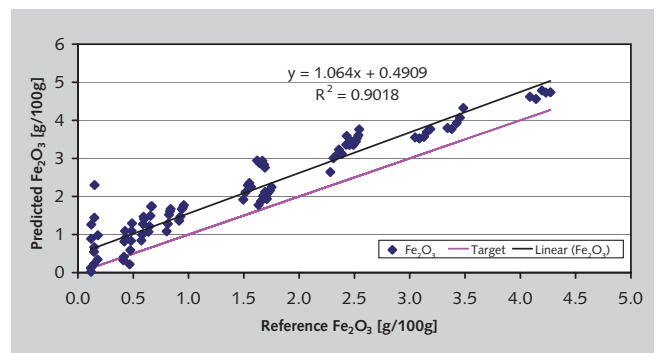
8 Predictions for SiO<sub>2</sub> based on NIR-spectra of coarse-grained material

Vorhersagen für SiO<sub>2</sub> auf der Grundlage der NIR-Spektren von grobkörnigem Material



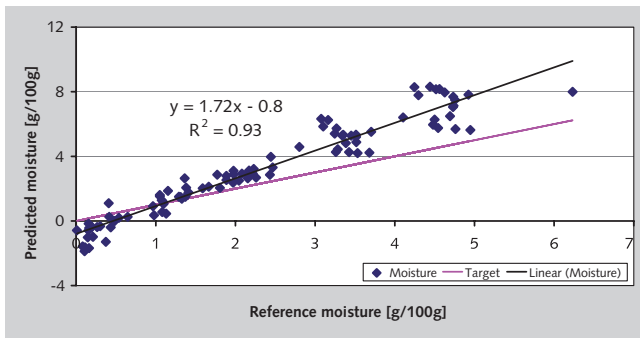
9 Predictions for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on NIR-spectra of coarse-grained material

Vorhersagen für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der Grundlage der NIR-Spektren von grobkörnigem Material



10 Predictions for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based on NIR-spectra of coarse-grained material

Vorhersagen für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der Grundlage der NIR-Spektren von grobkörnigem Material



11 Predictions for moisture based on NIR-spectra of coarse-grained material.

Vorhersagen für die Feuchtigkeit auf der Grundlage der NIR-Spektren von grobkörnigem Material

plete spectrum. Cross validation was used leaving out a block of eight samples.

Once the model for the specific constituent was determined, the selected model was applied to the NIR spectra of the coarse-grained raw material and the predictions were compared to the corresponding reference values. The scatter plots of **Figs. 7–11** summarize prediction results when each multivariate calibration was applied to the coarse-grained samples. The abscissa corresponds to the ‘true’ content of CaO, SiO<sub>2</sub>, etc. while the ordinate corresponds to the predicted values. The black line corresponds to a least squares fit to the prediction data and the pink line indicates the location of an error-free prediction.

derung der einzelnen multivariaten Kalibrierungen auf die grobkörnigen Proben erzielt wurden. Die Abszisse entspricht dem „wahren“ Gehalt an CaO, SiO<sub>2</sub>, etc., die Ordinate den vorhergesagten Werten. Die schwarze Linie entspricht einer Kleinst-Quadrate-Approximation an die Vorhersagedaten und die pinkfarbene Linie zeigt die Position einer fehlerfreien Vorhersage.

Diese Ergebnisse zeigen, dass eine erhebliche Veränderung des Korngrößenbereichs sich hauptsächlich in einem Offset betreffend der prozentualen Vorhersagen der Oxidgewichte für CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> äußert. Im Fall der Feuchtigkeit ist der Offset gering und die Steigung ist größer als Eins. Das feinkörnige Material besitzt eine größere Gesamtoberfläche als das grobkörnige Material. Deshalb kann das feinkörnige Material mehr Feuchtigkeit absorbieren als grobkörniges Material. Aus diesem Grund neigt die Feuchtigkeits-Kalibrierung dazu, die Feuchtigkeit im grobkörnigen Material mit zu hohen Werten vorherzusagen.

Die obigen Ergebnisse wurden für ein einziges Set multivariater Kalibrierungen erzielt. Die Ergebnisse von Korrelationsverfahren können unter Umständen nicht immer verallgemeinert werden. Um sicherzustellen, dass die oben genannten Ergebnisse nicht zufällig sind, beschlossen wir, die Ergebnisse durch zahlreiche multivariate Kalibrierungen für jede Komponente zu verifizieren.

Dazu verwendeten wir eine einfache kombinatorische Strategie. Unterschiedliche Spektralbänder wurden mit verschiedenen

**Tab. 2:** Spectral intervals used within the present investigation • Bei der vorliegenden Untersuchung verwendete Spektralintervalle

	Variation of the wavelength for the lower limit [nm] <i>Variation der Wellenlänge für die untere Grenze [nm]</i>	Variation of the wavelength for the upper limit [nm] <i>Variation der Wellenlänge für die obere Grenze [nm]</i>
Interval 1/Intervall 1	1180 to 1200/1180 bis 1200	1280 to 1300/1280 bis 1300
Interval 2/Intervall 2	1450 to 1510/1450 bis 1510	1690 to 1750/1690 bis 1750
Interval 3/Intervall 3	1890 to 2090/1890 bis 2090	2300 to 2500/2300 bis 2500

These results show that the percentage oxide weight predictions of CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are primarily affected by offset effects when the particle size range of the samples is substantially altered. In the case of moisture, the offset is small but the slope is higher than unity. The fine-grained material has a larger overall surface than coarse-grained material. Therefore the fine-grained material can absorb more moisture than coarse-grained material. So the moisture calibration used to predict the moisture in the coarse-grained material tends to predict higher than the actual values.

The above results were obtained for a single set of multivariate calibrations. The results of correlation methods can not always be generalized. In order to ensure that the above results are not fortuitous, it was decided to verify the above results by a multitude of multivariate calibrations per constituent.

For this purpose we employed a simple combinatorial strategy. Different spectral bands were combined with a variety of preprocessing techniques that are commonly applied in NIR-spectroscopy and which are included in standard commercially available calibration software.

Within the present investigation, three spectral intervals were used. Their limits varied as indicated in **Table 2**. Thus, a total of 23 716 different spectral regions each consisting of three non-overlapping spectral bands were tested. These spectral regions were combined with the following signal preprocessing techniques: Standard Normal Variate transformation [9], with or without de-trending, with either no derivative or a Savitzky-Golay numerical approximation [10] of the first or second derivative using 17, 23, 31 or 35 smoothing points plus mean centering or variance scaling.

All these methods are included in commercial calibration software. Our reference was Grams. Combining all variants resulted in a total of  $23\,716 \cdot 3 \cdot (1+2 \cdot 4) \cdot 2 = 1\,280\,664$  different versions that were tested in the course of the investigation.

The PLS-1 algorithm, the different preprocessing algorithms combined with the possibility of varying the spectral bands, and modules for performing cross-validation and predicting new unknown spectra were implemented in Matlab. During its implementation caution was exercised to maintain numerical compatibility with the commercial software package PLSplusIQ (Grams/AI, Thermo Scientific). A Matlab computational result was usually equal to 6- to 7-digits with the corresponding Grams computational result.

Each multivariate calibration, which was done with the NIR spectra of the fine-grained material samples, used the NIR spectra of the coarse-grained material to predict the concentration of the constituents of interest. These predictions were compared with the reference concentrations of these samples. The linear trend of the predictions, i.e. the slope and the offset

Vorverarbeitungstechniken kombiniert, die breite Anwendung in der NIR-Spektroskopie finden und in handelsüblicher Kalibrierungssoftware enthalten sind.

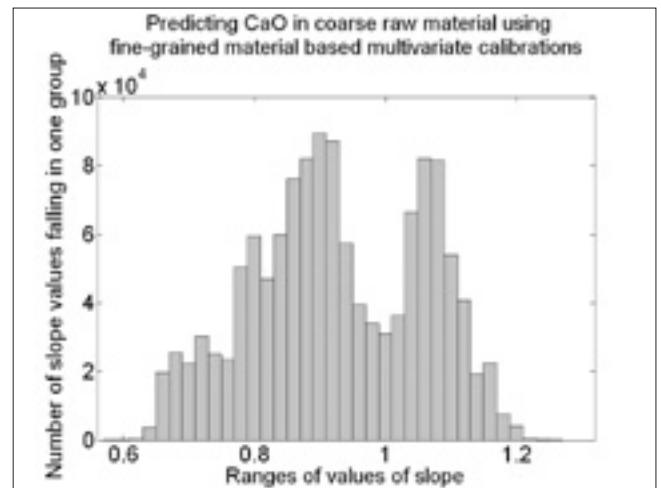
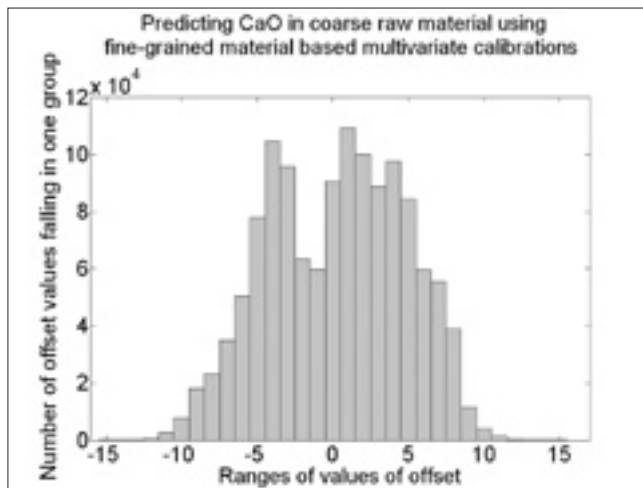
Im Rahmen dieser Untersuchung wurden drei Spektralintervalle verwendet. Ihre Grenzen variierten wie in **Tabelle 2** angegeben. So wurden insgesamt 23 716 **verschiedene Spektralbereiche** getestet, die jeweils aus drei sich nicht überlappenden Spektralbändern bestanden. Diese Spektralbereiche wurden mit den folgenden Signalvorverarbeitungstechniken kombiniert: Spektrentransformation mittels SNV (Standard Normal Variate) [9] mit oder ohne De-trending, entweder ohne Ableitung oder mit einer numerischen Approximation nach Savitzky-Golay [10] der ersten oder zweiten Ableitung unter Verwendung von 17, 23, 31 oder 35 Glättungspunkten sowie Mittelwertzentrierung oder einer Varianzskalierung.

All diese Methoden sind in handelsüblicher Kalibrierungssoftware enthalten. Unsere Referenz war GRAMS. Die Kombination aller Varianten führte zu insgesamt  $23\,716 \cdot 3 \cdot (1+2 \cdot 4) \cdot 2 = 1\,280\,664$  **verschiedenen Versionen**, die im Laufe der Untersuchung getestet wurden.

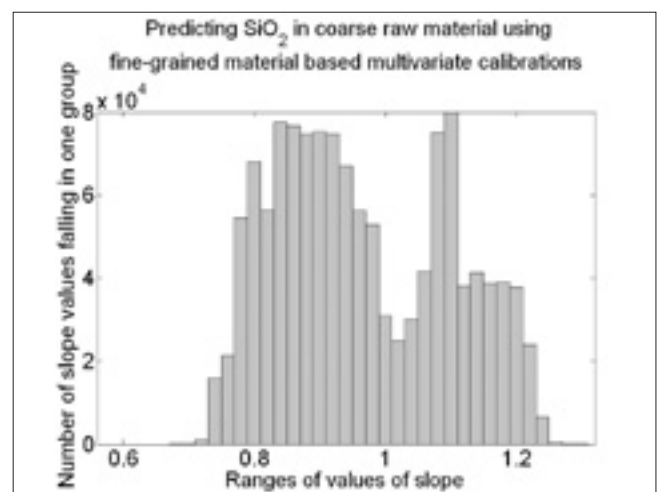
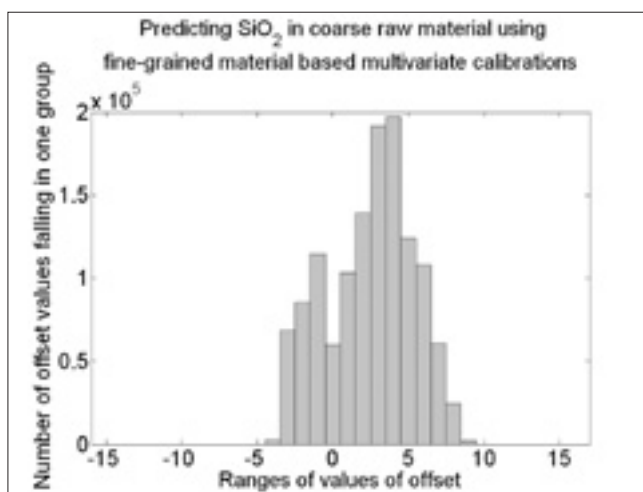
Der PLS-1-Algorithmus, die verschiedenen Vorverarbeitungs-algorithmen in Verbindung mit der Möglichkeit zum Variieren der Spektralbänder, ein Modul für die Kreuzvalidierung und ein Vorhersagemodul zur Beurteilung neuer, unbekannter Spektren wurden in Matlab implementiert. Bei der Implementation wurde darauf geachtet, dass die numerische Kompatibilität mit dem im Handel erhältlichen Software-Paket PLSplusIQ (GRAMS/AI, Thermo Scientific) erhalten blieb. Ein Rechen-ergebnis von Matlab stimmte in der Regel auf 6 bis 7 Stellen mit dem entsprechenden Rechen-ergebnis von GRAMS überein.

Jede multivariate Kalibrierung, die mit den NIR-Spektren der Proben des feinkörnigen Materials durchgeführt wurde, verwendete die NIR-Spektren des grobkörnigen Materials dazu, die Konzentration jener Komponenten vorherzusagen, denen unser Interesse galt. Diese Vorhersagen wurden mit den Referenzkonzentrationen dieser Proben verglichen. Der lineare Trend der Vorhersagen, d.h. die Steigung und der Offset ihrer linearen Kleinst-Quadrate-Approximation, wurde für jeden der **1 280 664 Fälle bestimmt. Die folgenden Histogramme** zeigen die Steigungen der linearen Approximationen und den daraus resultierenden Offset der linearen Approximation der vier Hauptoxide CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

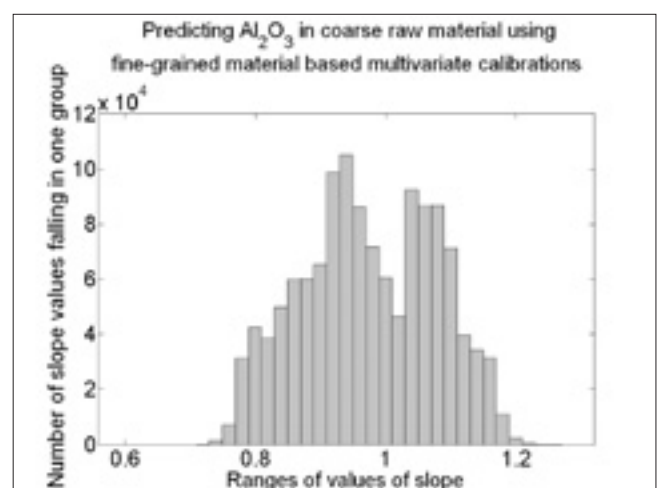
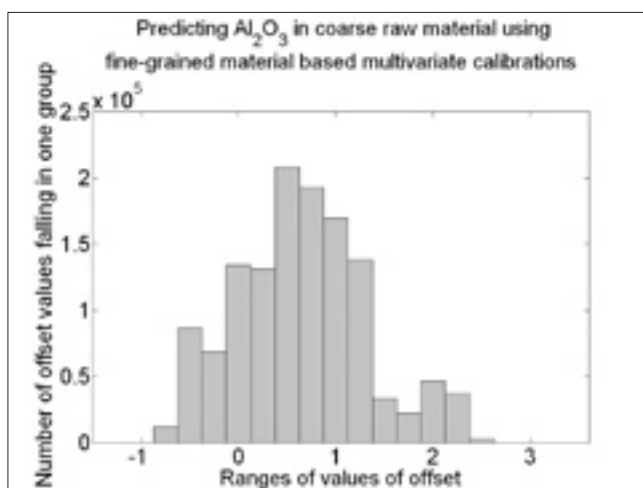
Die Histogramme (**Bilder 12–15**) zeigen, dass für alle vier Oxide die überwiegende Mehrheit der Steigungen in einem Bereich von +/-0,1 um den Wert 1 liegt. Dies bestätigt das anfängliche Ergebnis, dass die Anwendung einer Kalibrierung auf der Grundlage von feinkörnigem Material auf Material, wie es tatsächlich aus dem Brecher kommt, sich in erster Linie in einem Offset äußert.



12 Ranges of values of offset and slope for CaO • Wertebereiche des Offsets und der Steigung für CaO



13 Ranges of values of offset and slope for SiO<sub>2</sub> • Wertebereiche des Offsets und der Steigung für SiO<sub>2</sub>

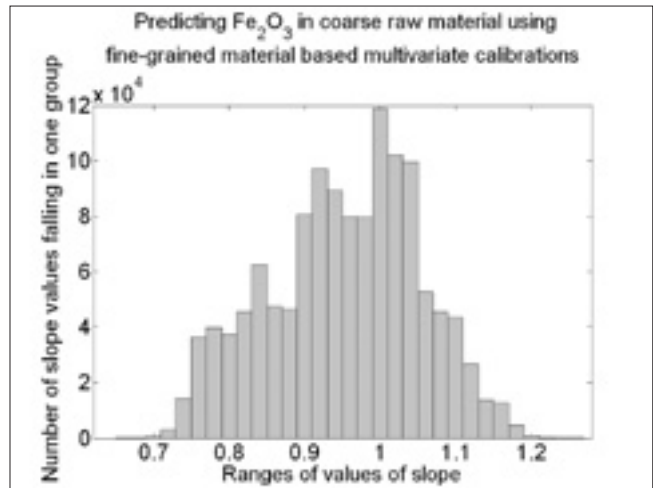
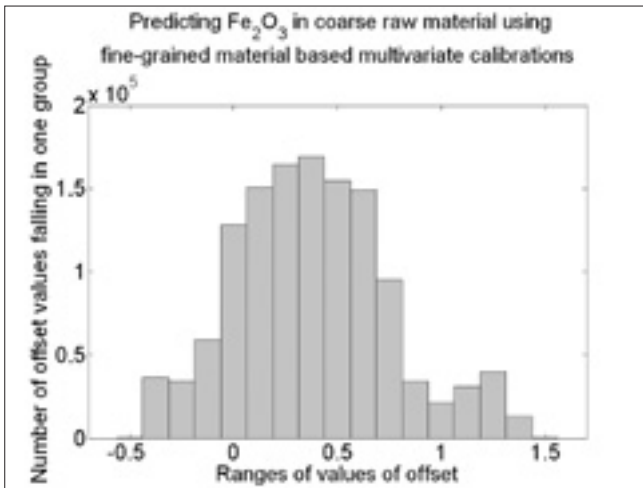


14 Ranges of values of offset and slope for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> • Wertebereiche des Offsets und der Steigung für Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

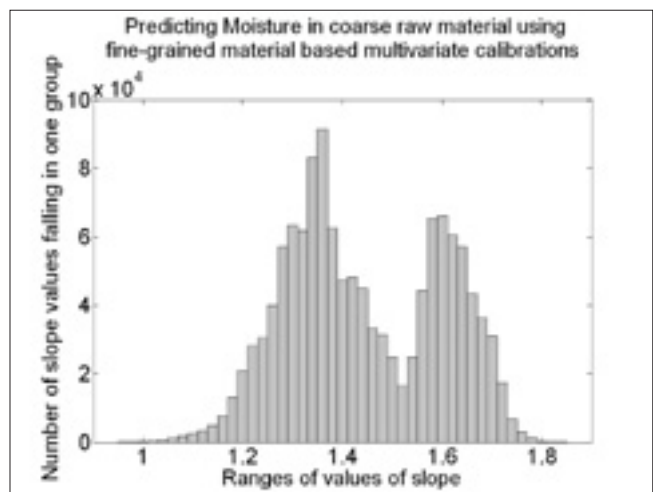
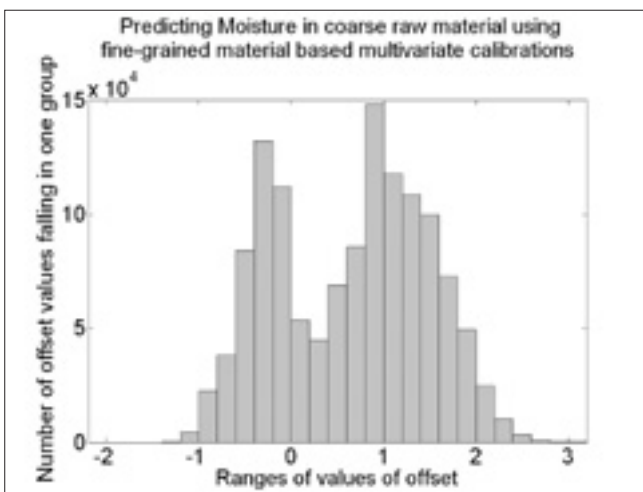
value of their linear least squares fit was determined for each of the 1 280 664 cases. The subsequent histograms show the slopes of the linear fits and the resulting offset of the linear fit of the 4 key oxides, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The histograms (Figs. 12–15) show that for all four oxides the great majority of the slopes lies within a band of +/-0.1 around

Für die Feuchtigkeit weist das Steigungshistogramm Werte auf, die im Allgemeinen größer als Eins sind (Bild 16). Bei allen Bestandteilen (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Feuchtigkeit) zeigte sich, dass die Signalvorverarbeitung der entscheidende Faktor für die Variation des Offsets ist.



15 Ranges of values of offset and slope for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  • Wertebereiche des Offsets und der Steigung für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$



16 Ranges of values of offset and slope for moisture. • Wertebereiche des Offsets und der Steigung für die Feuchtigkeit

the value 1. This confirms the initial result that the effect of using a calibration based on fine-grained material on material as it really comes out of the crusher is primarily an offset.

In the case of moisture content, the slope histogram shows slope values generally greater than unity (Fig. 16). All constituents (i.e.  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and moisture) showed that signal pre-processing is the key determining factor for the offset variations.

## 5 Conclusions and outlook

The number of tests is large enough to permit the following general conclusions:

- 1) When using multivariate calibrations based on fine-grained material to predict the concentration of coarse-grained cement raw material as it comes out of the crusher the correlation between reference values and predicted values is preserved to a very high degree.
- 2) The main effect is an offset that depends on the distinct pre-processing technique and the chosen spectral bands.
- 3) The slopes associated with the predictions of the oxide components in the coarse-grained material show comparatively small deviations from their target value of 1.
- 4) Moisture calibrations done with fine-grained material show that for increasing moisture contents the predictions of mois-

## 5 Fazit und Ausblick

Die Anzahl der Tests ist groß genug, um die folgenden allgemeinen Schlussfolgerungen zu ziehen:

- 1) Bei der Verwendung multivariater Kalibrierungen auf der Grundlage von feinkörnigem Material zur Vorhersage der Konzentration von grobkörnigem Zementrohmaterial, wie es aus dem Brecher kommt, bleibt die Korrelation zwischen den Referenzwerten und den Vorhersagewerten in sehr hohem Maße erhalten.
- 2) Der Haupteffekt ist ein Offset, der von der jeweiligen Signalvorverarbeitungsmethode und den gewählten Spektralbändern abhängt.
- 3) Die zu den Vorhersagen der oxidischen Komponenten gehörenden Steigungen der Korrelationsgeraden zeigen vergleichsweise geringe Abweichungen vom Zielwert 1.
- 4) Feuchtigkeitskalibrierungen basierend auf feinkörnigem Material zeigen bei sich erhöhendem Feuchtigkeitsgehalt einen systematisch zu hohen Zuwachs in der Feuchtigkeitsvorhersage für grobkörniges Material.

Für die Praxis bedeutet dies, dass man bei einem On-Line NIR-Analysegerät feinkörnige Materialproben für die Grundkalibrierung verwenden kann und sich die abschließende Anpassung beim tatsächlichen Rohmaterial auf die Korrektur des Offsets für die Oxide beschränkt. Im Falle der Feuchtigkeit müssen

ture in coarse-grained material tend to systematically overpredict as the moisture level increases.

The practical consequence is that for an NIR On Line Analyzer it is possible to use fine-grained material samples to do the base calibration and the final adjustment to the actual raw material is limited to an offset correction for the oxides and a slope offset correction for moisture. A limited number of on site tests are sufficient to do this final model adaptation. Fine-grained samples are very often obtained from boreholes during a quarry campaign and are then already available at the cement plant. This type of approach was used for the SpectraFlow analyzer of the Raysut Cement company in Oman and the authors would like to express their gratitude for the provision of the various samples.

Steigung und Offsets angepasst werden. Für die Durchführung dieser abschließenden Modellanpassung ist eine begrenzte Anzahl von Vor-Ort-Tests ausreichend. Feinkörnige Proben werden bei Messkampagnen im Steinbruch sehr häufig aus Bohrlöchern gewonnen und stehen somit im Zementwerk ohnehin zur Verfügung. Diese Vorgehensweise wurde beim SpectraFlow Analysegerät des Zementwerks in Raysut, Oman angewendet, dem die Autoren für die Bereitstellung der verschiedenen Proben danken.

[www.abb.com/cement](http://www.abb.com/cement)

### Literature/Literaturverzeichnis

- [1] Hunt, G. R. & Salisbury, J. W. 1970 Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: I Silicate minerals. *Modern Geology*, vol. 1, pp. 283-300.
- [2] Hunt, G. R. & Salisbury, J. W. 1971 Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: II Carbonates. *Modern Geology*, vol. 2, pp. 23-30.
- [3] Hunt, G. R. & Salisbury, J. W. 1971 Visible and near-infrared spectra of minerals and rocks: III Oxides and Hydroxides. *Modern Geology*, vol. 2, pp. 195-205.
- [4] Næs, T., Isaksson, T., Fearn, T. & Davies, T. 2002 A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification. IMPublications. Chichester. ISBN 0 9528666 2 5.
- [5] Milliken, R. E. & Mustard, J. F. 2005 Quantifying absolute water content of minerals using near-infrared reflectance spectroscopy. *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, E12001, pp. 1-25.
- [6] Milliken, R. E. & Mustard, J. F. 2008 Estimating water content of hydrated minerals using reflectance spectroscopy II. Effects of particle size. *Icarus*, vol. 189, pp. 574-588.
- [7] DIN ISO 11465, Dezember 1996. Bodenbeschaffenheit – Bestimmung der Trockensubstanz und des Wassergehalts auf Grundlage der Masse – Gravimetrisches Verfahren (ISO 11465:1993).
- [8] Martens, H., Næs, T. 1989 *Multivariate Calibration*. Wiley, Chichester.
- [9] Barnes, R. J., Dhanoa, M. S., Lister, S. J. 1989 Standard Normal Variate Transformation and De-trending of Near-Infrared Diffuse Reflectance Spectra. *Applied Spectroscopy*, vol. 43, no. 5, pp. 772-777.
- [10] Savitzky, A. & Golay, M. J. E. 1964 Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, vol. 36, no. 8, pp. 1627-1639.

### Event preview/Veranstaltungsvorschau

Date/Datum	Event/Veranstaltung	Place/Ort	Further information/Weitere Informationen
12.04.–13.04.2011	Condition Monitoring an Getrieben und Wälzlagern	Berlin/Germany	<a href="http://www.maschinendiagnose.de">www.maschinendiagnose.de</a>
14.04.2011	Softwareschulung: Peakanalyser	Berlin/Germany	<a href="http://www.maschinendiagnose.de">www.maschinendiagnose.de</a>
17.04.–20.04.2011	33rd International Conference on Cement Microscopy	San Francisco/USA	<a href="http://www.cemmicro.org">www.cemmicro.org</a>
05.05.–06.05.2011	Abgasreinigungsverfahren	Essen/Germany	<a href="http://www.hdt-essen.de">www.hdt-essen.de</a>
11.05.–12.05.2011	Second Environmental Cement Africa Conference	Nairobi/Kenia	<a href="http://www.prescon-int.com">www.prescon-int.com</a>
12.05.–18.05.2011	interpack	Duesseldorf/Germany	<a href="http://www.interpack.de">www.interpack.de</a>
13.05.–15.05.2011	European Minerals Day		<a href="http://www.mineralsday.eu">www.mineralsday.eu</a>
17.05.–21.05.2011	EXPOMATEC	Madrid/Spain	<a href="http://www.expomatec.ifema.es">www.expomatec.ifema.es</a>
19.05.–20.05.2011	Filteranlagentechnik	Essen/Germany	<a href="http://www.hdt-energie-portal.de">www.hdt-energie-portal.de</a>
22.05.–26.05.2011	53. IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference	St. Louis/USA	<a href="http://www.ieeepconference.org">www.ieeepconference.org</a>
09.06.–10.06.2011	A TEC GRECO Seminar 2011	Sao Paulo/Brazil	<a href="mailto:guido@grecotec.com">guido@grecotec.com</a>
13.06.–14.06.2011	Global Cement Electrical Energy Efficiency Conference and Exhibition	London/UK	<a href="http://www.propubs.com/geeec">www.propubs.com/geeec</a>
28.06.–29.06.2011	AUTOMATION 2011	Baden-Baden/Germany	<a href="http://www.automatisierungskongress.de">www.automatisierungskongress.de</a>
03.07.–08.07.2011	ICCC	Madrid/Spain	<a href="http://www.icccmadrid2011.org">www.icccmadrid2011.org</a>
05.07.–06.07.2011	Zukunftssicherung im Kreiselpumpenbau	Essen/Germany	<a href="http://www.hdt-essen.de">www.hdt-essen.de</a>
01.08.–05.08.2011	International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)	Trondheim/Norway	<a href="http://www.edmgr.com/icam2011">www.edmgr.com/icam2011</a>
13.09.–15.09.2011	10th Jubilee – Conference on High Temperature Filtration: "Industrial Growth at Reduced Emissions – Facts or Fiction?"	Leogang/Austria	<a href="http://www.p84.com">www.p84.com</a>
27.09.–29.09.2011	INTERGEO 2011	Nuremberg/Germany	<a href="http://www.intergeo.de">www.intergeo.de</a>
27.09.–29.09.2011	International Powder & Bulk (IBP)	Shanghai/China	<a href="http://www.ibpexpo.com">www.ibpexpo.com</a>
06.10.–07.10.2011	Bauchemie Tagung	Hamburg/Germany	<a href="http://www.gdch.de">www.gdch.de</a>
11.10.–13.10.2011	POWTECH 2011	Nuremberg/Germany	<a href="http://www.powtech.de">www.powtech.de</a>

More dates at/Weitere Veranstaltungen: [www.zkg-online.info](http://www.zkg-online.info)

# Contact us

## **ABB Switzerland Ltd**

### **Local Business Unit Minerals**

Segelhofstrasse 9P

CH-5405 Baden 5 Dättwil

Switzerland

Phone: +41 58 586 84 44

Fax: +41 58 586 73 33

E-mail: [process.industries@ch.abb.com](mailto:process.industries@ch.abb.com)

ABB's Minerals business unit, with headquarters in USA (Houston, Texas), is represented in the following countries: Australia, Brazil, Canada, Chile, China, Egypt, Estonia, Germany, Greece, India, Indonesia, Kazakhstan, Latvia, Lithuania, Malaysia, Mexico, Norway, Oman, Peru, Poland, Saudi Arabia, South Africa, Spain, Sweden, Switzerland, Thailand, USA and Vietnam.

For contact details, please visit our website:

**[www.abb.com/cement](http://www.abb.com/cement)**