

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 951**

51 Int. Cl.:

G01N 21/15 (2006.01)

G01N 21/71 (2006.01)

F27D 21/00 (2006.01)

C21C 5/52 (2006.01)

C21C 5/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2010** **E 10700736 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015** **EP 2376900**

54 Título: **Cabeza de medida de tipo LIBS para el análisis de compuestos en un entorno polvoriento y/o a temperatura elevada**

30 Prioridad:

15.01.2009 BE 200900019

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.04.2015

73 Titular/es:

**CENTRE DE RECHERCHES MÉTALLURGIQUES
ASBL - CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE
METALLURGIE VZW (100.0%)
Boulevard de l'Impératrice 66
1000 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es:

**MONFORT, GUY;
NOVILLE, JEAN-FRANÇOIS y
BELLAVIA, LUIGI**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 533 951 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Cabeza de medida de tipo LIBS para el análisis de compuestos en un entorno polvoriento y/o a temperatura elevada

Objeto de la invención

5 [0001] La presente invención se refiere a una instalación que comprende un captador que debe ser utilizado en un entorno polvoriento y/o caliente y más particularmente, a una cabeza de medición LIBS optimizada para el análisis de compuestos líquidos y/o a alta temperatura.

[0002] La presente invención se inscribe en la continuidad de las mejoras a introducir en la instalación con cabeza de medición LIBS descrita en la solicitud de patente belga BE 2008/0271.

Antecedente tecnológico y estado de la técnica

10 [0003] En la industria metalúrgica o del vidrio, particularmente, el análisis químico de baños líquidos es necesario por diversas razones.

[0004] La principal es determinar la composición con el fin de asegurar una calidad y unas propiedades específicas en el producto final. Es el caso para el aluminio, los aceros inoxidable, el vidrio, etc. Es también el caso para compuestos que deben servir de revestimiento sobre un sustrato dado para mejorar con ello las propiedades, como por ejemplo los baños de zinc y sus compuestos para la galvanización o de aluminio para las chapas aluminizadas.

[0005] Otra razón es poder deducir de este análisis las derivas del procedimiento de fabricación y actuar sobre éste para garantizar la buena marcha y un funcionamiento estable. Es el caso particularmente en el alto horno, donde la medición del contenido en silicio en la fundición permite tener una idea de la temperatura del crisol y de su evolución. Actuando lo suficientemente rápidamente sobre las condiciones operativas, se pueden evitar derivas muy difíciles de compensar vistos los tiempos de reacción bastante largos de dicho útil de fabricación.

[0006] En el momento actual, el modo de proceder para realizar estos análisis consiste lo más a menudo en extraer manualmente, con la ayuda de un recipiente adaptado, una muestra del baño líquido. Esta se deja enfriar y luego se envía a un laboratorio de análisis donde las mediciones son generalmente realizadas con la ayuda de un espectrómetro o de un aparato de fluorescencia de rayos X. Este método requiere la presencia de un operario cerca del baño líquido a alta temperatura, lo cual presenta riesgos nada despreciables. Además el método es discontinuo y el número de muestras obtenidas está limitado por una cuestión de coste. Por último, los tiempos de transferencia y de preparación de las muestras hacen que los resultados no sean obtenidos de forma instantánea. Esto puede por consiguiente tener consecuencias negativas, sobre todo cuando las mediciones son realizadas con un fin de regulación del procedimiento.

30 [0007] Más recientemente, se han desarrollado tentativas de mediciones por el método espectroscópico LIBS (*Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*). Este método utiliza un láser impulsado (impulsos de 10 ns típicamente) de fuerte energía (típicamente de 100 a 1000 mJ) cuyo haz se focaliza en el blanco constituido por el producto líquido donde genera localmente un plasma cuya luz emitida es analizada por un espectrómetro (espectroscopia de emisión atómica). Se puede así determinar la concentración de una serie de elementos gracias a la intensidad emitida con longitudes de ondas específicas.

[0008] Este método es así presentado por R. Noll et al. ("Laser-induced breakdown spectroscopy – From research to industry, new frontiers for process control", *Spectrochimica Acta Part B*, Vol.63, 27 Agosto 2008, páginas 1159-1166) para el análisis de muestras metalúrgicas obtenidas de la escoria en una instalación de desgasificado bajo vacío que permite un análisis más rápido in situ que con las técnicas convencionales.

40 [0009] Este método ha sido aplicado con éxito en fase industrial para la caracterización de baños de vidrio. En este caso, el sistema LIBS se coloca a distancia suficiente para evitar los efectos del calor y la luz es captada con la ayuda de un telescopio. Para baños de metales líquidos, este procedimiento resulta difícilmente aplicable pues la presencia de óxido o de impurezas en la superficie altera la medición.

45 [0010] Se han desarrollado entonces sistemas en los cuales el extremo de un tubo se sumerge bajo la superficie del líquido (ver por ejemplo JP-A-60 042644, M. SABSABI et al., *Determination of aluminium and iron content in molten zinc using laser-induced breakdown spectroscopy*, 3rd International Conference LIBS_2004, Sep.28-Oct.1, 2004, Torremolinos, Spain). El haz láser y la luz del plasma pasan por este tubo. Diversos procedimientos aseguran que el lugar donde se forma el plasma permanezca a un nivel constante para garantizar una focalización óptima del láser. Tales sistemas han sido aplicados industrialmente para el zinc y el aluminio.

50 [0011] Para metales con punto de fusión más alto, estos dispositivos no son generalmente aplicables pues la radiación a la cual son sometidos el láser y el espectrómetro es demasiado intensa para asegurar un funcionamiento fiable.

[0012] En principio, algunos componentes (ópticas) son resistentes a temperaturas elevadas y pueden, por consiguiente, encontrarse a distancias relativamente cortas de materiales a alta temperatura. Sin embargo, puede ser interesante mantenerlos a una temperatura mucho más baja y constante con el fin de evitar problemas de alineamiento, de focalización y de dilatación diferencial. Además, eso permite aumentar substancialmente su duración.

[0013] En el momento actual, cuando se colocan lentes u otros componentes ópticos cerca de la zona a alta temperatura, una refrigeración local se aplica a veces, pero eso necesita a pesar de todo mantener los otros elementos sensibles a distancia, lo cual plantea problemas de transporte de haz láser y de recogida de la luz procedente del plasma.

[0014] Así, ensayos en hornos piloto han sido realizados desplazando los elementos sensibles lejos del baño. Salvo casos particulares, no son aplicables en la práctica industrial puede utilizar un transporte de haz con espejos cuya regulación es muy delicada, sobre todo si debe realizarse a varios metros con el fin de proteger los elementos sensibles (Ramaseder N.Gruber J., Heitz J., Baeuerle D., Meyer W., Hochoertler J.; "Le suivi en continu de la composition chimique du métal à l'intérieur des réacteurs métallurgiques avec VAI-CON® Chem", Revista de Metalurgia, 2002, Vol. 99 nº 6, páginas 509-516).

[0015] La solicitud BE 2008/0271 anteriormente citada propone una solución a estos problemas de transporte mediante la utilización de fibras especiales tales como por ejemplo fibras de zafiro. Sin embargo, la utilización de fibras especiales genera dificultades relacionadas con la necesidad de obtener un haz de poco diámetro en la boca de ésta fibra, como un riesgo de descarga en el aire como consecuencia de la densidad de potencia muy elevada o la utilización delicada de un compartimiento bajo vacío en el extremo de la fibra.

[0016] R. Noll et al. ("Laser-induced breakdown spectrometry – applications for production control and quality assurance in the steel industry", Spectrochimica Acta Part B, Vol. 56, nº 6, 29 Junio 2001, páginas 637-649) proponen una instalación LIBS para el análisis de un baño de acero con la ayuda de un tubo refractario sumergido en el baño donde el tubo está dotado de un sistema de refrigeración. En esta instalación, el láser y el espectrómetro están situados al lado del baño en un cajón de protección y, consecuentemente, se requieren medios de transporte del haz láser desde el cajón al tubo refractario.

[0017] Aparte de los efectos del calor, los componentes ópticos así como el haz láser deben igualmente estar protegidos de los humos y polvos eventuales encontrados en el entorno inmediato de los baños llevados a temperatura muy elevada. En los entornos polvorientos, una corriente gaseosa es a menudo enviada a un tubo situado entre el líquido a analizar y la óptica pero los dispositivos conocidos utilizan tubos estrechos, lo cual reduce el tamaño de la óptica y por consiguiente la sensibilidad de la medición.

Fines de la invención

[0018] La presente invención trata de proporcionar una solución que permita salvar los inconvenientes del estado de la técnica.

[0019] La invención trata en particular de proporcionar un dispositivo que proteja una cabeza de medición de tipo LIBS del calor, del polvo y del humo.

[0020] La invención tiene igualmente por objeto permitir mediciones cerca de un baño llevado a alta temperatura y evitar así los problemas relacionados con el transporte del haz láser.

Principales elementos característicos de la invención

[0021] La presente invención describe una instalación de medición provista de un captador destinado al análisis químico de un baño llevado a alta temperatura en un entorno polvoriento, y dotada de un dispositivo de refrigeración y de protección contra los humos y polvos, comprendiendo una base de preferencia horizontal situada por encima del baño a analizar y que soporta un cajón estanco que contiene elementos sensibles a proteger, estando la mencionada instalación caracterizada por que comprende medios de refrigeración que hacen de pantalla a la radiación que emana del baño y que asegura la evacuación del calor transmitido por conducción, comprendiendo los indicados medios de refrigeración un circuito de refrigeración por agua situado en la base de preferencia horizontal y al menos cuatro radiadores de agua que forman un recinto alrededor del cajón estanco y montados de forma pivotante sobre la base por medio de bisagras.

[0022] Modos de ejecución particulares de la invención comprenden al menos una o varias de las características siguientes:

- el captador es una cabeza de análisis por espectroscopia láser-plasma de tipo LIBS, por *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*;

- la base es solidaria de un tubo, de preferencia vertical, terminado por una porción de un refractario en forma de boquilla apta para sumergirse en el baño a analizar y que comprende un segundo circuito de refrigeración por agua situado en una parte superior, de preferencia cilíndrica, de dicho tubo;
- 5 - las bisagras están configuradas de forma tal que los radiadores de agua estén bien sea posicionados verticalmente o basculados horizontalmente;
- los radiadores, cuando están posicionados verticalmente, delimitan un espacio paralelepípedo en el cual el cajón estanco está encerrado;
- los elementos sensibles a proteger son un láser y ópticas;
- 10 - el cajón estanco comprende en su parte inferior una protuberancia cilíndrica cerrada por un ojo de buey transparente;
- la protuberancia cilíndrica se sitúa en la parte superior refrigerada del tubo solidario de la base permitiendo así el paso de un haz láser hasta el baño y la recogida de la luz del plasma generado por el indicado haz en el baño;
- la instalación comprende medios de protección contra el humo y/o los polvos;
- 15 - los indicados medios de protección comprenden un ventilador o un sobrealimentador desplazado que insufla un caudal de fluido regulable en un tubo lateral conectado en la parte alta del tubo solidario de la base;
- la posición y la inclinación del tubo lateral se calculan para que el conjunto del tubo sea barrido por el fluido, limpiando igualmente la superficie inferior del ojo de buey del cajón;
- el cajón está equipado en su parte superior con un sistema vórtice que genera una corriente de aire refrigerado a partir de una alimentación de aire comprimido;
- 20 - el cajón está equipado en su parte inferior con una abertura provista de una válvula de regulación que permite ajustar una sobrepresión generada en el cajón por el aire comprimido que alimenta el vórtice y la extracción de calor generada por los elementos que se encuentran en el cajón;
- las paredes externas y/o internas del cajón están tapizadas con un material aislante térmicamente;
- 25 - la parte refractaria del tubo está biselada de forma que la parte más larga esté situada río arriba del flujo de líquido del baño a analizar;
- un obturador refrigerado está intercalado cerca del extremo superior del tubo vertical;
- el obturador refrigerado es accionado a distancia.

Breve descripción de las figuras

- 30 **[0023]** La figura 1 representa esquemáticamente el dispositivo según una forma de realización preferida propuesta por la presente invención.

Descripción de una forma de realización preferida de la invención

- 35 **[0024]** El objeto principal de la invención consiste en proporcionar un dispositivo de refrigeración y de protección contra los humos y polvos por un captador. Para que sea eficaz, el sistema de refrigeración debe formar barrera a la radiación asegurando una evacuación eficaz de las calorías transmitidas por conducción. Más particularmente, la invención se aplica a una cabeza de medición LIBS, destinada al análisis de compuestos líquidos y/o a alta temperatura.

[0025] El dispositivo propuesto según la invención se compone esencialmente de una base de preferencia horizontal 1 y de un cajón estanco 2.

- 40 **[0026]** La base horizontal 1 está situada por encima del líquido a analizar y contiene un tubo de preferencia vertical 3 terminado por una porción de un refractario en forma de boquilla 4 que se sumerge en el líquido. En esta base 1 se encuentra incorporado un circuito de refrigeración por agua 1A, cuyo papel esencial es hacer de pantalla a la radiación con el fin de disminuir la temperatura de los elementos que están colocados sobre la base 1. Por el mismo motivo, la parte superior cilíndrica del tubo vertical 3, conectada bajo la base 1, comprende igualmente un circuito de refrigeración por agua 3A. Sobre la base 1 se encuentran además fijados cuatro radiadores de agua 5, montados con bisagras 5A. Cuando están colocados verticalmente, delimitan un espacio paralelepípedo en el cual se colocan
- 45 los elementos sensibles a proteger del calor. Cuando se los bascula horizontalmente, liberan este espacio y

permiten una retirada fácil de los elementos sensibles.

5 **[0027]** El cajón estanco 2 contiene los elementos sensibles a proteger del calor, de los polvos y del humo, es decir el láser y las ópticas en el caso de una cabeza de medición LIBS. Este cajón 2, que ocupa el espacio comprendido entre los cuatro radiadores 5 de la base 1, comprende, en su parte inferior, una protuberancia cilíndrica 6 cerrada por un ojo de buey transparente 6A. Esta se sitúa en el extremo superior refrigerado 3A del tubo 3 de la base 1 y permite así el paso del haz láser hasta el líquido a medir y la recogida de la luz del plasma generado por el indicado haz.

10 **[0028]** El cajón 2 está equipado en su parte superior con un sistema vórtice que genera una corriente de aire refrigerado a partir de una alimentación de aire comprimido (no representada). En la parte inferior del cajón, o en cualquier otro lugar adaptado, se encuentra también una abertura, provista de una válvula de regulación, que permite ajustar la sobrepresión generada en el cajón por el aire comprimido que alimenta el vórtice y la extracción de las calorías generadas por el equipo. Las paredes internas o externas del cajón están opcionalmente tapizadas con un material aislante térmicamente.

15 **[0029]** Por último, la protección contra los polvos y el humo se realiza por insuflación, con la ayuda de un ventilador o un sobrealimentador desplazado, por un caudal de aire o de gas inerte regulable en un tubo lateral 7 conectado en lo alto de la parte cónica del tubo vertical 3 de la base 1. La posición y la inclinación de este tubo 7 están calculados para que el conjunto del tubo vertical 3 sea barrido por el fluido, que limpia igualmente la superficie inferior del ojo de buey 6A del cajón 2.

20 **[0030]** Según una forma de realización ventajosa, el extremo de la parte refractaria 4 del tubo 3 se biselará de forma que la parte más larga quede situada río arriba del flujo de líquido a analizar. Esta configuración permite una circulación más fácil del aire o del gas que arrastran los polvos. Además, el pie biselado aparta de la zona de medición las partículas sobrenadantes y evita así su aprisionado que podría perturbar la medición. Por último, al favorecer la renovación del líquido a analizar en el lugar de la medición, este sistema retrasa igualmente la solidificación eventual del líquido y el taponamiento del tubo.

25 **[0031]** Según otra forma de realización particularmente ventajosa, un obturador refrigerado, y eventualmente accionado a distancia es intercalado cerca del extremo superior del tubo vertical 3. Este dispositivo se cierra entre los periodos de medición y evita así un calentamiento por radiación del cajón estanco 2 durante los periodos de parada entre dos mediciones.

Ventajas de la invención

30 **[0032]** El dispositivo descrito aquí permite así colocar componentes sensibles, tales como el láser, a nivel de la cabeza de medición. Se evitan por consiguiente los problemas de transporte de haz láser, la utilización de fibras especiales (de zafiro por ejemplo) y las dificultades relacionadas con la necesidad de obtener un haz de poco diámetro en la boca de esta fibra.

35 **[0033]** Además, el dispositivo propuesto mantiene los humos y polvos eventuales a distancia de los componentes ópticos y del trayecto que sigue el haz láser. Esto permite por consiguiente las mediciones en un entorno polvoriento sin limitación excesiva del tamaño de la óptica.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Instalación de medición provista de una cabeza de análisis por espectroscopia láser-plasma de tipo LIBS, por *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, destinada para el análisis químico de una bañera llevado a alta temperatura en un entorno polvoriento, y provista de un dispositivo de refrigeración y de protección contra los humos y polvos, que comprende una base de preferencia horizontal (1) que soporta un cajón estanco (2) que contiene un láser y ópticas a proteger, estando la indicada instalación **caracterizada por que** comprende medios de refrigeración que hacen de pantalla a la radiación que emana del bañero y que aseguran la evacuación del calor transmitido por conducción, comprendiendo los indicados medios de refrigeración un circuito de refrigeración por agua (1A) situado en la base de preferencia horizontal (1) y al menos cuatro radiadores de agua (5) que forman un recinto alrededor del cajón estanco (2) y montados de forma pivotante sobre la base (1) por medio de bisagras (5A) y **por que** la base está situada por encima del bañero a analizar.
- 10 2. Instalación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** la base (1) es solidaria del tubo (3), de preferencia vertical, terminado por una porción de un refractario en forma de boquilla (4) apta para sumergirse en el bañero a analizar y que comprende un segundo circuito de refrigeración por agua (3A) situado en una parte superior, de preferencia cilíndrica, de dicho tubo (3).
- 15 3. Instalación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** las bisagras (5A) están configuradas de forma tal que los radiadores de agua (5) se encuentren bien sea posicionados verticalmente o basculados horizontalmente.
4. Instalación según la reivindicación 3, **caracterizada por que** los radiadores (5), cuando se encuentran en posición vertical, delimitan un espacio paralelepípedo en el cual el cajón estanco (2) se encuentra incluido.
- 20 5. Instalación según la reivindicación 2, **caracterizada por que** el cajón estanco (2) comprende en su parte inferior una protuberancia cilíndrica (6) cerrada por un ojo de buey transparente (6A).
6. Instalación según las reivindicaciones 5, **caracterizada por que** la protuberancia cilíndrica (6) se sitúa en la parte superior refrigerada (3A) del tubo (3) solidario de la base (1) que permite así el paso de un haz láser hasta el bañero y la recogida de la luz del plasma generado por el indicado haz en el bañero.
- 25 7. Instalación según la reivindicación 2, **caracterizada por que** comprende medios de protección contra el humo y/o los polvos.
8. Instalación según la reivindicación 7, **caracterizada por que** los indicados medios de protección comprenden un ventilador o un sobrepresurizador desplazado que insufla un caudal de fluido regulable en un tubo lateral (7) conectado en la parte alta del tubo (3) solidario de la base (1).
- 30 9. Instalación según la reivindicación 8, **caracterizada por que** la posición y la inclinación del tubo lateral (7) se calculan para que el conjunto del tubo (3) sea barrido por el fluido, limpiando igualmente la superficie inferior del ojo de buey (6A) del cajón (2).
10. Instalación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el cajón (2) está equipado en su parte superior con un sistema vórtice que genera una corriente de aire refrigerado a partir de una alimentación de aire comprimido.
- 35 11. Instalación según la reivindicación 10, **caracterizada por que** el cajón (2) está equipado en su parte inferior con una abertura provista de una válvula de regulación que permite ajustar una sobrepresión generada en el cajón (2) por el aire comprimido que alimenta el vórtice y la extracción de calor generado por los elementos que se encuentran en el cajón (2).
- 40 12. Instalación según la reivindicación 1, **caracterizada por que** las paredes externas y/o internas del cajón (2) están tapizadas con un material aislante térmicamente.
13. Instalación según la reivindicación 2, **caracterizada por que** la parte refractaria (4) del tubo (3) está biselada de forma que la parte más larga esté situada río arriba del flujo de líquido del bañero a analizar.
14. Instalación según la reivindicación 2, **caracterizada por que** un obturador refrigerado está intercalado cerca del extremo superior del tubo vertical (3).
- 45 15. Instalación según la reivindicación 14, **caracterizada por que** el obturador refrigerado es accionado a distancia.

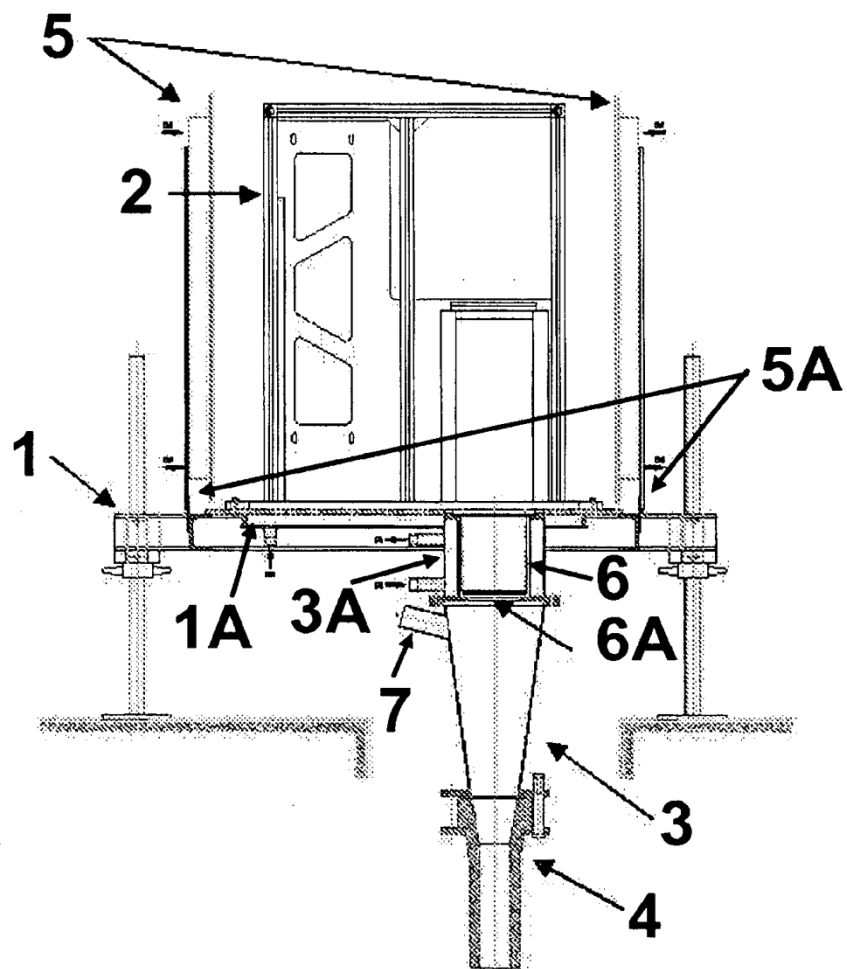


FIG.1