



1 Laser-induced plasma on a limestone
Laser-induzierte Plasmen auf einem Kalkstein

Laser-based online analysis of minerals

*Dr. Cord Fricke-Begemann¹, Dr. Peter Jander¹, Univ.-Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba²,
Dipl.-Ing. Marina Gaastra³*

¹ Fraunhofer Institute for Laser Technology, Aachen/Germany

² Department of Mineral Processing, RWTH Aachen University/Germany

³ Institute for Mining and Metallurgy Machinery, RWTH Aachen University/Germany

Summary: At the Fraunhofer Institute for Laser Technology, a laser method for determination of the composition of minerals was developed that can be used for the fast online analysis of a wide range of raw materials. At a limestone quarry, this method was applied to demonstrate the generation of a deposit model based on online analysis already during drilling. The non-contact multi-element analysis with which a direct sorting criterion can be determined, also facilitates automatic and economic single-particle sorting of rocks and ores. On a demonstration rig, an efficient reduction of the MgO content of limestone production samples could be realized.

Lasergestützte Online-Analyse mineralischer Rohstoffe

Zusammenfassung: Zur Bestimmung der Zusammensetzung mineralischer Rohstoffe wurde am Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ein Laser-Verfahren entwickelt, das zur schnellen Online-Analyse verschiedenster Rohstoffe einsetzbar ist. Damit konnte in einem Kalksteinbruch die Erstellung eines Lagerstättenmodells durch Online-Analyse bereits während der Bohrung demonstriert werden. Die berührungslose Multi-Element-Analyse, mit der ein direktes Sortierkriterium ermittelt werden kann, ermöglicht zudem eine automatische und wirtschaftliche Einzelkorn-Sortierung von Gesteinen und Erzen. Auf einer Demonstrationsanlage konnte eine effiziente Reduzierung des MgO-Gehaltes von Kalkstein-Produktionsproben realisiert werden.

Analyse en ligne assistée par laser des matières premières minérales

Résumé: Pour déterminer la composition des matières premières minérales, il a été développé à l'institut Fraunhofer de technologie laser, une méthode laser d'analyse en ligne rapide des matières premières les plus variées. Ainsi, il a pu être démontré dans une carrière de calcaire la réalisation d'un modèle de gisement par analyse en ligne dès le sondage. L'analyse multiéléments sans contact permettant de déterminer un critère de tri direct, offre en plus la possibilité d'un tri mono-granulaire automatique et économique de roches et de minerais. Une nette réduction de la teneur en MgO des échantillons de calcaire produits a pu être obtenue sur une installation d'essai.

Análisis online de materias minerales con láser

Resumen: El instituto Fraunhofer de tecnología láser ha desarrollado un método para la determinación de la composición de los minerales por láser. Este método se puede aplicar para el análisis rápido online de un rango amplio de materias primas. El método se empleó en una cantera de caliza para demostrar la generación de un modelo del yacimiento basado en análisis online durante la perforación. Los análisis sin contacto de los multi-elementos permiten la determinación de un criterio directo de clasificación. También posibilitan una ordenación automática y económica de partículas individuales de rocas y minerales. En una instalación para demostración se realizó una eficiente reducción del contenido de MgO en muestras para producción de caliza.

1 Introduction

To ensure efficient exploitation of natural raw material deposits and their high-quality processing, many deposits, in particular those which are inhomogeneous with a complex structure require both precise mapping of the deposit as well as sorting of the extracted raw materials. The sorting processes used in the processing of minerals separate the material to be sorted based on a sorting criterion, which only indirectly correlates with the chemical composition of the material. For example, ores are separated according to their density or their surface wettability. For sorting that actually separates the material directly according to the required criterion, e.g. value material or impurity content, a characterization of the material, however, is necessary, for which suitable measuring technologies must be available [1]. For the generation of deposit models, generally the chemical composition of samples from exploratory or blast hole drillings is analysed in the laboratory. On account of the considerable time required for these tests and the financial cost, compromises must be accepted with regard to the accuracy of the deposit model. Dynamic adjustment of the drilling pattern for extraction is not possible.

Laser light is predestined for the online measurement of physical and chemical properties, such as, for example, the geometry of objects or their material composition. Laser measurement methods work fast and over distances of several centimetres to metres. The measured object can be analysed directly in a production line, without the need to remove it or otherwise influence the process flow. The capability of online analysis opens up new possibilities for optimized process control, which cannot be realized with conventional methods.

In cooperative projects with industry partners and funding from Germany's Federal Ministry of Economics and Technology [2], the Fraunhofer-Institute of Laser Technology and the RWTH Aachen University have developed processes that enable laser-based online analysis of minerals. In one project, these methods were applied to plot a deposit model based on the analysis of the drillings. In another project, the technology of laser-based analysis was combined with the technology for single-particle sorting of products. The two process approaches were applied in the first instance for the extraction and processing of limestone and can also be used in many other applications.

2 Material analysis with lasers

For fast element analysis of many materials, laser direct analysis based on emission spectrometry of laser-induced plasmas is suitable [3]. If the beam of a pulsed laser is focussed on a measured object, power densities in the range of GW/cm^2 are reached locally for short time. These are sufficient to vaporize any material, to dissolve the chemical bonds and heat the material to temperatures above $10\,000^\circ\text{C}$. In this state, the material emits light in its specific spectral lines, which is analysed with a spectrometer. Such laser-induced plasmas on limestone are shown in **Figure 1**. The spectrally resolved detection of the emitted line radiation allows the qualitative and quantitative determination of the composition of the object. The purely optical excitation and simultaneous analysis of the spectral lines enable the analysis of metallic and non-conductive material within just a few microseconds. It also enables the analysis of fast-moving objects. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a method for elemental analysis, which is also described as laser plasma spectroscopy or laser-OES. In contrast to other optical

1 Einleitung

Für eine effiziente Nutzung natürlicher Rohstoffvorkommen sowie eine hochwertige Verwertung ist bei vielen, vor allem komplex strukturierten und inhomogenen Lagerstätten sowohl eine genaue Kartierung der Lagerstätte, als auch eine Sortierung des abgebauten Rohstoffs erforderlich. Die in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe eingesetzten Sortierverfahren trennen das zu sortierende Gut mittels eines Sortierkriteriums, das nur indirekt mit der chemischen Zusammensetzung des Materials korreliert. So werden Erze beispielsweise nach ihrer Dichte oder ihrer Oberflächenbenetzbarkeit getrennt. Für eine Sortierung, die tatsächlich direkt nach dem angestrebten Kriterium, wie z.B. Wertstoff- oder Störstoffgehalt trennt, ist jedoch die Charakterisierung des Materials notwendig, wofür wiederum geeignete Messtechnologien zur Verfügung stehen müssen [1]. Für die Erstellung von Lagerstättenmodellen werden in der Regel Proben aus Explorations- oder Sprenglochbohrungen im Labor auf die chemische Zusammensetzung untersucht. Wegen des erheblichen zeitlichen und finanziellen Aufwands dieser Untersuchungen müssen bei der Genauigkeit des Lagerstättenmodells Kompromisse in Kauf genommen werden. Eine dynamische Anpassung des Bohrrasters für den Abbau ist nicht möglich.

Laserlicht ist prädestiniert für die Online-Messung physikalischer und chemischer Größen, wie beispielsweise der Geometrie von Objekten oder deren stofflicher Zusammensetzung. Lasermessverfahren arbeiten schnell und über Abstände von einigen Zentimetern bis Metern. Dabei können die Messobjekte direkt in einer Produktionslinie untersucht werden, ohne diese zu entnehmen oder den Prozessablauf zu beeinflussen. Die Fähigkeit zur Online-Analytik eröffnet hierdurch neue Möglichkeiten zur optimierten Prozessführung, die mit herkömmlichen Methoden nicht zugänglich sind.

Das Fraunhofer-Institut für Lasertechnik und die RWTH Aachen haben in Verbundprojekten mit Industriepartnern und Förderung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie [2] Verfahren entwickelt, die eine laser-gestützte Online-Analytik mineralischer Rohstoffe ermöglichen. In einem Projekt wurden diese Verfahren eingesetzt, um durch Analyse des bei Sprenglochbohrungen entstehenden Bohrmehls ein Lagerstättenmodell aufzunehmen. In einem anderen Projekt wurde die Technologie der lasergestützten Analytik mit einer Technologie zur Einzelkorn-Sortierung der Produkte kombiniert. Beide Verfahrensansätze wurden zunächst für die Kalksteingewinnung und -aufbereitung umgesetzt und sind auf viele andere Anwendungsfelder übertragbar.

2 Materialanalyse mit Lasern

Für die schnelle Elementanalyse vieler Materialien eignet sich die Laser-Direktanalyse basierend auf der Emissionsspektrometrie laser-induzierter Plasmen [3]. Wird der Strahl eines gepulsten Lasers auf ein Messobjekt fokussiert, werden lokal kurzzeitig Leistungsdichten im Bereich von GW/cm^2 erreicht. Diese reichen aus, jedes Material zu verdampfen, die chemischen Verbindungen aufzulösen und das Material bis auf Temperaturen über $10\,000^\circ\text{C}$ aufzuheizen. In diesem Zustand emittiert das Material Licht in seinen spezifischen Spektrallinien, das mit einem Spektrometer analysiert wird. Solche laser-induzierte Plasmen auf Kalkstein sind in **Bild 1** abgebildet. Die spektral aufgelöste Detektion der emittierten Linienstrahlung erlaubt die qualitative und quantitative Bestimmung der Zusammen-



2 Laser module for the dust analysis, ready for operation at the drilling unit
 Lasermodul für die Staubanalyse einsatzbereit am Bohrergerät montiert

measurement processes such as laser-induced fluorescence (LIF) and infrared spectroscopy (IR/NIR), the element content can be determined independent of the chemical compounds or crystalline structures present. With this method, simultaneous measurement of all elements is possible more than 1000 times per second.

The Fraunhofer ILT has already introduced the LIBS method to different industrial applications, especially for process control. The method has also proved effective for fully automatic measurements [4]. It has, for example, already been used for the analysis of metallic raw materials for material recycling [5] and is available thanks to further development for use in mineral processing. To obtain quantitative analysis results, it is necessary to calibrate the process. For this purpose, rock samples were used from which one part was separated and ground. This part was investigated with the established standard method of X-ray fluorescence analysis (XRF). The values for the rock samples measured with the laser were compared with these values and a calibration function was calculated for the element concentrations to be measured.

3 Online analysis during exploration and extraction

The first step in the production of high-quality and constant product grades is the use of starting materials of a high, certified quality. Online analysis during blasting hole drilling allows real-time generation of a deposit model with an impracticable degree of detail so far. This can be used to dynamically adjust the drilling pattern to the needs of the downstream processing steps. Extraction, transport and dumping of accessory rock can be reduced with considerable improvements in efficiency. With precise knowledge of the composition of the blasted material, the material quality required for processing can be adjusted.

At the drilling machine, the cuttings are separated into a coarse and a fine fraction in a cyclone. The dust-like fines with a grain size smaller than 60 µm are fed through a hose into a filter in the machine where the dust is removed on filters.

The compact, autonomously operating laser analysis module contains all components to conduct laser analysis and is adapted to the environmental conditions at the quarry. This module is attached directly to the dust hose. The laser beam is focussed

setzung des Objektes. Die rein optische Anregung und die simultane Erfassung der Spektrallinien ermöglichen die Analyse metallischer und nichtleitender Materialien innerhalb weniger Mikrosekunden. Hierdurch ist auch die Untersuchung schnell bewegter Objekte möglich. Die Laser-Emissionsspektroskopie, im Englischen laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), ist ein Verfahren zur Elementanalyse, das abweichend auch als Laser-Plasmaspektroskopie oder Laser-OES bezeichnet wird. Im Gegensatz zu anderen optischen Messverfahren wie der laser-induzierten Fluoreszenz (LIF) und der Infrarot-Spektroskopie (IR/NIR) können die Elementgehalt unabhängig von den vorliegenden chemischen Verbindungen oder kristallinen Strukturen bestimmt werden. Dabei ist eine gleichzeitige Messung alle Elemente mehr als 1000mal pro Sekunde möglich.

Dieses sogenannte LIBS-Verfahren wurde durch das Fraunhofer ILT bereits in unterschiedlichen industriellen Anwendungen vor allem zur Prozesskontrolle eingeführt und hat sich auch für vollautomatische Messaufgaben bewährt [4]. Unter anderem wurde es bereits für die Analyse metallischer Rohstoffe für das wertstoffliche Recycling realisiert [5] und steht durch die Weiterentwicklung nun für den Einsatz in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe zur Verfügung. Zur Gewinnung quantitativer Analyseergebnisse ist eine Kalibrierung des Verfahrens notwendig. Hierzu wurden Gesteinsproben verwendet, von denen ein Teil abgetrennt und gemahlen wurde. Dieser Teil wurde mit dem etablierten Standard-Verfahren der Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA) untersucht. Die an den Gesteinsproben gewonnenen Laser-Messwerte wurden mit diesen Werten abgeglichen und eine Kalibrierfunktion für die zu messenden Element-Konzentrationen berechnet.

3 Online-Analyse bei der Erkundung und Gewinnung

Der erste Schritt bei der Herstellung hochwertiger und konstanter Produktqualitäten ist die Verwendung hoher und geprüfter Qualitäten der Ausgangsmaterialien. Die Online-Analyse bei der Sprenglochbohrung ermöglicht die Echtzeit-Erfassung eines Lagerstättenmodells mit einem bisher nicht praktikablen Detailierungsgrad. Damit kann das Bohrraster dynamisch auf die Erfordernisse der nachgeschalteten Verarbeitungsschritte angepasst werden. Abbau, Transport und Deponierung von Nebengestein können mit erheblichen Effizienzgewinnen reduziert werden. Durch genaue Kenntnis der Zusammensetzung des gesprengten Haufwerks kann gezielt die für die Verarbeitung gewünschte Materialqualität eingestellt werden.

Am Bohrergerät wird das Bohrklein standardmäßig durch einen Zyklon in eine Grob- und eine Feinfraktion getrennt. Die staubförmige Feinfraktion mit Korngröße kleiner 60 µm wird durch einen Schlauch in eine Filtereinheit im Maschinenkörper geführt, wo der Staub auf Filtern abgeschieden wird.

Das kompakte, autonom arbeitende Laseranalysemodul enthält alle Komponenten zur Durchführung einer Laser-Analyse und ist für die Umweltbedingungen im Steinbruch angepasst. Dieses Modul wird direkt an den Staubschlauch angesetzt. Der Laserstrahl wird durch ein Loch von 2 cm Durchmesser in der Schlauchwand direkt in den Staubstrom fokussiert. Eine Freihaltevorrichtung, die zum Patent angemeldet wurde, sorgt dafür, dass die optischen Elemente dauerhaft frei von Staub bleiben. Ein Prototyp des Moduls für Vor-Ort-Versuche im Steinbruch ist in **Bild 2** in messbereitem Zustand an einem Bohrergerät gezeigt. Die Analyseergebnisse können mit Daten des Bohrergeräts

through a hole with a diameter of 2 cm in the wall of the hose directly into the stream of dust. A patent-pending device ensures that the optical elements are kept permanently free of dust. A prototype of the module for on-site tests at the quarry is shown ready for measurement at a drilling machine in **Figure 2**. The analysis results can be combined with data from the drilling machine, for example the drilling depth and position, to generate a deposit model.

4 Online analysis and raw materials sorting

Sorting is often necessary to obtain saleable products or to produce higher grade products from the minerals extracted from a deposit. The aim of this sorting is, for example, to concentrate the value content in the product, to reduce the mass flow for downstream processes or to comply with a limit for a product impurity.

A consistent product within the given specifications is to be produced, while the loss in value material minimized. To meet these requirements as effectively as possible, the concept of single particle sorting with full laser analysis of all single particles was pursued.

The material to be sorted with a particle size of 50–150 mm (**Fig. 3**) is first separated into single particles and then fed onto a belt conveyor with a belt speed of 3 m/s. As shown in **Figure 4**, the single particles on the belt are identified optically and their position and geometry are determined. Then the laser beam is specifically directed at the single particles for analysis. The results of the analysis are evaluated in fractions of a second and a sorting decision is made for every single particle. Based on the analysis and position information, the compressed air jets in the discharge unit are actuated and controlled in such a way that the individual particles can be separated and discharged in two or more fractions. Thanks to the fast direct analysis, the dif-



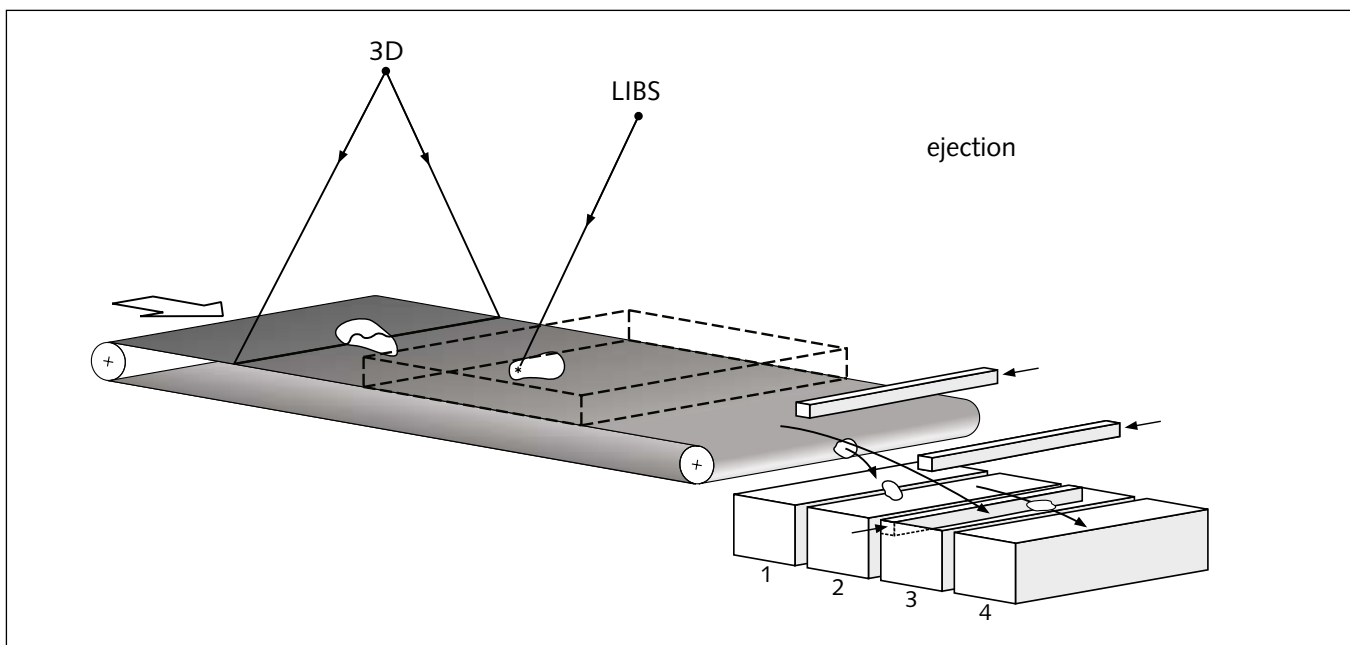
3 Singled limestone particles on a belt conveyor [RWTH-AMR]
Vereinzelte Kalksteine auf einem Transportband

wie beispielsweise der Bohrtiefe und der Position kombiniert werden, um ein Lagerstättenmodell zu erstellen.

4 Online-Analyse und Rohstoff-Sortierung

Oftmals ist für die Erzielung vermarktbarer oder die Erzeugung hochwertigerer Produkte aus den mineralischen Rohstoffen einer Lagerstätte eine Sortierung erforderlich. Diese Sortierung soll beispielsweise den Wertstoffgehalt im Produkt anreichern, den Massenstrom für nachgeschaltete Prozesse reduzieren oder für den Gehalt eines Störstoffs im Produkt einen Grenzwert einhalten.

Hierbei soll ein gleichmäßiges Produkt innerhalb vorgegebener Spezifikationen erzeugt werden, wobei der Wertstoffverlust möglichst gering zu halten ist. Um diese Anforderungen möglichst effektiv zu erfüllen wurde der Ansatz einer Einzelkorn-



4 Schematic diagram of the laser sorting system. Rock particles move on a belt conveyor with speeds of up to 3 m/s from left to right. A 3D camera measures position and shape of the particles and beam of the laser analysis module (LIBS) determines the material composition. Depending on the measured results, the particles are discharged by means of compressed air jets in various fractions 1–4.

Schema der Laser-Sortieranlage. Gesteinsstücke bewegen sich auf einem Förderband mit Geschwindigkeiten von bis zu 3 m/s von links nach rechts. Eine 3D-Kamera misst Lage und Form der Teile und der Strahl des Laser-Analysemoduls (LIBS) bestimmt die Rohstoffzusammensetzung. In Abhängigkeit vom Messergebnis werden die Teile über Pressluftdüsen in verschiedene Fraktionen 1–4 ausgeschleust.

ferent stages in the sorting process can be arranged practically seamlessly downstream of each other. The conveying distance from 3D identification to the end of the belt is less than 2 m. To ensure that the individual particles still remain on the belt, a sufficient stabilization zone must also be provided upstream of the sorting unit.

Figure 5 shows the laser analysis unit for single-particle sorting. The laser module is installed above the belt conveyor. Laser, spectrometer and control module are rugged, designed to be suitable for use in industry and for use under surface mine/quarry conditions. With a measurement rate of 15 Hz, for the particle size range from 50–150 mm, throughput rates of up to 100 t/h can be achieved. Further developments of the components used are intended to permit 100 individual measurements per second so that even with a smaller particle size or irregular loading, economic throughput rates can be achieved.

5 Results

To demonstrate the feasibility of online analysis of drillings directly at the drilling machine, an on-site test was conducted over several days in a limestone quarry. A total of 18 boreholes, each with a depth of 24 m, were drilled with simultaneous dust analysis. With the analysis, the Mg, Al, Si and Fe contents were determined.

For this on-site test, the analysis module was attached to a drilling machine, which was equipped with a device for representative sampling. After each 2 m of drilling depth, a sample was taken. Each sample was divided with a sample splitter to conduct XRF analyses in two different laboratories and thus validate the results of the laser analysis.

Figure 6 shows by way of example the comparison between the laser analysis results and the results of the two XRF laboratories for the elements aluminium and iron for a single drillhole. The concentrations determined with the laser lie close to the values returned from the two XRF laboratories. This shows that the laser analysis is not inferior to XRF analysis in accuracy and correctness.

The possibility of fast generation of a detailed deposit model with the help of laser analysis was shown by drilling 12 holes in a 2-m borehole grid. **Figure 7** shows as an example the results for Al and Si. The spatial resolution of the model is 2 m. Apart from the cover layer, three layers can be identified. In the depth range 6–13 m there is a layer with lower content (< 0.2 %) of Al and Si. From 16 m to 20 m depth, the Al content is around 0.75 %, the Si content 1.5 %. Below this, the contents increased substantially up to 1.5 % for Al and 3 % for Si. So laser analysis can be used for the online development of a precise model during blast-hole boring.

The use of laser direct analysis for sorting minerals was initially tested for an application in limestone processing. Of importance here is the magnesium content, so as to differentiate pure limestone from dolomitic rock. In the analysis of production samples, a MgO content in the range from 0 to over 20 % was covered. A value of 5 % MgO can be taken as a typical maximum value for the usability of the aggregate for cement and steel production. The work presented here is therefore limited to the magnesium content. As in the above examples, in addition other clay minerals and extraneous rocks can also be determined.



5 Laser unit for single particle analysis on belt conveyors; left: Control cabinet, centre/top: Laser module, centre/bottom: Belt conveyor with sorting material and laser-induced plasmas (long-term exposition), right: Spectrometer module

Lasersensor für die Einzelkornanalyse auf Förderbändern; links: Schaltschrank, Mitte/oben: Lasermodul, Mitte/unten: Förderband mit Sortiergut und laser-induzierten Plasmen (Langzeitbelichtung), rechts: Spektrometermodul

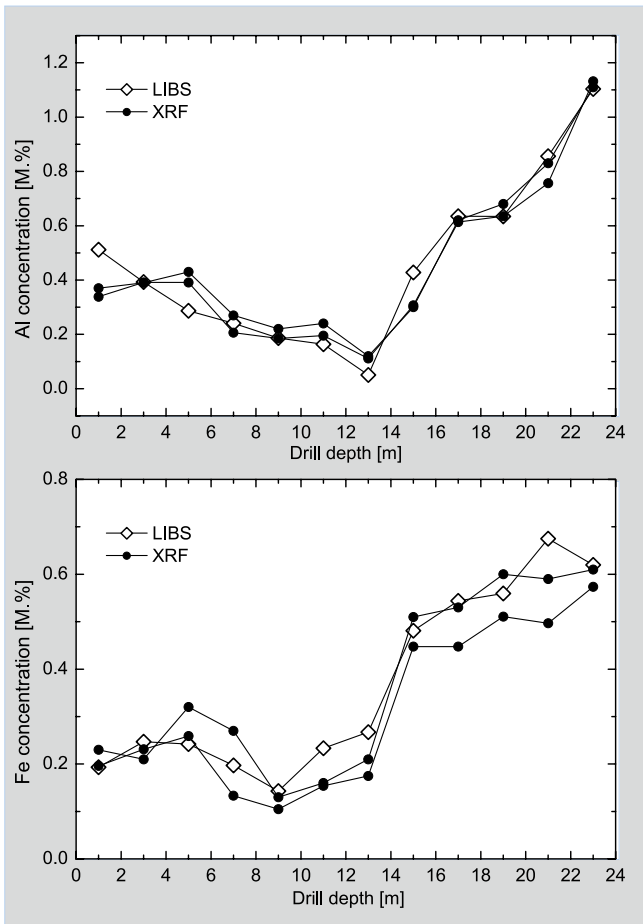
Sortierung mit vollständiger Laser-Analyse aller Einzelkörner verfolgt.

Das zu sortierende Gut mit einer Korngröße von 50 bis 150 mm (**Bild 3**) wird zunächst vereinzelt und dann auf ein Transportband mit einer Bandgeschwindigkeit von 3 m/s aufgegeben. Wie in **Bild 4** dargestellt, werden die Einzelkörner auf dem Band optisch identifiziert und ihre Lage und Geometrie bestimmt. Anschließend wird der Laser-Strahl zur Analyse gezielt auf die Einzelkörner gelenkt. Die Analyseergebnisse werden in Sekundenbruchteilen ausgewertet und eine Sortierentscheidung für jedes Einzelkorn getroffen. Anhand der Analyse- und Positions-Informationen werden die Druckluft-Düsen in der Austrageinheit so angesteuert, dass die Einzelkörner gezielt in zwei oder mehr Fraktionen getrennt ausgeschleust werden können. Durch die schnelle Direktanalyse können die einzelnen Stufen des Sortierverfahrens praktisch abstandslos hintereinander angeordnet werden. Die Transportstrecke von der 3D-Erkennung bis zum Bandende beträgt weniger als 2 m. Damit die Einzelkörner auf dem Band ruhen, muss vor der Sortiereinheit zusätzlich eine ausreichende Beruhigungsstrecke vorhanden sein.

Bild 5 zeigt die Laser-Analyseeinheit für die Einzelkorn-Sortierung. Das Lasermodul ist über dem Transportband installiert. Laser, Spektrometer und Steuermodul sind robust, industrietauglich und für den Einsatz unter Tagebaubedingungen ausgelegt. Mit einer Messrate von 15 Hz sind im Korngrößenbereich 50–150 mm Massendurchsätze von bis zu 100 t/h zu erreichen. Weiterentwicklungen der verwendeten Komponenten sollen zukünftig 100 Einzelmessungen pro Sekunde ermöglichen, so dass auch bei geringerer Korngröße oder ungleichmäßiger Beladung wirtschaftliche Massendurchsätze erreicht werden können.

5 Ergebnisse

Um die Machbarkeit einer Online-Analyse von Bohrmehl direkt am Bohrgerät zu demonstrieren, wurde ein mehrtägiger Vor-Ort-Versuch in einem Kalksteinbruch durchgeführt. Insgesamt wurden 18 Bohrlöcher mit einer Tiefe von je 24 m mit simultaner Staubanalyse gebohrt. Durch die Analyse wurden die Gehalte an Mg, Al, Si, und Fe bestimmt.

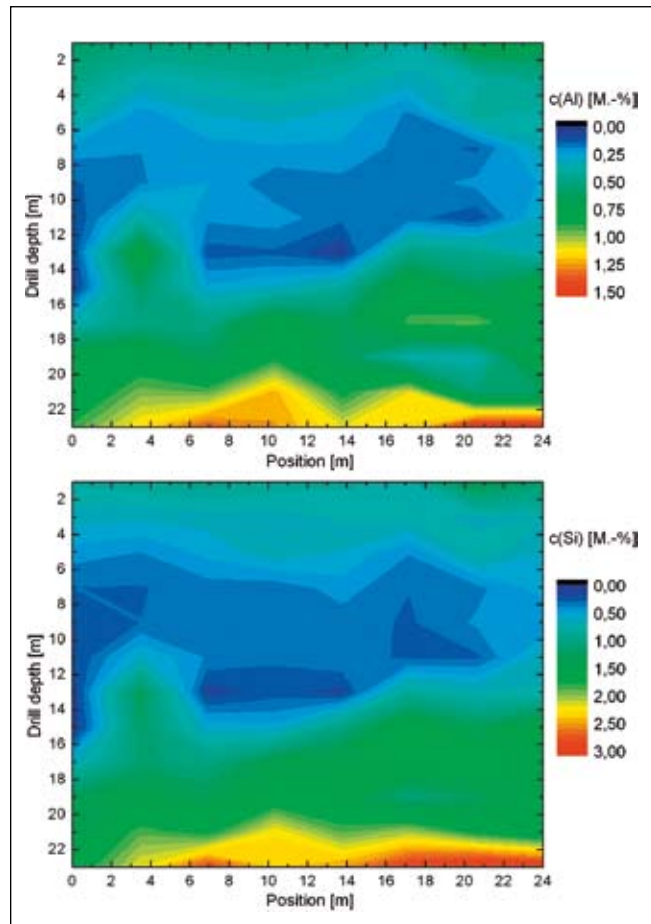


6 Comparison of laser analysis with XRF, for Al (top), for Fe (bottom)
Vergleich der Laseranalyse mit RFA für Al (oben) und Fe (unten)

For fundamental studies, production samples from several limestone quarries in three different countries were available. A measurement and evaluation method could be developed that can determine the MgO content irrespective of the deposit and differences in the surface properties.

Laser direct analysis provides a local analysis of the sample surface. As in all measurement methods with a low penetration depth into the material (e. g., XRF, LIF, NIR, LIBS), dust sticking to the particle surface can interfere with the analysis. The high-energy laser beam used in this case results in local material removal. This can be used to selectively clean the sample surface prior to analysis. An approach was developed that allows such local cleaning even of moving objects at a belt speed of 3 m/s. With this patented approach, the precision of the laser direct analysis could be improved so that no noticeable disturbances caused by surface dust remained.

The measurement process was calibrated as described above with production samples whose MgO content had been determined with X-ray fluorescence analysis. **Figure 8** shows a calibration curve obtained from static samples. Measurements were taken at 10 measurement points distributed over the surface of the samples, from which the sample for XRF was also taken. The LIBS measurements can be linearly calibrated to the XRF with a correlation coefficient R^2 of 0.99, which corresponds to a process standard deviation of 0.74 % MgO. The high standard deviation of the individual measurements (error bars in

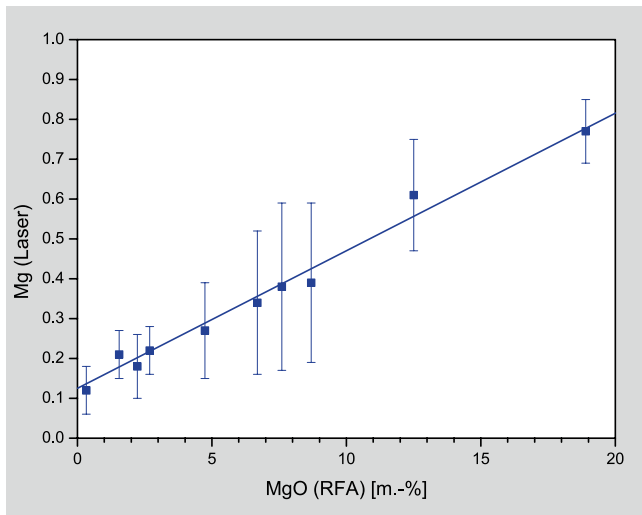


7 Deposit model for Al (top) and Si (bottom) from laser analysis
Lagerstättenmodell aus Laseranalyse für Al (oben) und Si (unten)

Für diesen Vor-Ort-Versuch wurde das Analysemodul an einem Bohrergerät montiert, das mit einer Einrichtung für die repräsentative Probenahme ausgerüstet war. Nach jeweils 2 m Bohrtiefe wurde eine Probe entnommen. Jede Probe wurde mit einem Riffelteiler geteilt, um in zwei verschiedenen Labors RFA-Analysen durchzuführen und so die Ergebnisse der Laser-Analyse validieren zu können.

Bild 6 zeigt beispielhaft den Vergleich zwischen den Laseranalyseergebnissen und den Resultaten der beiden RFA-Labors für die Elemente Aluminium und Eisen und für ein einzelnes Bohrloch. Die mit dem Laser ermittelten Konzentrationen liegen nahe bei den Werten der beiden RFA-Labors. Das zeigt, dass die Laseranalyse in Genauigkeit und Richtigkeit der RFA-Analyse nicht nachsteht.

Die Möglichkeit, mit der Laseranalyse schnell ein detailliertes Lagerstättenmodell zu erstellen, wurde gezeigt, indem 12 Löcher in einem 2 m Bohrraster gebohrt wurden. **Bild 7** zeigt, wiederum beispielhaft, die Ergebnisse für Al und Si. Die räumliche Auflösung des Modells liegt bei 2 m. Abgesehen von der Deckschicht, werden drei Schichten erkennbar. Im Bereich 6–13 m Tiefe befindet sich eine Schicht mit geringem Gehalt (< 0,2 %) von Al und Si. Von 16 m bis 20 m Tiefe ist der Al-Gehalt etwa 0,75 %, der Si-Gehalt 1,5 %. Darunter steigen die Gehalte stark an, bis auf 1,5 % für Al und 3 % für Si. So kann mit der Laseranalyse beim Sprenglochbohren online ein genaues Modell entwickelt werden.



8 Calibration of the laser reading for Mg with XRF reference analyses
Kalibrierung des Lasermesswerte für Mg mit RFA-Referenzanalysen

Fig. 8) can be attributed to the inhomogeneity of the samples. For measurements on moving specimens, the process standard deviation rises to around 1.3 % MgO, since here measurements are taken at other automatically selected points of the specimens, which do not represent the same spatial averaging as the XRF analyses. The scattering of the individual measured values is not critical for the characterization of the composition of a material stream, where based on temporal averaging, a conclusion can be made with regard to the mean content. How far localized laser direct analysis is sufficiently representative for effective single particle sorting can only be established in sorting tests under realistic conditions.

For this purpose, a demonstration rig was set up according to the concept described above, which enables the sorting of production batches in the testing centre. Without further pretreatment, a batch of 435 kg of unknown composition from an Austrian limestone quarry (Fig. 9) was separated into two fractions on the basis of their MgO content; these can be classified as limestone and dolomite. As a threshold value for the classification, in the following example, a MgO content of 10 % was chosen. The sorted fractions were then comminuted as a whole and homogenized so that based on a representative specimen the average composition of the fraction could be determined with XRF. Figure 10 shows the frequency of the measured MgO content of the single particles based on a single LIBS measurement. Most rocks have around 2 % MgO. The distribution soon drops to higher contents, extending to around 20 % MgO. Classification according to the defined limit leads to a classification of 79 % (weight) as limestone and 13 % as dolomite (Fig. 11). A content of 8 % could not be classified, mainly because the stabilization zone was too short, so that the particles did not lie still on the belt conveyor. The XRF measurements resulted in a MgO content of 3.6 % for the limestone and 10.5 % for dolomite compared to 4.5 % for the entire batch. If the unclassified content is included in the limestone fraction instead of the return flow, the MgO content does not change significantly. The averaged analysis results of a test of 1000 single particles show that the laser measurements deviate by less than 0.3 % from the XRF analysis.

Summing up, it can be said that with production-oriented conditions (3 m/s belt speed, untreated production samples), ef-



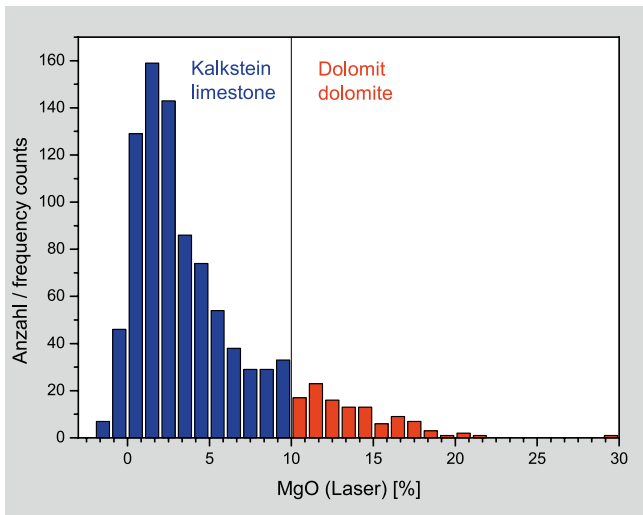
9 Limestone quarry in Austria
Kalksteinbruch in Österreich

Der Einsatz der Laser-Direktanalyse zur Sortierung mineralischer Rohstoffe wurde zunächst für einen Anwendungsfall der Kalksteinaufbereitung untersucht. Hierbei ist der Magnesiumgehalt von Bedeutung, um reinen Kalkstein von dolomitischem Gestein zu unterscheiden. In den Untersuchungen an Produktionsproben wurde ein MgO-Gehalt im Bereich von 0 bis über 20 % abgedeckt. Als typischer Höchstwert für die Nutzbarkeit des Gesteins für die Zement- und Stahlerzeugung kann ein Wert von 5 % MgO angenommen werden. Die hier vorgestellten Arbeiten beschränken sich daher auf den Magnesiumgehalt. Wie in den obigen Beispielen können darüber hinaus auch hier andere Tonminerale und Fremdgesteine bestimmt werden.

Für grundlegende Untersuchungen standen Produktionsproben aus mehreren Kalksteinbrüchen in drei verschiedenen Ländern zur Verfügung. Es konnte ein Mess- und Auswerteverfahren entwickelt werden, das den MgO-Gehalt unabhängig von der Lagerstätte und Unterschieden in der Oberflächenbeschaffenheit bestimmen kann.

Die Laser-Direktanalyse ist eine lokale Analyse der Probenoberfläche. Wie bei allen Messverfahren mit einer geringen Eindringtiefe ins Material (RFA, LIF, NIR, LIBS), kann die Analyse durch anhaftenden Staub auf der Oberfläche gestört werden. Der in diesem Fall verwendete hochenergetische Laserstrahl erzeugt einen lokalen Materialabtrag. Dieser kann genutzt werden, um die Probenoberfläche vor der Analyse zunächst gezielt zu reinigen. Es wurde ein Ansatz entwickelt, der eine solche lokale Reinigung auch an bewegten Objekten bei Bandgeschwindigkeit von 3 m/s gestattet. Mit diesem patentierten Ansatz konnte die Präzision der Laser-Direktanalyse soweit gesteigert werden, dass keine merklichen Störungen durch anhaftenden Staub auf der Oberfläche mehr beobachtet werden.

Das Messverfahren wurde wie oben beschrieben mit Produktionsproben kalibriert, deren MgO-Gehalt mit RFA bestimmt wurde. Bild 8 zeigt eine Kalibriergerade, die an ruhenden Proben gewonnen wurde. Hierbei wurde an 10 Messstellen gemessen, die über die Probenfläche verteilt waren, von der auch die Probe für die RFA genommen wurde. Die LIBS-Messungen können auf die RFA mit einem Korrelationskoeffizient R^2 von



10 Distribution of the measured Mg concentrations and threshold value for the grouping
Verteilung der gemessenen Mg-Konzentrationen und Schwellwert für die Gruppierung

fective single particle sorting based on laser direct analysis was achieved. With a discharge of only a good eighth of the material, the MgO content of the useful rock could be lowered significantly by one fifth from 4.5 % to 3.6 %.

6 Potential applications and conclusions

With laser direct analysis, the material composition of the extracted raw material is determined online in real time. This facilitates a large number of applications in raw materials extraction and processing, of which two applications for the limestone industry are presented as examples. For processing, in combination with processes for singling, detection and discharge of particles, an efficiently operating sorting system was realized. In raw materials processing, online analysis, however, can be used in different configurations. **Figure 12** shows the different approaches. Besides the previously described single particle sorting, both straight characterization of the material stream, where based well as grouping of the stream on the basis of temporally averaged analysis results are possible.

In single particle sorting, laser analysis can also be used, in addition to a sorting decision for individual particles, for monitoring the average composition of the fractions obtained. Thanks to a continuous automatic determination of the decisions criteria for the sorting, a raw material stream with a constant composition and high yield can be obtained. Thanks to the production of particularly high-grade products and a low loss of value material, a significant value increase in mineral processing and therefore economic use of the system is possible after only a short time of use. As the measurement method does not entail any intervention in the process flow and does not use any ionizing radiation, it can be easily integrated in existing plants.

With the help of the new sorting method, problems can be resolved for which there has so far been no efficiently functioning process. As a result, previously unexploited deposits, but also previously unworkable parts of deposits already being mined or quarried can be considered for exploitation.

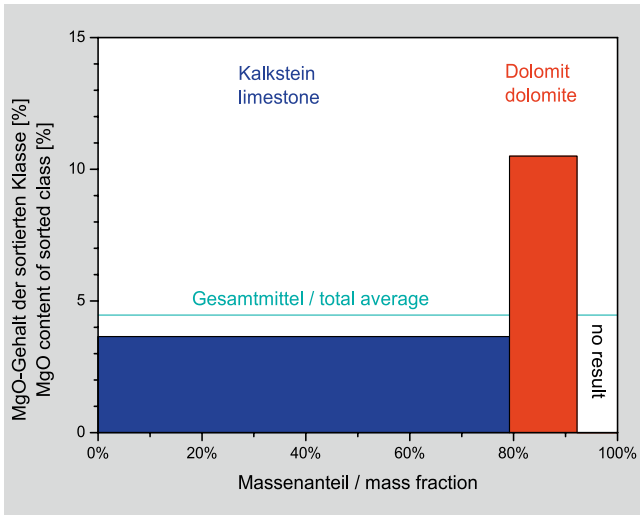
0.99 linear kalibriert werden, was einer Verfahrensstandardabweichung von 0.74 % MgO entspricht. Die hohe Standardabweichung der Einzelmessung (Fehlerbalken in Bild 8) ist auf die Inhomogenität der Proben zurückzuführen. Bei Messungen an bewegten Proben steigt die Verfahrensstandardabweichung auf etwa 1.3 % MgO, da hier an anderen, automatisch ausgewählten Stellen der Proben gemessen wird, die nicht die gleiche räumliche Mittelung repräsentieren wie die RFA-Analysen. Die Streuung der einzelnen Messwerte ist für die Charakterisierung der Zusammensetzung eines Stoffstroms unkritisch, da hier durch eine zeitliche Mittelung eine Aussage über den mittleren Gehalt getroffen werden kann. Inwieweit die lokalisierte Laser-Direktanalyse auch für eine effektive Einzelkorn-Sortierung ausreichend repräsentativ ist, kann nur in Sortierversuchen unter realitätsnahen Bedingungen untersucht werden.

Hierzu wurde eine Demonstrationsanlage nach dem oben beschriebenen Konzept aufgebaut, die die Sortierung von Produktionschargen im Technikum ermöglicht. Eine Charge von 435 kg aus einem österreichischen Kalksteinbruch (**Bild 9**) wurde ohne weitere Vorbehandlung anhand des MgO-Gehaltes in zwei Fraktionen getrennt, die als Kalkstein und Dolomit eingestuft wurden. Als Schwellwert für die Klassifizierung wurde im folgenden Beispiel ein MgO-Gehalt von 10 % gewählt. Die sortierten Fraktionen wurden anschließend im Ganzen zerkleinert und homogenisiert, so dass anhand einer repräsentativen Probe mit RFA die mittlere Zusammensetzung der Fraktion bestimmt werden konnte. **Bild 10** zeigt die Häufigkeit der gemessenen MgO-Gehalte der Einzelkörner anhand einer einzigen LIBS-Messung. Die meisten Steine weisen etwa 2 % MgO auf. Die Verteilung fällt zu höheren Gehalten schnell ab und erstreckt sich bis zu etwa 20 % MgO. Die Klassifizierung entsprechend der voreingestellten Schwelle führt zu einer Einordnung von 79 % (Gewicht) als Kalkstein und 13 % als Dolomit (**Bild 11**). Ein Anteil von 8 % konnte nicht klassifiziert werden, vorwiegend aufgrund einer zu kurzen Beruhigungsstrecke, so dass die Körner auf dem Transportband noch nicht ruhig lagen. Die RFA Messungen ergaben einen MgO-Gehalt von 3.6 % für die Kalkstein-Klasse und 10.5 % für Dolomit, gegenüber 4.5 % für die gesamte Charge. Wird der unklassifizierte Anteil statt in einen Rücklauf in die Kalkstein-Fraktion einbezogen, ändert sich der MgO-Gehalt nicht signifikant. Die gemittelten Analyseergebnisse der Laser-Messungen weichen bei einer Untersuchung von 1000 Einzelkörnern um weniger als 0.3 % von der Analyse nach dem RFA-Verfahren ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass unter produktionsnahen Bedingungen (3 m/s Bandgeschwindigkeit, unbehandelte Produktionsproben) eine effektive Einzelkorn-Sortierung basierend auf der Laser-Direktanalyse erreicht wurde. Durch einen Austrag von nur gut einem Achtel des Materials konnte der MgO-Gehalt des Nutzgesteins signifikant von 4.5 % auf 3.6 % gesenkt werden.

6 Anwendungsmöglichkeiten und Schlussfolgerungen

Mit der Laser-Direktanalyse wird online unmittelbar die stoffliche Zusammensetzung des abgebauten Rohstoffs gemessen. Dies ermöglicht eine Vielzahl von Anwendungen in der Rohstoffgewinnung und -verarbeitung, von denen zwei Anwendungen für die Kalkindustrie beispielhaft vorgestellt wurden. Für die Aufbereitung wurde im Verbund mit Verfahren für Vereinzelung, Erkennung und Austrag eine effektiv arbeitende Sortieranlage realisiert. In der Rohstoff-Aufbereitung lässt sich



11 Mean magnesium content of the sorted fractions for limestone and dolomite
Mittlere Magnesium-Gehalte der sortierten Fraktionen für Kalkstein und Dolomit

By an adaption of the spectroscopic measurement method, laser direct analysis can be adapted to meet different requirements. Thanks to this flexibility of the process, it is not only suitable for limestone processing, but also for processing a wide range of other ores and industrial minerals. As this process is a dry processing method, it is also suitable for use in areas in which water is not or is insufficiently available as a process medium. Accordingly, sorting applications can be realized in (semi-)arid regions as well as regions with permafrost soil [6].

Besides mineral processing, the direct material extraction process represents a wide range of application for the analysis

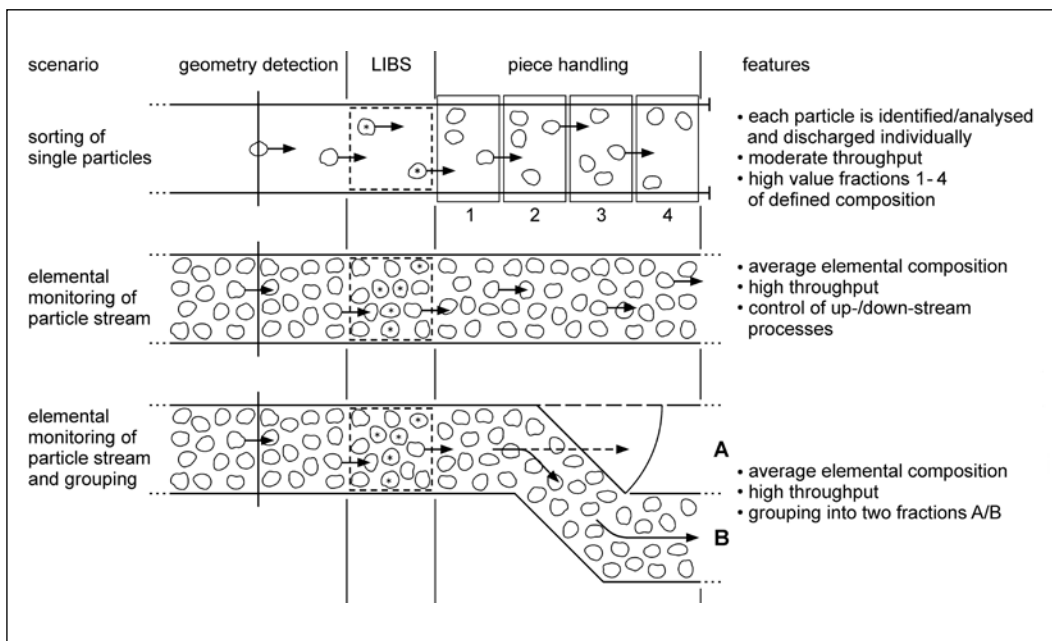
die Online-Analytik jedoch in unterschiedlichen Konfigurationen einsetzen. **Bild 12** zeigt die unterschiedlichen Ansätze. Neben der zuvor dargestellten Einzelkorn-Sortierung ist eine reine Charakterisierung des Stoffstroms ebenso möglich wie eine Gruppierung des Stroms anhand zeitlicher gemittelter Analyseergebnisse.

Auch bei der Einzelkorn-Sortierung kann die Laser-Analyse, zusätzlich zur Sortierentscheidung für Einzelkörner, zur Überwachung der mittleren Zusammensetzung der gewonnenen Fraktionen genutzt werden kann. Durch eine fortlaufende automatische Bestimmung der Entscheidungskriterien für die Sortierung kann hierdurch ein Rohstoff-Strom mit konstanter Zusammensetzung und hoher Ausbeute gewonnen werden.

Durch die Erzeugung besonders hochwertiger Produkte und einen geringen Wertstoffverlust ist eine signifikante Wertsteigerung in der Aufbereitung und damit ein wirtschaftlicher Einsatz des Systems schon nach kurzer Nutzungsdauer möglich. Da das Messverfahren keinen Eingriff in den Prozessablauf darstellt und keine ionisierende Strahlung verwendet, ist es leicht in bestehende Anlagen zu integrieren.

Mit Hilfe des neuen Sortierverfahrens können auch Problemstellungen gelöst werden, für die es bislang keine funktionierenden Verfahren gab. Dadurch können bislang ungenutzte Lagerstätten, aber auch bisher nicht nutzbare Teile bereits im Abbau befindlicher Lagerstätten für eine Verwertung in Frage kommen.

Durch eine Adaption des spektroskopischen Messverfahrens kann die Laser-Direktanalyse an verschiedene Anforderungen angepasst werden. Durch diese Flexibilität des Verfahrens eignet es sich nicht nur für die Kalksteinaufbereitung, sondern auch für die Aufbereitung verschiedenster anderer Erze und Industriemineralien. Da es sich bei diesem Verfahren um ein trockenes Aufbereitungsverfahren handelt, eignet es sich zudem auch für den Einsatz in Gebieten, in denen Wasser als Prozessmedium nicht oder nur unzureichend zur Verfügung steht. Somit können auch Sortieraufgaben in (semi-)ariden Regionen sowie Regionen mit Permafrostboden bewältigt werden [6].



12 Application scenarios for laser direct analysis. The measured objects run from left to right on a belt conveyor. Top: single-grain sorting, Middle: characterization of material streams, Bottom: characterization of material streams and grouping

Anwendungsszenarien für die Laser-Direktanalyse. Die Messobjekte laufen von links nach rechts auf einem Förderband. Oben: Einzelkornsortierung, Mitte: Charakterisierung von Stoffströmen, Unten: Charakterisierung von Stoffströmen und Gruppierung

Neben dem Bereich der mineralischen Aufbereitung bietet auch der direkte Materialgewinnungsprozess aufgrund der Vielseitigkeit der verwendeten Analyse-methode ein breites Anwendungsfeld. Nicht nur der hier vorgestellte Einsatz an Sprenglochbohr-

anwendungen, sondern auch die Gewinnung von Metallen aus Erzen und Mineralen, die in ariden oder permafrostigen Regionen vorkommen, sind mögliche Einsatzgebiete. Die Laser-Direktanalyse ermöglicht es, die Zusammensetzung von Mineralen in Echtzeit zu messen und so die Sortierung und Aufbereitung zu optimieren. Dies ist besonders in ariden oder permafrostigen Regionen von Vorteil, da hier keine Wasserzufuhr für den Prozess erforderlich ist. Die Laser-Direktanalyse ist eine schnelle und präzise Methode zur Analyse von Mineralen und kann in verschiedenen Konfigurationen eingesetzt werden. Sie ermöglicht die Sortierung von Mineralen basierend auf ihrer Zusammensetzung und die Gewinnung von Metallen aus Erzen und Mineralen. Dies ist ein wichtiger Schritt in der Mineralgewinnung und kann die Effizienz und Nachhaltigkeit des Prozesses verbessern.

method on account of its extreme versatility. Not only its use with blast hole boring machines in limestone described here is one potential application, models for the integration of LIBS systems in disk shearers in coal mining have already been more closely investigated. Here analysis can contribute to the differentiation between coal and accessory rock.

The range of application of the system will in future be extended to other segments with similarly rough environmental conditions. The integration of the measurement system in mining equipment such as the Surface Miner permits real-time analysis of the useful mineral content during extraction and facilitates the combination of high product quality and optimized deposit utilization. Laboratory tests for determination of other mineral raw materials, including copper ore, iron ore, bauxite and potassium salts, have already been successfully carried out. The multi-element analysis of the laser process ensures that the analysis module can be adapted to other minerals by changing the evaluation algorithms.

geräten im Kalkstein ist hier eine Anwendungsmöglichkeit, auch Ansätze zur Integration von LIBS-Systemen in Walzenschrämladern in der Steinkohlegewinnung wurden bereits näher verfolgt. Die Analyse kann hierbei zu einer Unterscheidung von Kohle und Nebengestein beitragen.

Der Einsatzbereich des Systems wird zukünftig auf weitere Gebiete mit ähnlich rauen Umgebungsbedingungen erweitert werden. Die Integration des Messsystems in Gewinnungsgeräte wie Surface Miner ermöglicht eine Echtzeitanalyse des Nutzmineralgehalts während des Abbaus und erlaubt so, hohe Produktqualität und eine optimierte Lagerstättennutzung zu verbinden. Laborversuche zur Bestimmung weiterer mineralischer Rohstoffe, unter anderem Kupfererz, Eisenerz, Bauxit und Kalisalze, wurden bereits erfolgreich realisiert. Die Multi-Element-Analysefähigkeit des Laserverfahrens stellt sicher, dass das Analysemodul durch Änderung der Auswertalgorithmen an weitere mineralische Rohstoffe angepasst werden kann.