

Latest Developments in LIBS for Distinction of Coal and Waste Rock in Explosive Areas

The Institute for Mineral Resources Machine Technology (IMR) at the RWTH Aachen University, Aachen/Germany has been working on options to enable boundary layer detection as well as horizon control for underground coal operations for more than a decade. One of these tested options is laser-induced breakdown

spectroscopy (LIBS). After a short introduction into the technology of LIBS, this article describes the challenges to enable LIBS in underground coal operations. Furthermore, an overview of the latest results in examining dust-water suspensions will be given.

Neueste Entwicklungen in LIBS zur Unterscheidung von Kohle und Nebengestein in explosionsfähiger Atmosphäre

Das Institut für Maschinentechnik der Rohstoffindustrie (IMR) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) in Aachen beschäftigt sich schon seit mehr als einem Jahrzehnt mit der Grenzschicht- und Markerbanderkennung in untertägigen Kohlebergwerken – immer mit dem Ziel, die autonome Gewinnung von Gewinnungsgeräten voranzutreiben. Eine mögliche

Technologie zur Materialerkennung ist die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS). Der vorliegende Beitrag beschreibt nach einer kurzen Einleitung in die Technologie die Herausforderungen, LIBS in untertägigen Kohlebergwerken einzusetzen. Darüber hinaus werden einige der neuesten Ergebnisse von LIBS an Materialproben vorgestellt.

1 Introduction

According to the World Coal Association (WCA), coal provides more than 41.1% of the world's primary energy demands and therefore is one of the most important resources for energy. With 8,022.5 Mt in 2014, the world coal production has reached a new record of production. However, the commodity price for coal has been decreasing from approximately 70 €/t to 40 €/t within the last five years. Therefore, the pressure of competition has been increasing sharply and the production needs to become more efficient within the existing mines. It is necessary to decrease the total amount of material leaving the mine to increase the productivity of coal mines. This can be achieved by keeping as much waste rock untouched as possible and thus, increasing the valuable-to-waste ratio. Nevertheless, despite centuries of efforts on realising an autonomous method for distinguishing the highly abrasive waste rock from the valuable coal there is no current solution viable for production yet, although some of the latest technologies have been particularly promising (1, 2, 3, 4, 5, 6).

2 Laser-induced breakdown spectroscopy

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an atomic emission method utilising a laser-generated plasma as an excitation source. It can be applied to determine the elemental composition of substances in a solid, liquid or gaseous state both quantita-

1 Einleitung

Laut der World Coal Association (WCA) ist Kohle mit einem Anteil von über 41,1% immer noch der Hauptenergielieferant der Welt und somit eine der wichtigsten Energiere Ressourcen. Im Jahr 2014 lag die Gesamtproduktion bei 8.022,5 Mio. t und erreichte somit ein neues Rekordhoch in der Produktion. Gleichzeitig ist der Preis für Kohle innerhalb der letzten fünf Jahre von 70 €/t auf knapp 40 €/t gesunken. Dies verdeutlicht den großen wirtschaftlichen Druck auf die Produzenten, der dafür sorgt, dass die Kohleproduktion nicht nur günstiger, sondern vor allem effizienter gestaltet werden muss. Um die Produktivität der Kohlegewinnung zu steigern, ist es notwendig, den Förderstrom aus den Bergwerken zu reduzieren. Dies lässt sich beispielsweise dadurch erreichen, dass möglichst kein Nebengestein hereingewonnen wird. Somit wird gleichzeitig die Reinheit des Förderstroms optimiert und nachgeschaltete Aufbereitungsprozesse werden ebenfalls günstiger. Auf der anderen Seite existiert jedoch noch kein Verfahren, das die autonome Unterscheidung von Kohle und Nebengestein zulässt, wenngleich auch vielversprechende Technologien existieren (1, 2, 3, 4, 5, 6).

2 Laserinduzierte Plasmaspektroskopie

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS) ist eine Methode der Atomemission, die zur Plasmaerzeugung einen gepulsten Laser als Lichtquelle nutzt. Das Verfahren lässt sich einsetzen, um die

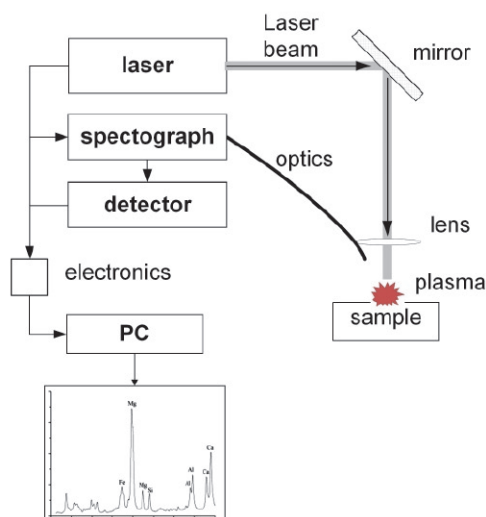


Fig. 1. LIBS setup (8).

Bild 1. Aufbau einer LIBS-Apparatur (8).

tively or qualitatively. Handling a LIBS measurement is relatively easy and the sample to be tested does not need special preparations. One major advantage compared to methods such as x-ray fluorescence (XRF) is the ability to detect light elements such as carbon, silicon and sulphur. Plasma generation is limited to a few milliseconds and therefore, there is a high possibility to gain a high amount of information within a short range of time. Additionally, a high number of measurements decreases the possibility of inaccuracies in the generated spectra (7, 8, 9).

LIBS has been developed since the early 1960s and many applications have been found how to utilise it since then. However, the majority of applications is limited to laboratory environments. Within the last decade, efforts have been made to include LIBS into industrial applications, such as the material analysis of metallurgical slags during production, the determination of the elemental composition of borehole cuttings and the analysis of aluminium scrap (10, 11, 12).

A low-energy laser pulse is focused onto one spot of the sample during a LIBS analysis. The focus is set onto the surface in case it is a solid; in case it is a gas, the focus is set into a defined spot in the gas chamber. To analyse liquids the focus can also be set into the liquid which needs to be transparent in order to achieve results. Otherwise, the focus needs to be set on the surface as well. The power density of the laser pulse can amount to several Gigawatts per cm^2 due to the pulsed energy supply. The sample material in the focus of the laser beam heats up to 10,000 to 25,000 K and a few microns of the material vaporise. An ionisation of the included electrons initiates the plasma generation within the vapour. The electrons are excited into higher energy states. The moment the plasma temperature decreases again the electrons and ions try to return into their ground states and recombine to molecules or neutrons. Energy is released in form of photons which are characteristic for the atoms included in the sample. The light of the photons can be collected and evaluated. Figure 1 shows the setup of a typical LIBS apparatus. It includes the laser, a spectrometer for collecting the photons emitted by the plasma, a detector, e.g. Charged-Coupled Device (CCD), to transform the light to electrical signals and a computer to generate a spectrum (7, 9, 13, 14).

elementare Zusammensetzung einer beliebigen Substanz in jedem Aggregatzustand sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. Die Nutzung einer LIBS-Apparatur ist vergleichsweise einfach und zu untersuchende Proben benötigen nahezu keine Vorbehandlung. Ein wesentlicher Vorteil gegenüber anderen Verfahren, wie beispielsweise die laserinduzierte Fluoreszenz, ist die Möglichkeit, alle Elemente detektieren zu können – auch die als leicht bezeichneten Elemente wie Kohlenstoff, Silizium und Schwefel. Das Erzeugen von Plasma geschieht innerhalb weniger Nanosekunden und somit lassen sich binnen weniger Bruchteile von Sekunden viele Spektren erzeugen und auswerten. Gleichzeitig führt die Schnelligkeit des Verfahrens zu einer hohen Genauigkeit, da viele Einzelergebnisse zu einem Gesamtergebnis gemittelt werden können (7, 8, 9).

Seit den 1960er Jahren beschäftigen sich Forscher mit LIBS und seitdem haben sich viele Anwendungsfelder gefunden, für die LIBS geeignet ist. Bisher ist die Anwendung überwiegend begrenzt auf Laborapplikationen. Im letzten Jahrzehnt wurde LIBS jedoch auch zunehmend für industrielle Applikationen herangezogen. So finden sich z. B. LIBS-Apparaturen in der Stahlproduktion zur Qualitätssicherung der Schlacke oder in der Aufbereitung von Aluminium-Abfällen. Darüber hinaus existieren diverse Forschungsansätze, wie beispielsweise die Nutzung von LIBS zur Lagerstättenoptimierung (10, 11, 12).

Im Zuge einer LIBS-Analyse wird ein Laserpuls mit recht geringer Energie auf einen Punkt auf der Probe fokussiert. Handelt es sich bei der Probe um einen Feststoff, wird der Fokus auf einen Punkt auf der Oberfläche gerichtet, ist es ein Gas, wird der Fokus auf einen be-

3 Automation of underground coal mines

3.1 Elements for mine automation

The main aims of automating mining processes are increased productivity and efficiency, increased machine performance with lower downtimes as well as decreased utilisation of personnel in hazardous areas. In order to gain sufficient information for automated longwall operations, four key elements need to be implemented (Figure 2). However, different levels of sophistication are required depending on the targeted automation level (3, 4, 5).

The control system is required to realise the communication between the existing machine components in the defined system, whereas the intelligent software enables the operation of the machine components. The human machine interface determines the level of possibilities to influence the overall process. Furthermore, it enables the personnel to overview the automation process. Several sensors are needed to meet different requirements. First, sensors for determining the position and alignment of all components need to be implemented. Second, sensors for determining material characteristics are required for distinguishing the different groups of material which are to be separated. This paper focusses on the second group of sensors (3, 4, 5).

3.2 Boundary layer detection and horizon control – experiences at the IMR

The Institute for Mineral Resources Machine Technology (IMR) at the RWTH Aachen University in Aachen/Germany has been working on material analysis for horizon control and boundary layer detection for more than a decade. The most promising results were achieved in utilising thermal imaging to detect boundary layers within the coal seam. Thermal imaging is an imaging method based on the temperature differences of monitored objects. This technology has been available on the market since

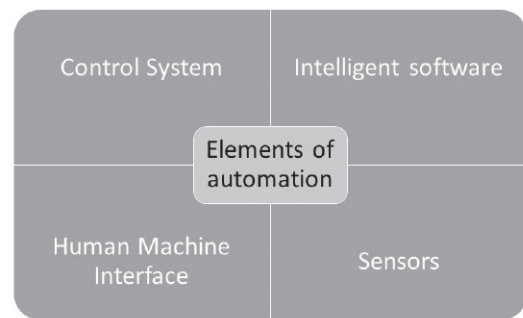


Fig. 2. Elements required for mine automation.

Bild 2. Elemente zur Umsetzung der Bergwerksautomatisierung.

liebigen Punkt innerhalb des Gases gerichtet. Die Analyse von Flüssigkeiten kann auf zwei Wegen realisiert werden. Ist die Flüssigkeit trüb, muss ein Punkt auf der Wasseroberfläche gewählt werden, ist sie durchsichtig, besteht die Möglichkeit, auf einen Punkt innerhalb der Flüssigkeit zu fokussieren. Die Energiedichte des Laserlichts kann sich durch das Pulsen zu mehreren Gigawatt summieren, wodurch im Fokus des Lasers Temperaturen von 10.000 bis 25.000 K entstehen können. Dadurch verdampfen wenige Mikrometer der Probe. In diesem Dampf wird eine Ionisierung der enthaltenen Elektronen ausgelöst und das Energieniveau steigt an, wodurch die Bildung eines Plasmas ausgelöst wird. Unmittelbar nach der Bildung fällt die Temperatur des Plasmas wieder und die verbliebenen Elektronen sowie die Ionen versuchen, ihr altes Energieniveau zu erreichen. Sie rekombinieren sich zu Molekülen oder Neutronen. Die überschüssige Energie wird in Form von Photonen – also Licht – abgegeben, dessen Spektrum charakteristisch für die analysierte Probe ist. Dieses Lichtspektrum lässt sich durch Spektrometer einfangen und mit Hilfe eines Detektors auswerten. Bild 1 zeigt den allgemeinen Aufbau einer LIBS-Apparatur mit Laser, Spektrometer und Detektor, z. B. Charged-Coupled Device (CCD) (7, 9, 13, 14).

3 Automatisierung untertägiger Kohlebergwerke

3.1 Elemente der Bergwerksautomatisierung

Die Hauptziele der Automatisierung von Gewinnungsprozessen sind eine erhöhte Produktivität, eine erhöhte Verfügbarkeit der Betriebsmittel, sowie eine verringerte Gefährdung von Personal in Gefahrenzonen. Um ausreichend Informationen über den Gewinnungsprozess zu erhalten, die für eine Automatisierung genutzt werden können, müssen vier Hauptelemente eingesetzt werden (Bild 2). Je nach Automatisierungsgrad unterscheiden sich jedoch die Abstraktionsebenen, mit denen die jeweiligen Elemente zum Einsatz kommen (3, 4, 5).

Das Steuersystem (control system) wird benötigt, um die Kommunikation zwischen den einzelnen Maschinen(komponenten) innerhalb des definierten Systems zu realisieren. Die intelligente Software (intelligent software) ermöglicht wiederum den Betrieb der Maschinen(komponenten). Die Mensch-Maschine-Schnittstelle (human machine interface) dient zur Überwachung des Systems und bestimmt, wie weit der Mensch in den Prozess eingreifen kann. Zur erfolgreichen Umsetzung eines automatisierten Betriebs sind außerdem unterschiedliche Sensoren notwendig, die einerseits den Standort sowie die Neigung der Maschinen(komponenten) bestimmen können. Zuletzt sind Sensoren (sensors) notwendig, die die Materialerkennung zur Unterscheidung von Kohle und Ne-



Information carrier: drill dust

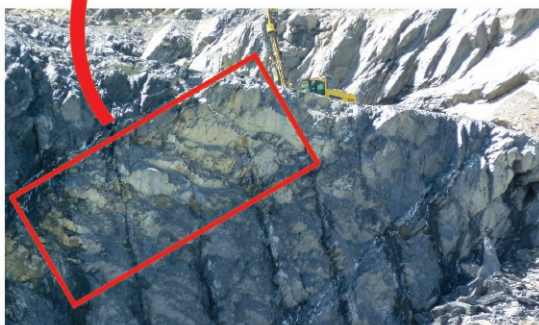


Fig. 3. LIBS on a drill rig for updating deposit models.

Bild 3. LIBS-Apparatur an einem Bohrerät zur Aktualisierung von Lagerstättenmodellen. Photos/Fotos: Fietz

2010. However, it also has some drawbacks. First, the position of the camera is limited to areas on the shearer where the view onto the seam is as clear as possible. Depending on the place of choice the camera can be impaired by falling rocks and dust. Second, the technology is dependent on existent boundary layers within the seam, since it is not always possible to detect the horizon of the seam. Depending on the rock strata, a part of the top coal needs to remain in the seam, so that the transition between roof and coal seam is not visible for the camera. Hence, it is not visible how much top coal is kept uncut. Third, the technology is only feasible for qualitative distinction of coal and waste rock. It is possible that existent boundary layers might not be visible in case the material composition slightly changes within the seam (3).

A technology which was tested in a totally different environment, but which shows high potential for distinction of coal and waste rock is LIBS. The technology was first introduced in 2008. Back then, it was utilised for online-modelling of limestone deposits during drilling of blast holes in open pit mines. It could be proven that it is possible to utilise LIBS in mining operations despite the harsh conditions affected by dust, vibration, shock and mist. A ruggedized device, which enabled the installation of LIBS on a drill rig, was designed to enable measurements during the drilling process (Figure 3). This way, it was shown that time-demanding measurements in the laboratory can be substituted (10).

The promising results from the first LIBS project as well as the drawbacks from thermal imaging led to the conclusion that LIBS might also be feasible for the distinction of coal and waste rock in underground coal mines. However, the conditions in coal mines are very different to other underground mines. This article presents the special challenges in underground coal mines and gives an overview on current results of the project.

4 LIBS for material characterisation in underground coal mines

4.1 Operational challenges for LIBS

During the coalification process methane (CH_4) was created which is one of the major hazards in underground coal mines. CH_4 occurs between the coal layers and can be released due to

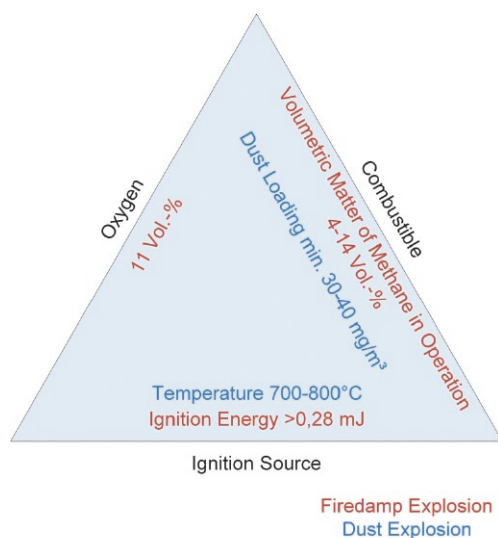


Fig. 4. Factors affecting an explosive atmosphere (16).

Bild 4. Einflussfaktoren in einer explosionsfähigen Atmosphäre (16).

bengestein ermöglichen. Der vorliegende Beitrag fokussiert sich auf die Nutzung der zweiten Gruppe von Sensoren (3, 4, 5).

3.2 Grenzschichterkennung und Erkennung von Zwischenmitteln – Erfahrungen des IMR

Das Institut für Maschinentechnik der Rohstoffindustrie (IMR) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) in Aachen beschäftigt sich seit vielen Jahren mit der Materialanalyse zur Grenzschichterkennung sowie zur Erkennung von Zwischenmitteln im Flöz. Die vielversprechendsten Ergebnisse ergab bislang der Einsatz von Infrarotkameras, um so die Gewinnungsmaschine durch das Flöz zu führen. Bei der Thermografie wird die unterschiedliche thermische Strahlung verschiedener Stoffe zur Erkennung von Objekten genutzt. Diese Technologie wird bereits seit dem Jahr 2010 von einem Walzenlader-Hersteller angeboten. Das System stößt jedoch an Grenzen. Zum einen bestimmt die Sicht der Kamera die Genauigkeit, mit der ein Zwischenmittel detektiert werden kann. Gleichzeitig ist die Sicht durch die Position der Kamera auf der Gewinnungsmaschine begrenzt. Befinden sich Bruchstücke aus dem Gestein vor der Kamera, ist die Sicht ebenfalls eingeschränkt. Darüber hinaus lässt sich die Technologie nur begrenzt zur Erkennung von Grenzschichten zum Hangenden oder Liegenden nutzen. Ist das Gebirge im Hangenden zu gebräch, lässt man Teile des Flözes stehen und ein Übergang ist nicht wahrnehmbar. Es wird auch nicht sichtbar, wie viel Kohle stehen bleibt, sodass sich auch eine mögliche Verdickung des Flözes nicht erkennen lässt (3).

Eine Technologie, die bislang vor allem in einer ganz anderen bergmännischen Umgebung getestet wurde, ist LIBS. Im Jahr 2008 wurde LIBS erstmals in einem Bergwerk eingesetzt, um die Lagerstättenmodellierung einer Kalksteingrube in Echtzeit während der Bohrung von Sprenglöchern zu ermöglichen. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich eine LIBS-Apparatur trotz der harten Bedingungen mit Vibrationen, Schock, Staub und Nebel so umbauen lässt (Bild 3), dass sie direkt am Bohrergerät angebracht werden kann (10).

Die vielversprechenden Ergebnisse aus diesem Projekt sowie die Nachteile der Thermografie führten im IMR zur Überlegung, die Eignung von LIBS zur Unterscheidung von Kohle und Nebengestein zu untersuchen. Die Bedingungen in einem untertägigen Kohlebergwerk sind jedoch andere als die in einem Tagebau. Somit ergaben sich neue Herausforderungen für die Umsetzung.

4 LIBS zur Materialerkennung in untertägigen Kohlebergwerken

4.1 Betriebliche Herausforderungen

Im Zuge des Inkohlungsprozesses entstand Methan (CH_4), welches eine der größten Gefahren in untertägigen Kohlebergwerken darstellt. Es befindet sich in Klüften und Störungen entlang der Flöze und wird durch die Gewinnung freigesetzt. Bei einer Konzentration in der Atmosphäre zwischen 4 und 14 Vol.-% pro Kubikmeter Luft entsteht ein explosionsfähiges Gemisch. Wie aus Bild 4 zu entnehmen ist, werden für eine Explosion drei Komponenten benötigt: Sauerstoff (oxygen), Brennstoff (combustible) und eine Zündquelle (ignition source). Gerade einmal 0,28 mJ an Zündenergie und etwa 11 Vol.-% Sauerstoff sind ausreichend, um in einer methanhaltigen Atmosphäre eine Explosion auszulösen. Aus der CH_4 -Explosion resultiert eine Druckwelle von etwa 7,2 bar, deren Energie ausreicht, um eine Kettenreaktion in Form einer

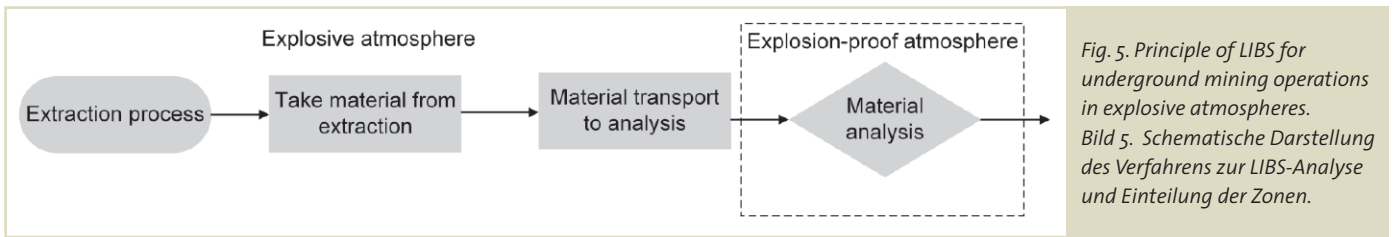


Fig. 5. Principle of LIBS for underground mining operations in explosive atmospheres. Bild 5. Schematische Darstellung des Verfahrens zur LIBS-Analyse und Einteilung der Zonen.

tension releases of the extracted material during the cutting process. As soon as it is released, a volumetric concentration of 4 to 14 %/m³ is suffice to become potentially explosive. As can be seen in Figure 4, three components are needed to initiate an explosion: oxygen, combustible and ignition source. Only 0.28 mJ of released energy and a minimum of oxygen are needed to induce a methane explosion. Consequently, the explosion can initiate a chain reaction with the surrounding area by volume dilatation of the air. The pressure from the methane explosion can build up to 7.2 bar which is sufficient to induce another explosion: a (coal) dust explosion. Both types of explosion together can build up a pressure of 11 bar (10, 15, 16, 17, 18).

Additional to the special conditions due to the firedamp atmosphere, the environment in underground coal mines is challenging for the operation of the equipment as well. Increased temperatures and a humidity up to saturation as well as increased vibration and shock can affect the availability of all components to be used. "Since underground hard coal mines usually have to face continuous hazards of firedamp atmosphere, all developments have to be with regard to explosion-proof design. In the European Union, this is regulated by the so-called ATEX Directives which require a mandatory certification of all devices to be used in explosive atmospheres. They include numerous normative guidelines for the design of electric and non-electric devices" (19).

The energy of the laser beam itself usually varies between 10 and 500 mJ. Depending on the application, such as analysing liquid solutions, it is best to increase the pulse energy to a minimum of 200 mJ or higher. Water is a good absorber of energy and therefore decreases the energy generating a plasma in the focus of the laser beam. The temperature of plasma in water is much lower than on solids and hence, the signal loss of LIBS spectra can be significant. In contrast to the higher requirements on the laser itself, the given energy limitation of < 0.28 mJ clearly sets a limit to the operation of a laser in explosive atmospheres. An operation of LIBS directly at the mine face is not possible (10, 14, 20).

4.2 Considerations for enabling LIBS in explosive atmospheres

In order to realise LIBS for material analysis in explosive atmospheres, several considerations need to be taken into account. First, the explosive atmosphere due to methane requires the design of an explosion-proof enclosure which allows for LIBS measurements inside of it. Consequently, the material to be analysed needs to be transported into this enclosure so that an ignition of the laser beam does not result in a potential explosion. Taking into consideration that the material to be analysed needs to be transported into an enclosure, it is most sensible to use material of fine grain size, such as the generated dust which should be representative for the extracted material. The dust which is

Staubexplosion zu verursachen. Der kumulierte Druck kann bis zu 11 bar betragen (10, 15, 16, 17, 18).

Neben der besonderen Gefahr durch explosionsfähiges Gas und Staub ist auch die allgemeine Umgebung in untertägigen Bergwerken eine besondere Herausforderung für den Betrieb von Maschinen und Geräten. Der Einfluss von erhöhten Temperaturen, Luftfeuchtigkeit bis hin zur Sättigung sowie Vibrationen und Schock auf die Maschinen kann die Verfügbarkeit aller eingesetzten Betriebsmittel stark einschränken. Daher müssen alle Betriebsmittel, die in dieser Atmosphäre eingesetzt werden sollen, nach besonderen Regeln und Richtlinien entwickelt und gebaut werden. In der Europäischen Union existieren dafür die sogenannten ATEX-Richtlinien, welche national Umsetzung in der Deutschen Industrienorm (DIN) sowie der Euronorm finden. Das Einhalten dieser Regeln bei der Entwicklung der Betriebsmittel ist verbindlich (19).

Die Energie eines Lasers, der für LIBS eingesetzt werden kann, beträgt üblicherweise zwischen 10 mJ und 500 mJ. Die gewählte Energie ist abhängig vom Anwendungsfall. Für die Analyse von Flüssigkeiten werden Energien ab 150 mJ gewählt, da die Flüssigkeit einen Großteil der Laserenergie absorbiert und somit das Plasma deutlich kühler bleibt. Das Resultat ist ein weniger ausgeprägtes Emissionsspektrum als bei Feststoffen. Im Gegenzug dazu ist die Energie, die offen in einem Bergwerk genutzt werden darf, begrenzt auf 0,28 mJ. Die Nutzung von LIBS ohne die Sicherheitsmaßnahmen gemäß ATEX und eine In situ-Analyse der Abbaufreont sind demnach nicht möglich (10, 14, 20).

4.2 Überlegungen zur Umsetzung von LIBS in explosionsfähiger Atmosphäre

Basierend auf dieser Kenntnis sind entsprechend unterschiedliche Überlegungen durchzuführen. Aufgrund der explosionsfähigen Atmosphäre ist es notwendig, dass die LIBS-Analysen in einem explosionsgeschützten Bereich stattfinden können. Daher muss das zu analysierende Material in eine explosionsgeschützte Atmosphäre transportiert werden, um die mögliche Zündung der Grubenwetter zu verhindern. Das zu untersuchende Material sollte also leicht transportierbar sein und keine zu großen Korngrößen aufweisen. Im Zuge der Gewinnung entsteht Staub, dessen Zusammensetzung der des hereingewonnenen Materials entspricht und der am Ort der Entstehung mit Hilfe von Wasser gebunden und niedergeschlagen wird. Dieser sollte sich demnach für die repräsentative Probenahme eignen. Bild 5 zeigt schematisch die unterschiedlichen Schritte sowie die unterschiedlichen Atmosphären für die Umsetzung von LIBS.

4.3 Entwicklung einer explosionsgeschützten Kapselung

Bild 6 zeigt den prinzipiellen Aufbau der durch das IMR entwickelten Kapselung, die in explosionsgefährdeten Bereichen ein-

generated due to the extraction process gets dispersed by water directly at the source of formation, i. e. at the seam. Figure 5 depicts a sketch of the system boundaries between explosive and explosion-proof atmosphere.

4.3 Development of enclosure for LIBS analysis

Figure 6 shows the general design of the developed device for explosion-proof analyses. The design of this enclosure included the considerations of available guidelines. However, it is only based on the given guidelines because currently there is none which allows for an enclosed system to re-open during operation. All available systems require the complete closure during the lifetime of operation.

The material to be analysed is fed from the top of the chamber and falls onto the lower shutter by gravitation. The lower shutter also is used as area of analysis on which the laser is focused during analysis. The laser beam is focused through an adapter which is covered with a quartz lens. According to the project results on the drill rig, the thickness of the lens is limited to a maximum of 10 mm. In the case of this device the thickness can be chosen even thicker, depending on the stress in a possible explosion. The reason for the difference in thickness is the focal length (21). There is more distance between the focus and the lens due to the adapter. Feasibility tests with a LIBS system showed that the angle of the adapter for the laser (beam) can be used for operation.

At this point, it needs to be mentioned that the whole process which is going to be described in this article is still on a methodological level, thus, there is currently no device which can be used underground.

4.4 LIBS analysis on coal and waste rock

4.4.1 Distinction of coal and waste rock

In order to figure out if LIBS is feasible for the distinction of coal from waste rock, both materials were extracted separately from various coal mines and analysed. Figure 7 shows a LIBS spectrum of coal and waste rock. The x-axis shows the wavelengths of the emitted photons whereas the y-axis represents the intensities of each emitted wavelength. In this case the spectrum is limited to the wavelengths 240 to 380 nm, but depending on the selected spec-

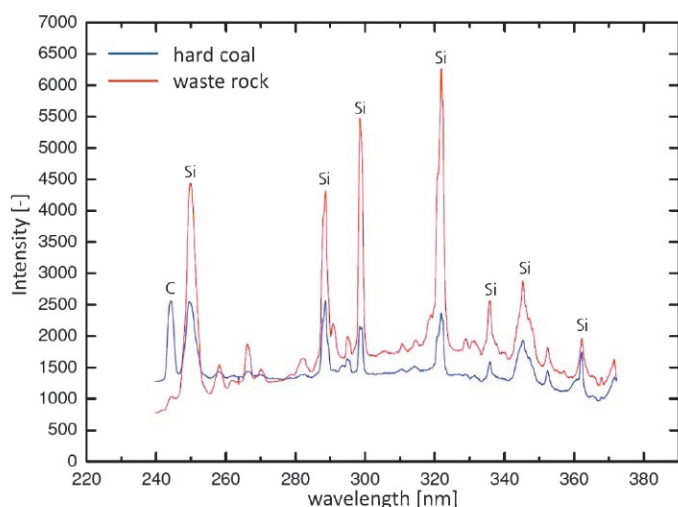


Fig. 7. LIBS spectra of coal and waste rock (10).

Bild 7. LIBS-Spektren von Kohle und Nebengestein (10).

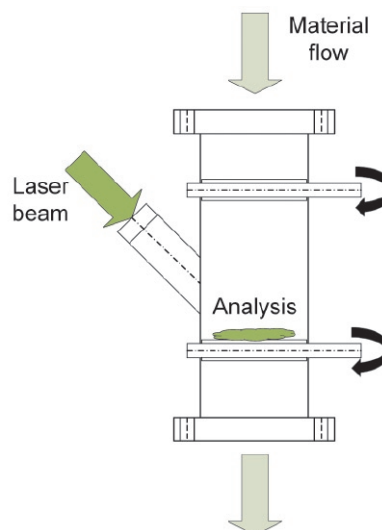


Fig. 6. Design of explosion-proof enclosure for analysis in explosive atmospheres.

Bild 6. Konzept der explosionsgeschützten Kapselung für Analysen in explosionsfähiger Atmosphäre.

gesetzt werden soll. Ihre Entwicklung basiert – sofern dies möglich war – auf der Einhaltung der ATEX-Richtlinien. Für die Analyse ist ein kontinuierliches Öffnen und Schließen der Kapselung notwendig. Diese Vorgabe ist jedoch nicht im Einklang mit den gegebenen Richtlinien, sodass für diese Entwicklung eine gesonderte Zertifizierung einzuplanen ist.

Das zu analysierende Material wird von der oberen Öffnung in die Kapselung geführt und sedimentiert nach Schließen der Schieber durch die Gravitationskraft auf den unteren Schieber. Der Fokus des Lasers ist ebenfalls auf den unteren Schieber gerichtet. Das Laserlicht wird über einen winklig angeordneten Flansch durch eine Quarzglasscheibe in die Kapselung gerichtet. Die Dicke der Glasscheibe wurde auf Basis der Ergebnisse aus dem Projekt über Tage auf 10 mm gesetzt. Sollten Stresstests zeigen, dass diese Dicke nicht ausreicht, kann sie auch erhöht werden (21). Erste Funktionstests haben nachgewiesen, dass der gewählte Winkel und die Glasscheibe für den Betrieb geeignet sind.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass der dargestellte Entwicklungsstand sich noch auf einer konzeptionellen Ebene befindet. Es existiert aktuell noch keine Kapselung, die eine LIBS-Analyse unter Tage ermöglichen würde.

4.4 LIBS-Analysen an Kohle und Nebengestein

4.4.1 Unterscheidung von Kohle und Nebengestein

Um festzustellen, ob LIBS für die Unterscheidung von Kohle und Nebengestein geeignet ist, wurden zunächst verschiedene Kohlesorten und Nebengestein aus unterschiedlichen Bergwerken mit LIBS untersucht. Bild 7 stellt die Spektren jeweils einer Kohle- und einer Nebengesteinsprobe dar. Auf der Abszisse ist die Wellenlänge der Emissionen aufgetragen, die Ordinate zeigt die jeweilige Intensität der emittierten Wellenlänge. Das Spektrum zeigt den Ausschnitt von 220 bis 380 nm. Je nach Spektrometer und Detektor ist eine größere Spektrenbreite möglich (10).

Der Graph zeigt, dass sich Kohle und Nebengestein nicht anhand ihrer enthaltenen Elemente unterscheiden lassen, da sie auf-

trometer a wider range of the spectrum can be used as well (10).

The spectrum shows that a qualitative distinction is almost not possible because both materials include the same elements, resulting in very similar LIBS spectra. On the contrary, it also shows that according to their characteristic peaks coal and waste rock consist of different amounts of silica and carbon. It is known from reference tests with RFA that other elements such as iron, aluminium, manganese and titan can also be used for distinction of coal and waste rock. Therefore, a quantitative distinction between coal and waste rock with LIBS is possible (10, 15).

4.4.2 Analysis on wet dust samples

As already mentioned, the material to be analysed consists of dust which was liberated during the extraction process and water which is utilised to suppress the liberated dust. However, there is currently no knowledge about the total amount of liberated dust. Based on a broadly executed benchmarking of dust generation in U.S. American coal mines, Rider and Colinet determined that approximately 40% of all dust particles smaller than 35 µm originate from cutting (22). These numbers are based on measuring the airborne dust, but not the total dust generation. Rider and Colinet also estimated the overall dust which is generated during the overall mining process amounts to 10% of the total mass production. This number is to be considered carefully because it is a pure estimation and a direct comparison to the given 10% of total mass production is not possible.

Therefore, determining the exact amount of dust available for analysis is not as easy as might have been expected. This aggravates the determination of the exact water-to-dust ratio and hence, the determination of the ideal parameters for LIBS analysis. Because of this, a test series with varying water-to-dust ratios was conducted with LIBS. It was known from Gaastra that LIBS measurements with wet coal and waste rock samples were limited to a minimum of 5% solid. Additionally, at 5% there was only one characteristic line which could be used for distinguishing coal and waste rock from each other (10). So the new aim was to determine if a lower dust concentration could result in evaluable results as well. The expectation of achieving better results was reasonable taking into account that LIBS technology has evolved within the last six years. In order to find out the new detection limit of LIBS in water-dust mixtures, samples of pure coal and waste rock were mixed with different amounts of water, respectively. The lowest amount of dust which was added to the water was 1%, the highest amount of dust was 50%.

The LIBS apparatus used for the tests was a customised LTB (Lasertechnik Berlin) OEM, utilising a serial 1064 nm Nd:YAG laser with a maximum of 150 mJ energy and a pulse rate of 10 Hz. The amount of pulses for one analysis can be adjusted up to more than 300 pulses by using a chopper. The spectrometer is an Aryelle 400 spectrograph, the detection of the spectral lines is conducted with a CCD. One of the special properties of the customised OEM is the possibility to analyse high spectral ranges while using a high spectral resolution as well. This property enables the determination of spectral lines which are located very close to each other.

A typical LIBS spectrum looks like the one depicted in Figure 7. However, looking at only one spectrum does not give the

grund ihrer elementaren Zusammensetzung dieselben Spektren aufweisen. Deutlich wird aber, dass die Spektren sich in ihren Intensitäten je nach Konzentration des Elements unterscheiden. Im Beispielfall zeigt sich dies anhand der Kohlenstofflinie bei 247 nm und der Siliziumlinien insbesondere bei 251 nm, 289 nm und 320 nm. Aus Referenzanalysen mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) ist bekannt, dass sich auch die Elementgehalte von Eisen, Aluminium, Magnesium und Titan maßgeblich voneinander unterscheiden, wenn auch nicht in den gleichen Konzentrationen wie Silizium und Kohlenstoff. Eine quantitative Unterscheidung von Kohle und Nebengestein ist demnach möglich (10, 15).

4.4.2 Analysen an nassen Staubproben

Wie bereits erwähnt, soll für die Analyse der bei der schneidenden Gewinnung freigesetzte Staub genutzt werden. Dieser ist aus Gründen des Arbeits- und Gesundheitsschutzes mit Wasser gebunden und liegt in unbekannter Menge vor. Im Rahmen einer umfangreichen Untersuchung haben Rider und Colinet das Staubaufkommen US-Amerikanischer Kohlebergwerke untersucht (22). Sie stellten fest, dass etwa 40% des Gesamtstaubs mit Korngrößen < 35 µm auf den Gewinnungsprozess selbst zurückzuführen sind. Diese Zahl spiegelt jedoch nur das Staubaufkommen wider, das für den Menschen unter Tage zur Gefahr werden kann, also die Staubmengen, die nicht mit Wasser gebunden werden und daher in der Luft schwebend vorhanden sind. Rider und Colinet haben darüber hinaus die Abschätzung gewagt, dass etwa 10% der Gesamtproduktion im Zuge des Gewinnungsprozesses zu Staub zermahlen werden (23). Dieser Wert ist jedoch für eine Quantifizierung mit LIBS infrage zu stellen, da er keinerlei Aussage darüber zulässt, wie sich die Staubentwicklung pro Prozessschritt erhöht (24).

Es war deshalb unmöglich, eine genaue Aussage über die Menge an Material zu treffen, die für eine Analyse zur Verfügung steht. Für den weiteren Verlauf wurde daher entschieden, eine Versuchsreihe durchzuführen, in welcher das Staub-zu-Wasser-Verhältnis zunehmend verringert wurde. Durch Gaastra ist bekannt, dass in der Vergangenheit LIBS-Messungen von Kohle und Nebengestein in Wasser bis zu einem Feststoffanteil von 5% möglich waren. Bei diesem Verhältnis zeigte sich jedoch nur noch eine Emissionslinie, anhand welcher sich eine Unterscheidung nur qualitativ durchführen ließ (10). Das Ziel in dieser Versuchsreihe war es daher, die Nachweisgrenze zu reduzieren und die Anzahl an auswertbaren Emissionslinien zu steigern. Dazu wurden Proben aus Kohle und Nebengestein in unterschiedlichen Mengenverhältnissen mit Wasser gemischt und mit LIBS untersucht. Die geringste Masse Feststoff betrug 1%, die größte 50%.

Die eingesetzte LIBS-Apparatur war ein OEM-Gerät der Firma LTB Lasertechnik Berlin, das mit einem Nd:YAG-Laser ausgestattet war. Die Wellenlänge betrug 1064 nm, die maximale Laserenergie 150 mJ und die Pulsrate konnte auf bis zu 10 Hz eingestellt werden. Um die Anzahl an Versuchen pro Messreihe anzupassen, konnte über einen Chopper die Anzahl an Pulsen pro Versuch angepasst werden. Im Zuge dieser Versuchsreihe betrug sie 300. Beim eingesetzten Spektrometer handelte es sich um ein Aryelle 400-Spektrometer, das über eine große Spektrenbreite bei gleichzeitig hoher spektraler Auflösung verfügt. Diese Kombination ist immer dann von Vorteil, wenn eine große Anzahl Elemente de-

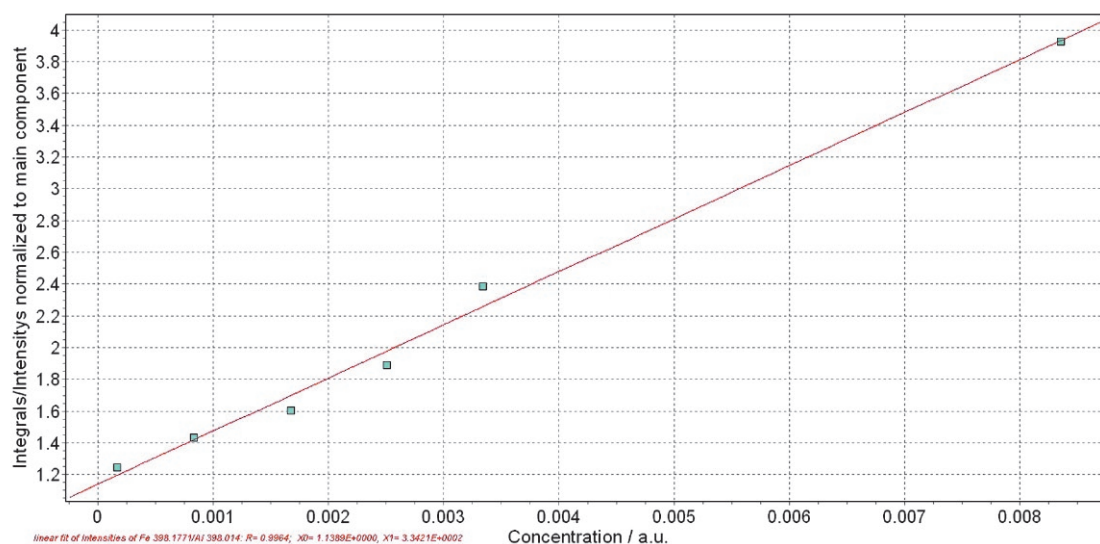


Fig. 8. Calibration curve of waste rock at different water-to-dust ratios at Fe398.1771 nm and Al 398.014 nm lines.
Bild 8. Kalibrierkurve von Nebengestein bei unterschiedlichen Wasser-zu-Staub-Verhältnissen für die Fe-Linie bei 398,1771 nm und die Al-Linie bei 398,014 nm.

possibility of quantifying the elements contained in the sample. In order to achieve a quantitative result it is necessary to gain several spectra of different samples and compare them to each other. Nevertheless, it is also not possible to just compare two individual lines because the intensity of an individual line does not give any information of the quantity of the observed element. For quantification, it is necessary to compare the ratio between two different elements contained in both samples. The software provided by LTB Lasertechnik Berlin compares one trace element to one main element through dividing the main element by the trace element. Figure 8 shows the calibration curve for iron (Fe) at 398.1771 nm at different water-to-dust ratios. The respective intensity ratios are normalised by the aluminium (Al) lines at 398.014 nm. The x-axis represents the percentage of Fe within the dust-water suspension whereas the y-axis represents the relative intensity ratio between Fe and Al.

The lowest percentage of dust which could be measured in water was 1 M.-% of waste rock. Hence, a reduction of 80 % material present in the liquid could be achieved compared to the first attempts of analysing dust in water. This is a huge success and brings LIBS for material analysis in underground operations a step closer to reality.

5 Conclusion and outlook

The automation of underground coal mining operations has been gaining significant importance due to the cost pressure on the market. Several considerations in order to fulfil automation as well as to meet the coming expectations on the market need to be taken into account. One area of interest to push automation is to find solutions for distinguishing coal from waste rock during extraction. The IMR has conducted several projects in identifying feasible sensor technologies for the implementation of automated operations.

LIBS is a method which is generally feasible for distinguishing coal and waste rock. However, due to the utilisation of a laser with more power than generally allowed in underground coal mines, the operation of LIBS is not possible without special mea-

tektiert werden soll, deren Emissionslinien zu nah beieinander liegen. Zur Detektion wurde ein CCD genutzt.

Ein klassisches LIBS-Spektrum wurde bereits in Bild 7 dargestellt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass die Betrachtung eines Spektrums lediglich zur qualitativen Analyse dienen kann. Zur quantitativen Analyse ist es – neben der genauen Kenntnis der Materialzusammensetzungen – notwendig, mehrere Spektren und deren Intensitätsunterschiede untereinander zu vergleichen. Dazu werden immer die Intensitäten zweier Emissionslinien unterschiedlicher Elemente ins Verhältnis zueinander gesetzt und dieses mit den Emissionslinien einer anderen Probe verglichen. Steigt die Intensität, das Verhältnis beider Elemente zueinander bleibt aber gleich, handelt es sich um eine Konzentrationserhöhung. Dieses Verfahren wird von der Software übernommen, die von LTB zur Auswertung beigeliefert wird. Es ergibt sich eine Kalibrierkurve, welche die Intensitäten in Abhängigkeit von der Konzentration eines gewählten Elements wiedergibt (Bild 8). In dem Beispiel ist die Emissionslinie von Eisen (Fe) bei 398,1771 nm normiert mit der Emissionslinie von Aluminium (Al) bei 398,014 nm über der Konzentration von Fe aufgetragen.

Die niedrigste angemischte Konzentration lag bei 1 M.-% Staub in Wasser. Dabei konnte für Nebengestein ein nachweislich auswertbares Spektrum erstellt werden, das eine Quantifizierung grundsätzlich ermöglicht. Das Ergebnis für Kohle konnte aufgrund von methodischen Fehlern bei der Probenherstellung nicht ausgewertet werden. Zurzeit wird daran gearbeitet, dies nachzuholen. Das Herabsetzen der Nachweisgrenze für Nebengestein um 80 % ist jedoch ein Erfolg und bringt die Methode einen Schritt näher an die Anwendung für die Materialanalyse in automatisierten Gewinnungsbetrieben.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die Automatisierung von untertägigen Kohlegewinnungsbetrieben wird aufgrund des steigenden Kostendrucks immer wichtiger. Zur erfolgreichen Umsetzung sowie zur Erfüllung der Erwartungen der Betreiber sind jedoch viele Überlegungen zu berücksich-

tures in design and safety. Thus, an enclosure was designed with regard to ATEX guidelines which is to be used for analysis. The material to be analysed is the liberated dust which is generated during extraction. The dust is suppressed with high-pressure water resulting in a dust-water suspension.

It was proven in a recent test series that waste rock can be analysed with LIBS even if the amount of dust in water is limited to 1 M.-%. Further evaluation needs to be done to prove the same for coal samples. First attempts, however, look very promising and thus, it is possible that LIBS will be tested in relevant environments very soon. This would put automation of shearer loaders or continuous miners one step closer to reality.

References / Quellenverzeichnis

- (1) Hackelbörger, B.; Hölling, B.; Nienhaus, K.; Winkel, R.: Automatisierung der Walzenladertechnik – ein Überblick. Glückauf 143 (2007), Nr. 9, S. 404 – 412.
- (2) Infomine (2016): 5 Year coal prices and price charts. Available on: <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/coal/5-year/> (26.7.16)
- (3) Mavroudis, F.: Infrarotsensorik zur Grenzschichterkennung – Entwicklung und Einsatz eines bildgebenden Infrarotsensorsystems bei der Automatisierung von Walzenladern im Untertagebergbau. Dissertation 2011. Aachener Schriften zur Rohstoff- und Entsorgungstechnik Bd. 76. Verlag Zillekens.
- (4) Mundry, S.; Gajetzki, M.; Hoseinie, S. H.: Longwall automation – productivity and coal quality enhancement. International Journal of Mining, Reclamation and Environment (2015), Vol. 29, Nr. 5, pp 357–367.
- (5) Ralston, J. C.; Reid, D.; Dunn, M. T.; Hainsworth, D.: Longwall automation: Delivering enabling technology to achieve safer and more productive underground mining. International Journal of Mining Science and Technology (2015), Vol. 25, pp 865–876.
- (6) World Coal Association (2016): Coal facts 2015. Available on: http://www.worldcoal.org/file_validate.php?file=Coal%20Facts%202015.pdf (26.7.16).
- (7) Cremers, D. A.; Radziemski, L. J.: Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd. (2006), United Kingdom.
- (8) Nienhaus, K.; Bartnitzki, T.; Fietz, N. B.: Investigating laser-induced breakdown spectroscopy – a potential automated method for use in coal extraction processes. Mining, People and the Environment, April 2013, pp 16–17, Aspermont Media, United Kingdom.
- (9) Noll, R.: Laser-induced breakdown spectroscopy. Springer-Verlag (2012), Berlin/Heidelberg.
- (10) Gaastra, M.: Online-Elementanalyse in der Rohstoffgewinnung – Entwicklung und Konzeptionierung von Anwendungen der laser-induzierten Plasmaspektroskopie zur Echtzeitbestimmung mineralischer Rohstoffe am Beispiel unter- und übertägiger Gewinnungsgeräte. Verlag Zillekens (2012), Aachen.
- (11) Noll, R.; Fricke-Begemann, C.; et al.: Laser-induced breakdown spectroscopy expands into industrial applications. Spectrochimica Acta Part B 93 (2014), pp 41–51.
- (12) Seger, T.: Gesprächsprotokoll 2016, unveröffentlicht.
- (13) Cremers, D. A.; et al.: History and fundamentals of LIBS. In Miziolek, Andrej W., Vincenzo Palleschi and Schechter, Israel (ed.), Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), pp 1–39, Cambridge University Press (2006), United Kingdom.
- (14) Sovago, M.; et al.: Nanoparticle detection in aqueous solutions using Raman and Laser Induced Breakdown Spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B (2013), pp 182-187.
- (15) Nienhaus, K.; Fietz, N. B.: Abschlussbericht DFG-Projekt (2014), unveröffentlicht.
- (16) Nienhaus, K.; Fietz, N. B.; Philipp, M.: Nutzbarmachung von Staub in Strebbetrieben mit schneidenden Gewinnungsmaschinen. Mining Report Glückauf 150 (2014), Nr. 3, S. 120–127.
- (17) Patteisky, K.: Schlagwetter im Kohlenbergbau, Ursachen ihrer Bildung und Abwehr der Gefahren. 1953.
- (18) Schulze-Rhonhof, H.; et al.: Untersuchungen über den Verlauf und die Bekämpfung von Schlagwetter- und Kohlenstaubexplosionen. Berichte der Versuchsgrubengesellschaft, Heft 11. Verlag Glückauf (1963).
- (19) Fietz, N. B.; Nienhaus, K.; Bartnitzki, T.: Pushing automation of shearer loaders to the next level – horizon control through usage of cutting-induced dust. In: Proceedings SME Annual Meeting and Expo 2015. Denver/USA.
- (20) Seger, T.: Gesprächsprotokoll November 2015, unveröffentlicht.
- (21) Gehlen, C.: Gesprächsprotokoll Mai 2016, unveröffentlicht.
- (22) Rider, J.; Colinet, J.: Benchmarking longwall – dust control technology and practices. Mining Engineering, September 2011, pp 74–80.
- (23) Colinet, J.: Gesprächsprotokoll 2014, unveröffentlicht.
- (24) Fietz, N. B.; Nienhaus, K.: Möglichkeiten zur Nutzbarmachung von Kohlestäuben für die Automatisierung von Walzenladern. In: Proceedings AKIDA 2014, S. 511–520.

Authors / Autoren

Nina B. Fietz M. Sc., Dr.-Ing. Thomas Bartnitzki, Institut für Maschinentechnik der Rohstoffindustrie (IMR) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule (RWTH) Aachen