Arturo H. Bravo Oleg Popov Holger Lieberwirth

## Mineralogical and Micro-Mechanical Characterization of Slags – Investigated on the Example of a MnSiFe Slag from Electric Arc Furnace

Recently, the recycling of metallurgical residues, e.g., electric arc furnace slag, has gained increasing importance. The potential of metallurgical slags often lies, in addition to the metallic value content, among other things in their use as aggregates for the construction industry, e.g., cement industry. The development of this potential requires a systematic mineralogical and micromechanical and physical characterization of the material accordingly. For this purpose, the present study presents and discusses suitable methods for material characterization with the aim of efficient size reduction and low-loss separation of Mn-rich inclusions. Emphasis is placed on the determination of the intrinsic properties of the mineral phases and their expected behavior during comminution as well as magnetic and density separation. Samples studied were taken from a slag dump in Kvinesdal/Norway and pre-crushed at Metso Outotec in Tampere/Finland. The work was divided into characterization of the feed material and analysis of the pre-crushed samples. The following analytical techniques were performed: Mineral Liberation Analysis (MLA), Quantitative Microstructural Analysis (QMA), strength determination based on point load tests (PLT) and Vickers microindentation.

## Mineralogische und mikro-mechanische Charakterisierung von Schlacken – untersucht am Beispiel von MnSiFe-Schlacke aus dem Elektrolichtbogenofen

In jüngster Zeit gewinnt die Kreislaufführung metallurgischer Reststoffe, z.B. von Elektrolichtbogenofenschlacke, zunehmende Bedeutung. Das Potential metallhaltiger Schlacken liegt neben den metallischen Wertinhalten u. a. in der Nutzung als Zuschlagstoff für die Bauindustrie, z.B. Zementindustrie. Die Erschließung dieses Potentials erfordert eine systematische mineralogische, mikromechanische und physikalische Charakterisierung des Materials. Die vorliegende Studie präsentiert und diskutiert hierzu geeignete Methoden zur Materialcharakterisierung mit dem Ziel eines effizienten Aufschlusses und verlustarmer Trennung der Mn-reichen Einschlüsse. Der Schwerpunkt liegt auf der Bestimmung der intrinsischen Eigenschaften der Mineralphasen und ihrem zu erwartenden Verhalten bei Zerkleinerung sowie Magnetscheidung und Dichtetrennung. Die untersuchten Proben wurden aus einer Schlackenhalde in Kvinesdal/Norwegen entnommen und bei Metso Outotec in Tampere/Finnland vorzerkleinert. Die vorgestellten Arbeiten gliederten sich in die Charakterisierung des Aufgabematerials und die Diskussion der Eigenschaften der vorzerkleinerten Proben. Die folgenden Analysetechniken wurden eingesetzt: Mineral Liberation Analysis (MLA), Quantitative Mikrostrukturanalyse (QMA), Festigkeitsbestimmung anhand von Punktlastversuchen (PLT), Vickers-Mikroindentation.

### 1 Introduction

A reduced volume of blast furnace slag as a feedstock for cement production can be expected in Europe as result of efforts to reduce  $CO_2$  emissions from steel production. In this respect, a waste material stream that has so far been little used is becoming the focus of greater interest: electric arc furnace slags. Large quantities of manganese-silicon-iron slags (MnSiFe slags), e.g., are produced as a by-product in the manufacture of manganesesilicon alloys (MnSi alloy). So far, these slags are mainly dumped. (1). The global production of MnSi alloys was about 12.80 M t in 2014 (2). Typically, slag formation is about 1.2 to 1.4 t per ton

### 1 Einleitung

Vor dem Hintergrund der Anstrengungen zur Reduktion von CO<sub>2</sub>-Emmissionen aus der Stahlerzeugung ist in Europa tendenziell auch mit einem verringerten Aufkommen an Hochofenschlacken als Einsatzstoff für die Zementproduktion zu rechnen. Insofern gerät ein bisher eher wenig genutzter Abfallstrom stärker in den Fokus des Interesses: die Lichtbogenofenschlacken. So fallen beispielsweise große Mengen an Mangan-Silizium-Eisen-Schlacken (MnSiFe-Schlacken) als Nebenprodukt bei der Herstellung von Mangan-Silizium-Legierungen (MnSi-Legierung) an. Diese Schlacken werden bisher überwiegend deponiert. (1) Die weltweite Proof MnSi alloy produced (1), so a waste stream of about 15.4 to 17.9 M t/a can be used.

The European production sites are mainly located in Norway and Sweden, partly due to favorable energy costs and logistical links. The MnSiFe slags produced there have residual contents of up to 14% Mn. The price development of both, manganese ore and energy raw materials, as well as the shortage of dump space, are increasingly raising the attention on the development of the raw material potential of MnSiFe slags (3). A high potential is seen both in the utilization of manganese remaining in the slag and in the utilization of the silicate phase (4).

Due to the large material heterogeneity, resulting from complex thermodynamic processes, the recovery of manganese represents a major challenge. So far, studies on manganese recovery have mainly focused on processes for separation of valuable materials from MnSiFe slags by leaching (5, 6, 7). However, hazards to the environment must be considered, which may arise in particular from the large-scale use of acids. However, only a few authors deal with physical separation processes (8). The deeper analysis of the potentials for the application of physical separation processes is therefore the subject of the investigation presented here.

In physical separation processes, MnSiFe slags are usually first pre-crushed and pre-concentrated as far as possible by sorting in order to feed them to downstream processes. After the separation of parts of the Mn phase, part of the silicate phase can be returned to the electric furnace as slag former, if necessary. In order to achieve the most efficient and complete recovery of the manganese in this way, the comminution has to ensure not only a reduction of the particle size, but also a sufficient liberation of the target phases. These processes are controlled by the fracture mechanisms, which are influenced by the textural attributes of the material. Mechanical properties of the individual slag phases, such as strength, toughness and brittleness, have a great influence on the fracture behavior. However, their influence has been insufficiently discussed in the literature so far (9).

The study presented here includes an initial characterization of the material by scanning electron microscope (SEM), followed by mechanical testing of the identified slag-forming phases, including strength, hardness, and toughness. Particular emphasis is placed on the analysis of structural and mechanical properties of manganese containing inclusions.

# 2 Slag phases and their characterization approaches2.1 Slag material

Samples of MnSiFe slag from an electric arc furnace (EAF) plant at the Kvinesdal mill were provided by the Eramet Group, Norway. The rather coarse material was first pre-crushed on a crusher from Metso Outotec in Tampere/Finland. Due to segregation processes during uncontrolled cooling, the samples are heterogeneous (Figure 1). They have a mass fraction of 5 to 7% Mn and inclusions of max. 16 mm in size. Two batches were analyzed. A first small sample of 13.7 kg was used for a preliminary characterization of the material including phase identification using a Mineral Liberation Analyzer (MLA) from FEI Company and the first micro-mechanical investigations. A bulk sample of about 3 t of a slag cast later was first homogenized and divided into representative individual samples. The test results of the first sample were compared with the results of duktion von MnSi-Legierungen betrug im Jahr 2014 ca. 12,80 Mio. t (2). Typischerweise beträgt die Schlackenbildung etwa 1,2 bis 1,4 t pro Tonne produzierter MnSi-Legierung (1), sodass ein Abfallstrom von ca. 15,4 bis 17,9 Mio t/a genutzt werden kann.

Die europäischen Produktionsstätten befinden sich u.a. aufgrund der günstigen Energiekosten und logistischen Anbindung überwiegend in Norwegen und Schweden. Die dort erzeugten MnSiFe-Schlacken weisen Restgehalte von bis zu 14% Mn auf. Die Preisentwiclung sowohl bei Manganerz als auch bei Energierohstoffen, aber auch die Verknappung von Deponieraum rückt die Erschließung des Rohstoffpotentials von MnSiFe-Schlacken zunehmend in den Mittelpunkt des Interesses (3). Ein hohes Potential wird dabei sowohl in der Nutzung des in der Schlacke verbliebenen Mangans als auch in der Nutzung der silikatischen Phase gesehen (4).

Aufgrund der großen stofflichen Heterogenität, die aus komplexen thermodynamischen Prozessen resultiert, stellt die Rückgewinnung des Mangans eine große Herausforderung dar. Bisher haben sich die Untersuchungen zur Manganrückgewinnung vorwiegend auf Verfahren zur Nassabscheidung von Wertstoffen aus MnSiFe-Schlacken durch Laugung konzentriert (5, 6, 7). Dabei sind jedoch Gefahren für die Umwelt zu beachten, die insbesondere durch den großtechnischen Einsatz von Säuren entstehen können. Bisher befassen sich jedoch nur wenige Autoren mit physikalischen Trennverfahren (8). Die vertiefte Analyse der Potentiale zur Anwendung physikalischer Trennverfahren ist deshalb Gegenstand der hier vorgestellten Untersuchungen.

Bei physikalischen Trennverfahren werden die üblicherweise zunächst vorzerkleinerten MnSiFe-Schlacken durch Sortieren soweit wie möglich vorkonzentriert, um sie nachgeschalteten Prozessen zuzuführen. Nach Abtrennung von Teilen der Mn-Phase kann ein Teil der Silikatphase ggf. als Schlackebildner wieder dem Elektroofen zurückgeführt werden. Um auf diese Weise eine möglichst vollständige und effiziente Rückgewinnung des Mangans zu erreichen, muss die Zerkleinerung nicht nur eine Reduktion der Partikelgröße gewährleisten, sondern auch einen ausreichenden Aufschluss der Zielphasen. Dies wird durch Bruchmechanismen gesteuert, welche wiederum durch die Texturattribute des Materials beeinflusst werden. Mechanische Eigenschaften der einzelnen Schlackephasen wie Festigkeit, Zähigkeit und Sprödigkeit haben großen Einfluss auf das Bruchverhalten. Ihr Einfluss wurde bisher in der Literatur jedoch kaum diskutiert (9).

Die hier vorgestellte Studie umfasst eine erste Charakterisierung des Materials mittels Rasterelektronenmikroskop (Scanning Electron Microscope – SEM), gefolgt von mechanischen Tests der identifizierten schlackebildenden Phasen, einschließlich Festigkeit, Härte und Zähigkeit. Ein besonderer Schwerpunkt liegt dabei auf der Analyse der strukturellen und mechanischen Eigenschaften manganhaltiger Einschlüsse.

## 2 Schlackephasen und Ansätze zu ihrer Charakterisierung2.1 Das Schlackematerial

Proben von MnSiFe-Schlacken einer Elektrolichtbogenofenanlage (EAF) im Werk Kvinesdal wurden von der Firma Eramet Group in Norwegen zur Verfügung gestellt. Das recht grobstückige Material wurde zunächst auf einem Brecher von Metso Outotec in Tampere/Finnland vorzerkleinert. Aufgrund der Entmischungs-



Fig. 1. Samples of MnSiFe slags: left: large slag inclusions, right: amorphous slag material. Bild 1. Proben von MnSiFe-Schlacken: links: große Schlackeneinschlüsse, rechts: amorphes Schlackenmaterial. Photos/Fotos: Juuso

the second sample to obtain an initial impression of possible variations in slag composition and properties between different casts.

The precrushed particles of the first sample were classified into five classes according to the size of inclusions and porosity after visual evaluation (Figure 2).

## 2.2 Characterization approaches

A systematic characterization was conducted using different mineralogical techniques to perform a representative mineralogical study for the heterogeneous material. Polished samples from the above five classes were analyzed under the optical microscope and by SEM. Each sample was also prepared for MLA analysis software. Orthogonal thin sections were analyzed by quantitative microstructure analysis (QMA). As mentioned earlier, one of the important features of this material is the presence of MnSiFe inclusions. Therefore, the study included analyses of the density and magnetic susceptibility of these inclusions. These applied analytical techniques are presented in more detail below.

## 2.2.1 Point load test (PLT)

The point load test involves stressing two approximately parallel surfaces of a sufficiently large particle by two conical tools with rounded tips until the particle fractures between the stressing points. The fracture force and the newly created fracture surface are then put into a relation, considering the contact distance D, to determine the IS strength parameter. Details on the design of the test tools, the test procedure and the calculation of the point load indices IS can be found in the ISRM guidelines (10).

The strength index depends strongly on the overall size of the specimen. This effect, which can also be observed in other methods for determining strength, e.g., uniaxial compression test, is

prozesse beim unkontrollierten Abkühlen sind die Proben heterogen (Bild 1). Sie weisen einen Masseanteil von 5 bis 7% Mn und Einschlüsse von max. 16 mm Größe auf. Zwei Chargen wurden analysiert. Eine erste kleine Probemenge von 13,7 kg diente einer vorläufigen Charakterisierung des Materials einschließlich Phasenerkennung mithilfe eines Mineral Liberation Analyser (MLA) der Firma FEI Company sowie ersten mikromechanischen Untersuchungen. Eine Großprobe von ca. 3 t einer zu einem späteren Zeitpunkt abgegossenen Schlacke wurde zunächst homogenisiert und in repräsentative Einzelproben geteilt. Die Untersuchungsergebnisse der ersten Probe wurden mit den Ergebnissen der zweiten Probe verglichen, um einen ersten Eindruck über mögliche Schwankungen der Schlackezusammensetzung und -eigenschaften zwischen verschiedenen Abgüssen zu erhalten.

Die vorzerkleinerten Partikel der ersten Probe wurden nach visueller Bewertung entsprechend der Größe der Einschlüsse und der Porosität in fünf Klassen eingeteilt (Bild 2).

## 2.2 Ansätze zur Charakterisierung

Um eine repräsentative mineralogische Studie für das heterogene Material durchzuführen, wurde eine systematische Charakterisierung mit verschiedenen mineralogischen Techniken durchgeführt. Aus den oben genannten fünf Klassen wurden polierte Proben unter dem Lichtmikroskop und durch SEM analysiert. Jede der Proben wurde auch für die MLA-Analyse vorbereitet. Orthogonale Dünnschliffe wurden mit Quantitativer Mikrostrukturanalyse (QMA) analysiert. Wie bereits erwähnt, ist eines der wichtigen Merkmale dieses Materials das Vorhandensein von MnSiFe-Einschlüssen. Die Studie umfasste deshalb auch Analysen der Dichte und der magnetischen Suszeptibilität dieser Einschlüsse. Die angewandten Analysetechniken werden im Folgenden näher vorgestellt.



Fig. 2. MnSiFe slag particles: Five classes: SE-1, SE-2, SE-3, SE-4, SE-5. // Bild 2. MnSiFe-Schlacke-Partikel: Fünf Klassen: SE-1, SE-2, SE-3, SE-4, SE-5. Photos/Fotos: IART



Fig. 3. Point load strength index of slag and selected reference rocks. Bild 3. Punktlast-Festigkeitsindex von Schlacke und ausgewählten Referenzgesteinen. Source/Quelle: IART

generally referred to as the scale effect in rock mechanics. Since the specimen size affects the strength index, the strength indices of rock pieces of different dimensions must be converted to a "standard specimen" with a standard diameter  $D_e = 50$  mm. The resulting strength index, thus normalized to a standard specimen size, is designated  $I_{S(50)}$ . Further details for the conversion of the  $I_{S}$ -value to the comparative  $I_{S(50)}$ -value can be found, e.g., in Raatz (11). Broch and Franklin (12) used an idealized set of curves that should allow any single value for IS at any distance D to be reduced to a standard  $I_{S(50)}$ -value.

A major advantage of the PLT method over other widely used test methods for determining unconfined compressive strength is the limited requirements for the preparation of the rock specimens. The point load test can be performed on irregularly shaped parts as well as on core samples. The PLT can therefore also be performed quickly and easily with a portable testing device on site or in laboratory. Thanks to the low effort required for sample preparation, a larger number of comparative samples can be tested at reasonable expense, thus enabling statistical validation of the value obtained.

In this case, the strength index  $I_{S(50)}$  of the available MnSiFe slag samples was determined using a PLT testing device from WILLE-Geotechnik. The measuring range of this instrument is between 0 and 250 bar. Figure 3 shows the  $I_{S(50)}$ -values of the MnFeSi slag determined by means of PLT tests at the Institute for Processing Machines and Recycling Systems Technology (IART) of the TU Bergakademie Freiberg, Freiberg/Germany.

The compressive strength of the investigated MnSiFe slag is quite high and reaches the compressive strength of granite. It should be noted, however, that the scatter of the measured values is higher than for the natural rocks investigated.

#### 2.2.2 Quantitative Microstructural Analysis (QMA)

Generally, natural rocks, ores, but also slags consist of different phases, which may differ in their technological properties. These phases largely determine the texture and structure of a mineralogical structure and thus its mechanical properties. Their volume fraction

## 2.2.1 Punktlast-Test (PLT)

Beim Punktlast-Test werden zwei näherungsweise parallele Flächen eines hinreichend großen Partikels durch zwei konische Werkzeuge mit abgerundeten Spitzen beansprucht, bis das Partikel zwischen den Beanspruchungspunkten bricht. Danach werden Bruchkraft und neu entstandene Bruchfläche unter Beachtung des Kontaktabstands D in Relation gesetzt, um den IS-Festigkeitskennwert zu ermitteln. Details zur Gestaltung der Prüfwerkzeuge, zur Versuchsdurchführung und zur Berechnung der Punktlastindizes IS können in den Richtlinien des ISRM (10) nachgelesen werden.

Der ermittelte Festigkeitsindex hängt stark von der Gesamtgröße der Probe ab. Dieser Effekt, der auch bei anderen Verfahren zur Bestimmung der Festigkeit, z.B. einachsiger Druckversuch, zu beobachten ist, wird in der Felsmechanik allgemein als Skaleneffekt bezeichnet. Da die Probengröße den Festigkeitsindex beeinflusst, müssen die Festigkeitsindizes von Gesteinsstücken unterschiedlicher Abmessungen auf eine "Standardprobe" mit einem Standarddurchmesser D<sub>e</sub> = 50 mm umgerechnet werden. Der so auf eine Standardprobengröße normierte Festigkeitsindex trägt die Bezeichnung I<sub>S(50)</sub>. Weitere Details für die Umrechnung des I<sub>S</sub>-Werts auf den Vergleichswert I<sub>S(50)</sub> sind z.B. bei Raatz (11) nachzulesen. Broch und Franklin (12) verwendeten einen idealisierten Kurvensatz, der es ermöglichen sollte, jeden einzelnen Wert für IS bei beliebigem Abstand D auf einen Standardwert I<sub>S(50)</sub> zu reduzieren.

Ein wesentlicher Vorteil des PLT-Verfahrens gegenüber den weit verbreiteten Prüfverfahren zur Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit sind die eingeschränkten Anforderungen an die Präparation der Gesteinsproben. Der Punktlasttest kann sowohl an unregelmäßig geformten Partikeln als auch an Kernproben durchgeführt werden. Der PLT kann mithin auch schnell und einfach mit einem tragbaren Testgerät vor Ort oder im Labor durchgeführt werden. Dank des geringen Aufwands zur Probenpräparation kann mit vertretbarem Aufwand eine größere Anzahl von Vergleichsproben getestet werden, um so eine statistische Absicherung des gewonnenen Werts zu ermöglichen.

Im vorliegenden Fall wurde der Festigkeitsindex  $I_{S(50)}$  der vorliegenden MnSiFe-Schlackeproben mit einem PLT-Prüfgerät der Firma WILLE-Geotechnik bestimmt. Der Messbereich dieses Geräts liegt zwischen o und 250 bar. Bild 3 zeigt die  $I_{S(50)}$ -Werte der MnFeSi-Schlacke, welche mittels PLT-Tests am Institut für Aufbereitungsmaschinen und Recyclingsystemtechnik (IART) der TU Bergakademie Freiberg ermittelt wurden.

Es ist erkennbar, dass die Druckfestigkeit der untersuchten Mn-SiFe-Schlacke recht hoch ist und die Druckfestigkeit von Granit erreicht. Zu beachten ist allerdings, dass die Streuung der Messwerte etwas höher ist als bei den untersuchten natürlichen Gesteinen.

#### 2.2.2 Quantitative Mikrostruktur-Analyse (QMA)

Im Allgemeinen bestehen natürliche Gesteine, Erze, aber auch Schlacken aus verschiedenen Phasen, die sich in ihren technologischen Eigenschaften unterscheiden können. Diese Phasen bestimmen maßgeblich Textur und Struktur eines mineralogischen Gefüges und mithin seine mechanischen Eigenschaften. Ihr Volumenanteil wird als Modus bezeichnet. Die Quantitative Mikrostruktur-Analyse ist eine geeignete Methode für die quantitative Beschreibung dieser Eigenschaften. Nähere Erläuterunis referred to as mode. Quantitative microstructural analysis, Popov (13, 14, 15), is a suitable method for the quantitative description of these properties. The quantitative information obtained can provide important support to plant designers, e.g., in the selection of suitable comminution machines, the determination of their operating parameters, and finally the size of the crushed particles. At the microscopic scale, the phases that compose the MnSiFe slag in this example are first detected. This can be realized by reflected or trans-

The starting point of the QMA are images of the thin sections of individual samples. Three orthogonally oriented thin sections or polished sections are prepared from each handpiece and examined stereologically. The microscopic images are evaluated in successive steps by point counting, line analysis (the number of intersections per unit length in different directions), and area analysis. Considering the 2-dimensional information of the three thin sections or sections of a hand sample, it is now possible to synthesize a 3-dimensional model of the microstructure under investigation by means of a mathematical transformation and approximation.

mitted light microscopy, but also by modern methods such as MLA.

Based on the information thus obtained, microstructural properties can be quantified in the form of characteristic values oriented to geological terms. Characteristic data of the mode (volume fractions of the phases), the phase- and rock-related characteristic data of the texture (size, shape, roughness) as well as the structure (orientation, distribution, degree of space filling) are used to characterize the mineral structures (Table 1).

Additionally, other important data for slag processing are the particle shape of the crushed product, e.g., for sorting. The particle shape can be predicted by examining the isotropic degree gen zu dieser Methode finden sich in (13, 14, 15). Die gewonnenen Informationen können Anlagenplanern z.B. bei der Auswahl geeigneter Zerkleinerungsmaschinen, der Festlegung von deren Betriebsparametern und letztlich der Aufschlusspartikelgröße wichtige Unterstützung geben. Auf mikroskopischer Ebene werden dabei zunächst die Materialphasen detektiert, aus denen in den hier vorgestellten Untersuchungen die MnSiFe-Schlacke besteht. Dies kann durch Auf- oder Durchlichtmikroskopie, aber auch durch moderne Methoden, wie z.B. MLA, realisiert werden.

Ausgangspunkt der QMA sind die Aufnahmen von Dünnoder Anschliffen einzelner Proben. Von jedem Handstück werden dabei drei orthogonal orientierte Dünnschliffe oder Anschliffe präpariert und stereologisch untersucht. Die mikroskopischen Aufnahmen werden in aufeinanderfolgenden Schritten durch Punktzählung, Linienanalyse (die Anzahl der Schnittpunkte pro Längeneinheit in verschiedene Richtungen) sowie Flächenanalyse ausgewertet. Unter Berücksichtigung der zweidimensionalen Informationen der drei Dünn- oder Anschliffe eines Handmusters ist es nunmehr möglich, durch eine mathematische Transformation und Approximation ein dreidimensionales Modell des untersuchten Gefüges zu synthetisieren.

Darüber hinaus lassen sich auf Basis der so ermittelten Informationen Gefügeeigenschaften in Form von Kennwerten, die sich an geologischen Begriffen orientieren, quantifizieren. Zur Charakterisierung des mineralischen Gefüges werden Kenndaten des Modus (Volumenanteile der Phasen), die phasen- und gesteinsbezogenen Kenndaten der Textur (Größe, Form, Rauheit) sowie der Struktur (Orientierung, Verteilung, Raumfüllungsgrad) verwendet (Tabelle 1).

Raw material Gestein		Kind: Slack (GREENY) / Typ: Schlacke (GREENY)			Phase related features			Raw material features		
		Deposit / Lagerstätte Location / Land				Phasenbezogene Merkmale			Gesteinsmerkmale	
Modus		Phases / Phasen		Kind Art	Unit Einheit	Inclusions	Gas	NDP*	∑ Microbodies ∑ Mikrokörper	
		Content Phasenanteil	Volumetric portion Volumenanteil		ε <sub>v</sub>	%	15	0	85	15
Fabric Gefüge	Texture Struktur	Size Korngröße	Mean diameter / Medianwert		d <sub>50,3</sub>	mm	0.912	-	-	0.912
			Deviation / Standardabweichung		$\sigma_{\text{ln}}$	-	0.578	-	-	0.578
		Grain surface Kornoberfläche	Specific surface Spezifische Oberfläche		S <sub>v</sub>	mm²/mm³	5.880	-	-	5.880
		Shape Kornform	Elongation / Längenausdehung		E	-	1.117	-	-	1.117
			Flatness / Flachheit		F	-	1.010	-	-	1.010
		Roughness Rauhigkeit	Roughness degree Rauhigkeitsgrad		K <sub>R</sub>	%	18	-	-	18
	Structure Textur	Orientation Richtung ur	Degree of linear orientation Linearer Orientierungsgrad		K <sub>lin</sub>	%	16	-	-	16
			Degree of areal orientation Flächiger Orientierungsgrad		K <sub>fl</sub>	%	6	-	-	6
			Degree of isotropic orientation Isotroper Orientierungsgrad		K <sub>is</sub>	%	78	-	-	78
		Distribution Verteilung	Degree of cluster Clusterbildungs	ering grad	С	%	0	-	-	0
		Space filling Raumerfüllung	Space filling der Raumerfüllung	pace filling degree aumerfüllungsgrad		%	-	-	-	100

\* Non differentiable phase / Nicht differenzierbare Phase

Table 1. QMA characterization of MnSiFe slag (analyzed by optical microscope).

Tabelle 1. QMA-Charakterisierung der MnSiFe-Schlacke (mittels Lichtmikroskop analysiert). Source/Quelle: IART

of orientation using the QMA method. An isotropic orientation degree of more than 75% indicates that cubic particle shapes are to be expected during comminution. In the case of the analyzed material, the isotropic degree of orientation is 78%. Consequently, cubic particles are more likely to be expected.

Another important parameter that can be defined with this method is the size of the inclusions, the representative determination of which by means of other methods, e.g., SEM-based MLA, requires greater effort, since by means of MLA the various phases of the inclusions are each initially considered separately.

### 2.2.3 Mineral Liberation Analysis

The Mineral Liberation Analyzer (MLA) from FEI Company – now part of Thermo Fisher Scientific Inc. – combines an automated SEM with multiple Energy Dispersive X-Ray Detectors (EDS) to automatically acquire and jointly analyze image and elemental spectral information. SEM analysis of the samples enables automated analyses based on the evaluation of backscattered electron images (BSE) and the acquisition of energy dispersive X-ray spectra of the particles visible in the BSE imaging mode (16).

MLA analysis of MnSiFe slag was performed on an MLA 650F system equipped with a field emission source and two Bruker XFlash SDD-EDS X-ray spectrometers. The grayscale calibration of the backscattered electron (BSE) image was calibrated with epoxy resin as the background (BSE gray level < 20) and gold (pin in RDI standard block) as the upper limit (BSE gray level about 250). The EDS X-ray spectrometers were calibrated with copper (pin in the RDI standard block). Several measurement modes are available in the MLA expert software, each calibrated for specific applications. In this study, the measurement mode GXMAP, i.e. grain Xray mapping, was used. GXMAP uses X-ray mapping to identify phases that cannot be segmented by BSE gray levels alone.

The slag types, previously divided into five classes, were analyzed using the MLA technique (Figure 4a). For this purpose, the samples were embedded in epoxy resin. The ground surfaces of the resulting sections were coated with carbon and examined by SEM-EDS to identify the chemical composition and texture of the samples in this way as well (Figure 4b). Neben anderen für die Schlackeaufbereitung wichtigen Kenndaten ist z.B. die Partikelform des Zerkleinerungsprodukts wichtig für die Sortierung. Diese kann prognostiziert werden, indem der isotrope Orientierungsgrad mittels QMA-Methode untersucht wird. Ein isotroper Orientierungsgrad von mehr als 75 % weist darauf hin, dass bei der Zerkleinerung kubische Partikelformen zu erwarten sind. Beim analysierten Material beträgt der isotrope Orientierungsgrad 78 %. Mithin sind eher kubische Partikel zu erwarten.

Ein weiterer wichtiger Parameter, der mit dieser Methode qantifiziert werden kann, ist die Größe der Einschlüsse, deren repräsentative Ermittlung mittels anderer Methoden, z.B. der SEMbasierten MLA, höheren Aufwand erfordert, da mittels MLA die verschiedenen Phasen der Einschlüsse zunächst jeweils separat berücksichtigt werden.

### 2.2.3 Mineral Liberation Analysis

Der Mineral Liberation Analyzer (MLA) der Firma FEI Company – jetzt Teil von Thermo Fisher Scientific Inc. – kombiniert ein automatisiertes SEM mit mehreren energiedispersiven Röntgendetektoren (Energy Dispersive X-Ray Detectors – EDS), um automatisch Bild- und Elementspektralinformationen zu erfassen und gemeinsam auszuwerten. Die SEM-Analyse der Proben ermöglicht automatisierte Analysen, basierend auf der Auswertung von Rückstreuelektronenbildern (Backscattered Electron Image – BSE) und der Erfassung energiedispersiver Röntgenspektren der im BSE-Bildgebungsmodus sichtbaren Partikel (16).

Die MLA-Analyse der vorliegenden MnSiFe-Schlacke wurde auf einem MLA 650F-System durchgeführt, das mit einem Feldemissionsstrahler und zwei Bruker XFlash SDD-EDS-Röntgenspektrometern ausgestattet war. Die Graustufenkalibrierung des Rückstreuelektronen (BSE)-Bildes wurde mit Epoxidharz als Hintergrund (BSE-Grauwert <20) und Gold (Stift im FEI-Standardblock) als Obergrenze (BSE-Grauwert ca. 250) kalibriert. Die EDS-Röntgenspektrometer wurden mit Kupfer (Stift im FEI-Standardblock) kalibriert. In der MLA-Expertensoftware stehen verschiedene Messmodi zur Verfügung, die jeweils für spezifische Anwendungen kalibriert sind. In dieser Studie wurde der Messmodus GXMAP, d.h.



Fig. 4. Specimens of the five classes: a. polished sections, b. phase images of the same polished sections observed by MLA. Bild 4. Proben der fünf Klassen: a. Anschliffe, b. mittels MLA ermittelte Phasenbilder der entsprechenden Anschliffe. Source/Quelle: IART

According to a previously performed calibration with a standard spectrum list specified from representative samples, the collected ED spectra are determined for all samples and a mineral list is created. The standard spectra provided by the manufacturer in a database contain a large number of spectra of rock-forming minerals, but hardly any suitable for the analysis of the slags, the mineral list was adapted to the specific requirements for the evaluation of the samples at hand. Overall, different phases were detected. Individual phases could be detected in several sample classes. However, as expected, the respective phase volume fraction differed from class to class. In principle, the



Fig. 5. Bulk sample specimens including numbering (1 to 9). Bild 5. Probestücke einschließlich der Nummerierung (1 bis 9). Photo/Foto: IART

phases can be summarized into the following two main groups: phases with Mn-rich inclusions and Mn-poor matrix phases.

After the completion of the preliminary investigations with the small sample obtained first, further investigations were carried out with samples obtained from the large sample. Following a representative sample split, nine specimens were selected after visual sampling, which were again embedded, and ground as described above. Due to the small specimen size, several specimens could be embedded together and then processed and analyzed. The assignment of the nine specimens to the individual castings was purely random. Figure 5 shows the specimens including the numbering. The MLA analysis of the specimens 1 to 4 should show to what extent the small and large sample were comparable and how large the variability within a sample is.

Table 2 shows the mean composition of the samples. A total of 14 different phases was detected. It should be emphasized that 45% of the total manganese contained is concentrated in only 4.4% of the slag volume. The remaining manganese (55%) is bound in the matrix 95.6% in rather complex phases (Figure 6). It therefore seems obvious to look for ways to separate the inclusions with the high Mn content as efficiently as possible. On the one hand, this would allow an important valuable material to be recovered in high concentration for the metallurgical process. On

Phase group Phasengruppe	Phases Phasen	Volume share of phase Volumenanteil %	Mass share of group Mn-Massenanteil %	
	CaSiAlMgMnO	85.04	46.97	
	SiCaAlMgO	4.1	0.75	
	SiAlCaMnMgKO	4.51	0.06	
Matrix	SiCaAlMgKMn	0.16	6.66	
INIALITX	CaFeAlSiO	0.32	0.03	
	CaSiO1	0.09	-	
	Si	1.09	-	
	MnS and others	0.33	0.83	
Inclusions Einschlüsse	MnSiFe(x)	4.36	44.25	

Table 2. Composition of selected slag phases. Tabelle 2. Zusammensetzung ausgewählter Schlacke-Phasen. Source/Quelle: IART Korn-Röntgenkartierung, verwendet. GXMAP verwendet Röntgenkartierung, um Phasen zu identifizieren, die nicht allein durch BSE-Graustufen segmentiert werden können. "OPICS

Die zuvor in fünf Klassen aufgeteilten Schlackentypen wurden mittels MLA-Technik untersucht (Bild 4a). Hierzu wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet. Die Schliffflächen der daraufhin erzeugten Anschliffe wurden mit Kohlenstoff beschichtet und mittels SEM-EDS untersucht, um auch auf diesem Weg die chemische Zusammensetzung und Textur der Proben zu erkennen (Bild 4b).

Entsprechend einer zuvor durchgeführten Kalibrierung mit einer aus repräsentativen Proben spezifizierten Standard-Spektrenliste werden die gesammelten ED-Spektren für alle Proben bestimmt und eine Mineralliste erstellt. Die vom Hersteller in einer Datenbank zur Verfügung gestellten Standardspektren enthalten zwar eine Vielzahl von Spektren gesteinsbildender Minerale, jedoch kaum für die Analyse der Schlacken geeignete. Deshalb wurde die Mineralliste für die Auswertung der vorliegenden Proben den spezifischen Anforderungen entsprechend angepasst. Insgesamt wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen detektiert. Einzelne Phasen konnten in mehreren Proben nachgewiesen werden. Jedoch unterschied sich wie erwartet von Klasse zu Klasse der jeweilige Phasenvolumenanteil. Prinzipiell lassen sich die Phasen dabei in zwei Hauptgruppen zusammenfassen: Phasen mit Mn-reichen Einschlüsse und Mn-arme Matrixphasen.

Nach Abschluss der Voruntersuchungen mit der zuerst erhaltenen Kleinprobe erfolgten weitere Untersuchungen mit Proben, die aus der Großprobe gewonnen wurden. Nach repräsentativer Teilung und visueller Bemusterung wurden neun Probestücke ausgewählt, die wie oben beschrieben wiederum eingebettet und angeschliffen wurden. Aufgrund der Probengröße konnten jeweils mehrere Proben gemeinsam eingebettet, verarbeitet und analysiert werden. Die Zuordnung der neun Probestücke zu den einzelnen Eingüssen erfolgte dabei rein zufällig. Bild 5 zeigt die Probestücke einschließlich der Nummerierung. Die MLA-Analyse der Probestücke 1 bis 4 sollte zeigen, inwiefern Klein- und Großprobe vergleichbar waren und wie groß die Schwankungen innerhalb einer Probe sind.

Tabelle 2 zeigt die mittlere Zusammensetzung der Proben. Insgesamt wurden 14 verschiedene Phasen detektiert. Hervorzuheben ist dabei, dass 45 % des gesamten enthaltenen Mangans in nur 4,4 % des Schlackevolumens enthalten sind. Andererseits ist das restliche Mangan (55 %) in der Matrix 95,6 % in sehr kom-

Slag Schlacke	Phases Phasen	% Fe	% Mn	
	MnSiFe1	52.34	21.71	
Inclusion	MnSiFe2	33.31	20.33	
MnSiFe(x)	SiMnFe	6.72	1.77	
Einschlüsse	SiMnFe2	2.2	0.42	
winsire(x)	others / sonstige	0.13	0.02	
	total / gesamt	94.7	44.25	
	CaMgFeMnSiO	0.34	0.01	
Matrix				
and other	CaFeAISiO	4.48	0.03	
and other phases	CaFeAISiO CaSiO1	4.48 0.19	0.03 0	
and other phases Matrix und	CaFeAISIO CaSiO1 MgFeNaAlSiO	4.48 0.19 0.15	0.03 0 0	
and other phases Matrix und sonstige Phasen	CaSiO1 MgFeNaAlSiO others / sonstige	4.48 0.19 0.15 0.14	0.03 0 0 55.71	



Fig. 6. SEM examination for the phases of inclusions and matrix (small sample, sample SE-1, rounded inclusions). // Bild 6. SEM-Untersuchung für die Phasen von Einschlüssen und Matrix (Kleinprobe, Probe SE-1, abgerundete Einschlüsse). Source/Quelle: IART

Table 3. Fe and Mn share of of Fe and Mn in selected phases of the inclusion and matrix. Tabelle 3. Fe- und Mn-Anteil ausgewählter Phasen von Einschlüssen und Matrix am Gesamtgehalt. Source/Quelle: IART

the other hand, the remaining matrix material would be cleaner and could thus be better reused as a building material.

For this purpose, the structure of the slags will first be investigated in more detail. The samples contain a heterogeneous distribution of MnSiFe inclusions within a crystalline-amorphous slag matrix, which also contains traces of metallic Si quantity in a basic substance of complex silicate phases (CaSiAlMgMnO, SiAlCaMnMg-KO and SiCaAlMgO). The iron content in the inclusions reaches 95% of the content in the total sample (Table 3). This high concentration suggests the consideration of using the iron as a tracer for further processing steps, possibly even investigating the possibility of magnetic separation of previously digested inclusions. The mineralogy of the material of the bulk sample as a total is largely in concordance with that of the previously investigated small sample (Figure 6).

Bulk sample specimen 1 (numbering referred to Figure 5) shows a highly porous texture with the MnSiFe(x) phase partially

plexen Verbindungen gebunden (Bild 6). Mithin erscheint es naheliegend, nach Möglichkeiten zu suchen, die Einschlüsse mit dem hohen Mn-Anteil möglichst effizient abzutrennen. Damit könnte einerseits ein wichtiger Wertstoff in hoher Konzentration für den metallurgischen Prozess zurückgewonnen werden. Andererseits ließe sich das Matrixmaterial besser als Baustoff weiterverwerten.

Hierzu soll zunächst die Struktur der Schlacken näher untersucht werden. Die Proben enthalten eine heterogene Verteilung von MnSiFe-Einschlüssen innerhalb einer kristallin-amorphen Schlackematrix, die in einer Grundsubstanz komplexer silikatischer Phasen (CaSiAlMgMnO, SiAlCaMnMgKO und SiCaAlMgO) auch Spuren von metallischem Si enthält. Der Eisengehalt in den Einschlüssen erreicht 95% des Gehalts in der Gesamtprobe (Tabelle 3). Diese hohe Konzentration legt die Überlegung nahe, das Eisen als Marker für weitere Aufbereitungsschritte zu nutzen, ggf. sogar die Möglichkeit einer Magnetabscheidung zuvor aufgeschlossener Einschlüsse zu untersuchen. Die Mineralogie des Materials der Großprobe insgesamt stimmt weitgehend mit jener der zuvor untersuchten Kleinprobe überein (Bild 6).

Probe 1 (Nummerierung siehe Bild 5) zeigt eine hochporöse Textur, bei der die MnSiFe(x)-Phase teilweise in der Matrix gelöst



Fig. 7. Microscope images of different phases and textures of the bulk sample: a. MnSiFe(x) phase, partially disseminated in the matrix; b. round inclusions of different sizes; c. round inclusions and homogeneous fragments. Bild 7. Mikroskopaufnahmen verschiedener Phasen und Texturen der Großprobe: a. MnSiFe(x)-Phase, teilweise in der Matrix gelöst; b. runde Einschlüsse unterschiedlicher Größe; c. runde Einschlüsse und homogene Fragmente. Source/Quelle: IART



Fig. 8. Spectral properties of a MnS inclusion (Microscope image). Bild 8. Spektraleigenschaften eines MnS-Einschlusses (Mikroskopaufnahme). Source/Quelle: IART

disseminated in the matrix (Figure 7a). Small crystalline MnS inclusions are also visible in spectral analysis (Figure 8).

Specimen 2 contains large spherical inclusions (MnSiFe phases) consisting of two or even three MnSiFe phases (MnSiFe1, MnSiFe2 and SiMnFe). This specimen belongs to the slag part with the highest concentration of inclusions. Here, the MnSiFe phases form intergrowths ranging in size from 80 to 400  $\mu$ m (Figure 7b).

The specimens 3 and 4 are evaluated as the most characteristic ones of the bulk sample. The specimens consist mainly of an amorphous matrix containing round inclusions and some homogeneous fragments (Figure 7c). Moreover, the inclusions are smaller, between 20 and 300  $\mu$ m. Also here a MnS phase with a size < 10  $\mu$ m can be detected.

Based on these data, it can also be noted that 93% of the MnSiFe inclusions can be attributed to the MnSiFe1-MnSiFe2 association (defined as Inclusion association 1). If the SiMnFe phase is also taken into account, 97% is reached (defined as Inclusion association 2). Inclusion association 1 is the one that contains most of the total Fe. In the matrix phases, Fe is hardly associated with Mn contents (Table 3). SEM observation also identifies an amorphous and crystalline phase in each inclusion (Figure 9).

ist (Bild 7a). Auch kleine kristalline MnS-Einschlüsse sind erkennbar, Nachweis MnS auch mittels Spektralanalyse (Bild 8).

Probe 2 enthält große kugelförmige Einschlüsse (MnSiFe-Phasen), die aus zwei oder sogar drei MnSiFe-Phasen (MnSiFe1, MnSi-Fe2 und SiMnFe) bestehen. Diese Probe zählt zu dem Schlacketeil mit der höchsten Konzentration an Einschlüssen. Die MnSiFe-Phasen, die hier Verwachsungen bilden, liegen im Größenbereich von 80 bis 400 µm (Bild 7b).

Die Proben 3 und 4 werden als für die Großprobe am charakteristischsten bewertet. Das Material besteht hauptsächlich aus einer amorphen Matrix, die runde Einschlüsse und einige homogene Fragmente enthält (Bild 7c). Außerdem sind die Einschlüsse kleiner, zwischen 20  $\mu$ m und 300  $\mu$ m. Auch hier kann eine MnS-Phase mit einer Größe < 10  $\mu$ m nachgewiesen werden.

Auf Grundlage dieser Daten ist auch festzuhalten, dass 93% der MnSiFe-Einschlüsse der MnSiFe1-MnSiFe2-Assoziation zugerechnet werden können (definiert als Einschluss-Assoziation 1). Berücksichtigt man außerdem die SiMnFe-Phase, werden 97% erreicht (definiert als Einschluss-Assoziation 2). Einschluss-Assoziation 1 ist diejenige, die den größten Teil des gesamten Fe enthält. In der Matrix ist Fe kaum mit Mn-Gehalten assoziiert



Inclusion 1 MnSiFe1 (1,94%) + MnSiFe2 (1,80%) = 3,74%

Inclusion 2 MnSiFe1 (0,32%) + SiMnFe (0,23%) = 0,55%

Fig. 9. Inclusion composition: left: Inclusion association 1, right: Inclusion association 2. Bild 9. Einschlusszusammensetzung, links: Einschluss-Assoziation 1, rechts: Einschluss-Assoziation 2. Source/Quelle: IART

# 2.2.4 Determination of Vickers hardness (HV) and fracture toughness

After the previous investigations showed that the inclusions contained in the slag are characterized by an Mn content substantially above-average, the following questions arise:

- Do the strength properties of inclusions and matrix differ sufficiently, so that the slag particles can be stressed by suitable comminution processes in such a way that matrix and inclusions are crushed into different particle size classes by selective comminution in order to subsequently enable pre-concentrating by sieving with the lowest possible loss of valuable material?
- 2. Is there any difference between inclusions and matrix in susceptibility or density that allow efficient sorting?

Vickers hardness measurements have proven suitable as a means of determining strength differences at the mineral level. The hardness of a material is generally defined as its resistance to local deformation. Tests based on the material's resistance to indentation are used to determine it. Typically, this involves pressing a hard indenter of defined geometry into the material surface with a known load.

The pyramid-shaped indenter with an interface angle of 136° is pressed into a specimen with a defined test force (Figure 10) to determine the Vickers hardness (HV) according to ISO 6507. The Vickers hardness results from the quotient of the applied test force and the area of the remaining indentation on the specimen. To calculate the surface area of the remaining pyramid-shaped indentation, the mean value of the two diagonals d1 and d2 is used, since the base area of Vickers indentations is often not exactly square (Figure 10). Soft materials often give a larger indentation and hard materials a smaller one. The Vickers hardness range can be found in the standard (ISO 6507). Depending on the test load and the specimen material used, the HV value is between 1 and 3,000 HV.

The lengths c1-c4 of the cracks developing mostly at the corners of the indentation can be used to qualitatively and quantitatively characterize the fracture toughness. The fracture toughness is measured to explain the resistance to crack

(Tabelle 3). Die SEM-Beobachtung identifiziert auch eine amorphe und kristalline Phase in jedem Einschluss (Bild 9).

# 2.2.4 Bestimmung von Vickershärte (HV) und Bruchzähigkeit

Nachdem die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, dass die in der Schlacke enthaltenen Einschlüsse sich durch einen überdurchschnittlich hohen Mn-Gehalt auszeichnen, stellen sich folgende Fragen:

- Unterscheiden sich die Festigkeitseigenschaften von Einschlüssen und Matrix hinreichend, sodass sich die Schlackepartikel durch geeignete Zerkleinerungsverfahren so beanspruchen lassen, dass durch eine selektive Zerkleinerung Matrix und Einschlüsse in unterschiedliche Partikelgrößenklassen zerlegt werden, um nachfolgend eine Trennung mittels Siebklassierung mit möglichst geringen Wertstoffverlusten zu ermöglichen?
- 2. Gibt es zwischen Einschlüssen und Matrix Unterschiede in Suszeptibilität oder Dichte, die eine effiziente Sortierung erlauben?

Als Mittel zur Bestimmung von Festigkeitsunterschieden auf Mineralebene haben sich Vickershärtemessungen als geeignet erwiesen. Die Härte eines Materials ist im Allgemeinen als Widerstand gegen lokale Verformung definiert. Zur Ermittlung werden Prüfungen auf der Grundlage des Materialwiderstands beim Eindrücken durchgeführt. Üblicherweise wird dabei ein harter Eindringkörper definierter Geometrie mit bekannter Belastung in die Materialoberfläche gedrückt.

Zur Bestimmung der Vickershärte (HV) nach ISO 6507 wird der pyramidenförmige Eindringkörper mit einem Grenzflächenwinkel von 136° mit einer definierten Prüfkraft in eine Probe eingepresst (Bild 10). Die Vickershärte ergibt sich aus dem Quotienten von aufgebrachter Prüfkraft und Fläche des bleibenden Eindrucks auf der Probe. Zur Berechnung der Oberfläche des verbleibenden mehr oder weniger pyramidenförmigen Eindrucks

> wird der Mittelwert der beiden Diagonalen d1 und d2 verwendet, da die Grundfläche von Vickers-Eindrücken häufig nicht exakt quadratisch ist (Bild 10). Weiche Materialien ergeben häufig einen großen Eindruck und harte Werkstoffe einen kleinen. Der Vickers-Härtebereich ist der Norm (ISO 6507) zu entnehmen. Je nach Prüfkraft und verwendetem Probenmaterial liegt der HV-Wert zwischen 1 und 3.000 HV.

> Die Längen c1-c4 der meist an den Ecken des Eindrucks entstehenden Risse können zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung der Bruchzähigkeit herangezogen werden. Sie werden gemessen, um den Widerstand gegen Rissausbreitung zu erklären. Theoretische Modelle zur Abschätzung der Bruchzähigkeit KIC basieren auf einem festigkeitsmechanischen Ansatz. Dabei werden unter Berücksichtigung einer einfachen





Slag sample / Schlacke Proben						
	ŀ	ΗV	Кс			
Phases Phasen	Mean Mittelwert	Stdev Standard- abweichung	Mean Mittelwert	Stdev Standard- abweichung		
Inclusion-chrystal inschluss-kristallin	1188,83	96,98	3.55	0.82		
Inclusion-amorph inschluss-amorph	958.9	135.03	2.66	0.99		
Matrix-chrystal Matrix-kristallin	850.65	110.45	1.91	0.8		
Matrix-amorph Matrix-amorph	633.15	95.23	1.59	0.57		

Ε

Ε

T

200

100

0

Inclusion-Crystal

Table 4. Vickers hardness and fracture toughness and associated standard deviations for different inclusion and matrix phases. Tabelle 4. Vickers-Härte und Bruchzähigkeit sowie zugehörige Standardabweichungen für verschiedene Einschluss- und Matrix-Phasen. Source/Quelle: IART

propagation. Theoretical models for estimating fracture toughness KIC are based on a strength of materials theory approach. Thereby, stress intensity factors are calculated for radial-median cracks – also known as Palmqvist cracks – considering a simple crack geometry (17, 18).

The results of the investigation of hardness and fracture toughness of different slag phases by Vickers hardness test are shown in Table 4. The measurements were carried out using Micro Vickers hardness tester, model Shimadzu HMV-G21DT.

Figure 11 shows that there are significant differences in hardness and fracture toughness between inclusions and matrix. The crystalline phases show higher values for both inclusions and matrix.

## 2.2.5 Density of selected slag phases

Macroscopically, inclusions and matrix were identified from fractions < 12.5 mm of the bulk sample for a density and magnetic susceptibility study. The inclusions were visually classified as type A, rounded inclusions, and type B or B', non-rounded inclusions/fractions (Figure 12). By hand picking, 13 g, 10 g, and 6 g were collected respectively for density difference and magnetic susceptibility tests.

The density was determined using a Hubbard pycnometer. This consists of a bottle body and a cap containing a capillary. For proper density determination, it was necessary to remove air pockets (pore space open pores) by using a vacuum chamber. Each density measurement was performed three times for each sample. The measurement was performed at 20 °C room temperature.

It was found that the densities of the inclusions type A, B and B' with values of 5.77 g/cm<sup>3</sup>, 5.93 g/cm<sup>3</sup> and 5.79 g/cm<sup>3</sup>, respectively, are about twice as high as those of the matrix with 2.86 g/cm<sup>3</sup> (Figure 13). This suggests considerable potential for density sorting to separate the valuable inclusions.

## 2.2.6 Susceptibility of selected phases

Magnetic susceptibility is a petrophysical parameter and is controlled by the type and amount of magnetic mineral phases contained in a mineral material. Based on its magnetic properties, material can be classified as paramagnetic, diamagnetic and



Fig. 11. Fracture toughness (top) and Vickers hardness (bottom) of the investigated slag phases. // Bild 11. Bruchzähigkeit (oben) und Vickershärte (unten) der untersuchten Schlackephasen. Source/Quelle: IART

Matrix-Crystal

Matrix-Amorph

Inclusion-Amorph

Rissgeometrie für radial-mediane Risse – auch bekannt als Palmqvist-Risse – Spannungsintensitätsfaktoren berechnet (17, 18).

Die Ergebnisse der Untersuchung von Härte und Bruchzähigkeit verschiedener Schlackephasen mittels Vickers-Härtetest sind in Tabelle 4 dargestellt. Die Messungen wurden mit dem Micro Vickers Härteprüfgerät, Modell Shimadzu HMV-G21DT durchgeführt.

Bild 11 ist zu entnehmen, dass es sowohl bei Härte als auch bei Bruchzähigkeit markante Unterschiede zwischen Einschlüssen und Matrix gibt. Dabei weisen die kristallinen Phasen sowohl für Einschlüsse als auch für die Matrix jeweils höhere Werte auf.

#### 2.2.5 Rohdichte ausgewählter Schlackephasen

Makroskopisch wurden Einschlüsse und Matrix aus Fraktionen <12,5 mm der Großprobe für eine Untersuchung der Dichte und der magnetischen Suszeptibilität identifiziert. Die Einschlüsse wurden visuell als Typ A, abgerundete Einschlüsse, und Typ B bzw. B', nicht abgerundete Einschlüsse/Bruchstücke, klassifiziert (Bild 12). Per Handklaubung wurden 13g, 10g und 6g entsprechend für Dichteunterschieds- und magnetische Suszeptibilitätstests gesammelt.

Die Rohdichte wurde unter Verwendung eines Hubbard-Pyknometers bestimmt. Dieses besteht aus einem Flaschenkörper und einer Kappe, die eine Kapillare enthält. Für eine korrekte



Fig. 12. Matrix and inclusion types. // Bild 12. Klassen von Einschlüssen. Photos/Fotos: IART

ferromagnetic. Due to the exclusive presence of Fe as a ferromagnetic material in the inclusions, it was decided to perform an analysis to determine whether the corresponding magnetic properties of the phases show sufficiently large differences to envisage magnetic separation after digestion.

The measurements were performed using a magnetic susceptibility scale, model MSB MK II. Three representative subsamples of each material (inclusion A, B, B' and matrix) were analyzed. The measurements were repeated three times each. Figure 14 shows the average susceptibility data obtained for each of the samples. The columns indicate a significant susceptibility difference between matrix and inclusions, which should be amenable as a sorting characteristic.

### 3 Summary and conclusions

The results of the study obtained by a number of investigation methods and presented here demonstrate, how a metallurgical residual material currently disposed of as waste can be systematically investigated with an emphasis on technological recovery options.

The differences between inclusions and matrix, which were determined in the course of these investigations and which can be used for the recovery of a significant amount of the Mn content from the MnSiFe slags investigated, are summarized in Table 5.



Dichtebestimmung war es notwendig, Lufteinschlüsse (Porenraum offene Poren) durch eine Vakuumkammer zu entfernen. Jede Dichtemessung wurde dreimal für jede Probe durchgeführt. Die Messung erfolgte bei 20 °C Raumtemperatur.

Es zeigte sich, dass die Rohdichten der Einschlüsse Typ A, B und B' mit Werten von 5,77 g/cm<sup>3</sup>, 5,93 g/ cm<sup>3</sup> bzw. 5,79 g/cm<sup>3</sup> etwa doppelt so hoch sind, wie die der Matrix mit 2,86 g/cm<sup>3</sup> (Bild 13). Daraus lässt sich erhebliches Potential für eine Dichtesortierung zur Abtrennung der wertstoffhaltigen Einschlüsse ableiten.

#### 2.2.6 Suszeptibilität ausgewählter Phasen

Die magnetische Suszeptibilität ist ein petrophysikalischer Parameter und wird durch die Art und Menge der in einem mineralischen Gefüge enthaltenen magnetischen Mineralphasen gesteuert. Aufgrund seiner magnetischen Eigenschaften kann Material in paramagnetisch, diamagnetisch und ferromagnetisch eingeteilt werden. Aufgrund des ausschließlichen Vorkommens von Fe als ferrmagnetischem Material in den Einschlüssen wurde beschlossen, eine Analyse durchzuführen, ob die entsprechenden magnetischen Eigenschaften der Phasen hinreichend große Unterschiede aufweisen, um eine Magnetscheidung nach dem Aufschluss ins Auge zu fassen.

Die Messungen wurden mit einer magnetischen Suszeptibilitätswaage Modell MSB MK II durchgeführt. Von jeder Probe (Einschluss A, B, B' und Matrix) wurden drei repräsentative Unterproben untersucht. Die Messungen wurden jeweils dreimal wiederholt. Bild 14 zeigt die durchschnittlichen Suszeptibilitätsdaten, die für jede der Proben erhalten wurden. Dabei zeigt sich ein signifikanter Suszeptibilitätsunterschied, der sich sehr gut als Sortiermerkmal eignen sollte.



Fig. 14. Susceptibility of inclusions and matrix. Bild 14. Suszeptibilität von Einschlüssen und Matrix. Source/Quelle: IART

Matrix	Inclusions / Einschlüsse		
Brittle	Less brittle		
Spröde	Weniger Spröde		
Less competent	Competent		
Weniger fest	Fest		
Low density / Geringe Dichte	High density / Hohe Dichte		
(2.9 g/cm³)	(~5.8 g/cm³)		
Non-magnetic	Weakly magnetic		
Nicht magnetisch	Schwach magnetisch		

Table 5. Comparison of determined property differences of inclusions and matrix for the investigated MnSiFe slag. Tabelle 5. Zusammenfassende Gegenüberstellung ermittelter Eigenschaftsunterschiede von Einschlüssen und Matrix bei der untersuchten MnSiFe-Schlacke. Source/Quelle: IART

Taking into consideration the above assessment of the mineralogical and mechanical properties of the MnFeSi slags, the following conclusions can be obtained:

- An integrative analysis by QMA and MLA method and combination of the corresponding results of optical microscopy and SEM allow to determine not only the mineral phases present, but also textural features relevant to the understanding of the material.
- The micromechanical behaviour shows interesting results that should be evaluated in order to select the best type of stress for

## 3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Mit der hier vorgestellten Untersuchung wurden Methoden vorgestellt, die am Beispiel einer MnSiFe-Schlacke zeigen, wie durch systematische Untersuchungen ein aktuell als Abfall deponierter metallurgischer Reststoff hinsichtlich technologischer Verwertungsmöglichkeiten untersucht werden kann, um ihn wieder in Wert zu setzen.

Die Unterschiede zwischen Einschlüssen und Matrix, die im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelt wurden und für eine Rückgewinnung eines maßgeblichen Mn-Anteils aus den untersuchten MnSiFe-Schlacken genutzt werden können, sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Unter Berücksichtigung der obigen Bewertung der mineralogischen und mechanischen Eigenschaften der MnFeSi-Schlacken können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Eine integrative Analyse mittels QMA- und MLA-Methode und Kombination der entsprechenden Ergebnisse von Lichtmikroskopie und SEM ermöglichen, nicht nur die vorhandenen Mineralphasen, sondern auch für das Materialverständnis relevante Texturmerkmale zu bestimmen.
- Das mikromechanische Verhalten zeigt interessante Ergebnisse, die ausgewertet werden sollten, um die beste Beanspruchungsart für die Zerkleinerungsprozesse auszuwählen. Eine selektive Zerkleinerung sollte zumindest bezüglich ihrer technischen Machbarkeit geprüft werden.

the comminution processes. Selective comminution should at least be investigated in terms of its technical feasibility.

- Through MLA studies it was found that there is a significant iron concentration in the inclusions that could be used as a tracer for the phases to be separated.
- There is an obvious difference in properties between the phases grouped as matrix and the phases grouped as inclusions, not only because of their magnetic behavior, but also because the density of the inclusions is twice higher.
- Although the susceptibility values for the inclusion phases are higher, these are nevertheless classified as being in the range of relatively low magnetism. Therefore, a strong-field magnetic separation is considered for their separation.

It can be concluded, that a thorow investigation of the physical properties of a material currently dumped as waste, reveals opportunities to recover valuable components from those materials and, in the best case, commercialize the various phases. The next step will the development of technical concepts that proof the correctness of the investigations and assumptions presented here.

### Funding

This research is part of the Greeny project (Grinding Energy Efficiency) supported by EIT Raw Materials, grant project 18009, and by the European Union for the H2020 call.

### References / Quellenverzeichnis

- (1) Kumar, S.; García-Triñanes, A.; Teixera-Pinto A.: Development of alkali activated cement from mechanically activated silico-manganese (SiMn) Slag. In : Cement and Concrete Composite, 2013, 40, pp. 7–13, doi :10.1016/j.cemconcomp.2013.03.026.
- (2) Digernes, M. N.; Rudi, L.; Andersson, H.; Stålhane, S.; Wasbø, S. O.; Knudsen, B. R.: Global optimisation of multi-plant manganese alloy production. In : Computers & Chemical Engineering, 2018, 18, pp. 78–92, doi: 10.1016/j.compchemeng.2017.12.001.
- (3) Clarke, C.; Upson, S. A.: Global portrait of the manganese industry – A socioeconomic perspective. In : Neurotoxicology 2017, 58, pp. 173–179, doi:10.1016/j.neuro.2016.03.013.
- (4) Olsen, S. E.; Tangstad, M.; Lindstad, T.: Production of manganese ferroalloys. Tapir Akademisk Forlag, Trondheim/Norway, 2007; ISBN 9788251921916 8251921910.
- (5) Ayala, J.; Fernández, B.: Recovery of manganese from silicomanganese slag by means of a hydrometallurgical process. In: Hydrometallurgy 2015, 158, pp. 68–73, doi:10.1016/j.hydromet.2015.10.007.
- (6) Malfliet, A.; Peys, A.; Di Maria, A.: Slag Valorisation Symposium, Mechelen, 2019, p. 442.
- (7) Piatak, N. M.; Parsons, M. B.; Seal, R. R.: Characteristics and environmental aspects of slag: A review. In: Appl. Geochemistry 2015, 57, pp. 236–266, doi:10.1016/j.apgeochem.2014.04.009.
- (8) Kim, B. S.; Jeong, S. B.; Jeong, M. H.; Ryu, J. W.: Upgrading of manganese from waste silicomanganese slag by a mechanical separation process. In: Mater. Trans. 2011, 52, pp. 1705–1708, doi:10.2320/ matertrans.M2011114.
- (9) Semsari Parapari, P.; Parian, M.; Forsberg, F.; Rosenkranz, J.: Characterization of ore texture crack formation and liberation by quantitative analyses of spatial deformation. In: Miner. Eng. 2020, 157, p 106577, doi:10.1016/j.mineng.2020.106577.
- (10) ISRM International Society for Rock Mechanics: Suggested method for determining point load strength. Commission on Testing Method. Working Group on Revision of the Point Load Test Method. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geo-mech. Abstr. 1985, Vol. 22, No. 2, pp. 51–60.

- Durch MLA-Untersuchungen wurde festgestellt, dass in den Einschlüssen eine signifikante Eisenkonzentration vorhanden ist, die als Marker für die zu trennenden Phasen verwendet werden könnte.
- Es gibt einen offensichtlichen Unterschied in den Eigenschaften zwischen den als Matrix gruppierten Phasen und den als Einschlüsse gruppierten Phasen, nicht nur wegen ihres magnetischen Verhaltens, sondern auch aufgrund der doppelt so hohen Dichte der Einschlüsse.
- Obwohl die Suszeptibilitätswerte für die Einschlussphasen höher sind, werden sie dennoch als im Bereich eines relativ geringen Magnetismus eingeordnet. Daher kommt für ihre Abtrennung eine Starkfeldmagnetscheidung infrage.

Abschließend ist festzustellen, dass eine gründliche Untersuchung der physikalischen Eigenschaften eines derzeit als Abfall deponierten Stoffstroms Möglichkeiten aufzeigt, wertvolle Komponenten aus diesem zurückzugewinnen und in den Stoffkreislauf zurückzuführen. Im nächsten Schritt sollten technische Konzepte entwickelt und überprüft werden, welche die Korrektheit der hier vorgestellten Untersuchungen und Annahmen belegen.

## Funding

Diese Forschung ist Teil des Greeny-Projekts (Grinding Energy Efficiency), das von EIT Raw Materials, Förderprojekt 18009, und von der Europäischen Union für den H2020-Aufruf unterstützt wird.

- (11) Raaz, V.: Charakterisierung der Gesteinsfestigkeit mit Hilfe eines modifizierten Punktlastversuches. In: Z. geol. Wiss. 30, 2002, Nr. 3, S. 213–226.
- (12) Broch, E.; Franklin, J. A.: The Point-Load Strength Test. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. & Geomech. Abstr., 1972, Vol. 9, pp. 669–697.
- (13) Popov, O.: Beitrag zur Mathematisch-Petrographischen Gefügecharakterisierung für die Beurteilung der Festgesteine hinsichtlich ihrer Aufbereitung und ihrer Produkteigenschaften. TU Bergakademie Freiberg, Freiberg/Germany, 2007.
- (14) Popov, O; Lieberwirth, H.; Folgner, T.: Quantitative Charakterisierung der Festgesteine zur Prognostizierung des Gesteinseinflusses auf relevante Produkteigenschaften und Systemkenngrößen. Teil 1: Anwendung der quantitativen Gefügeanalyse. In: AT Miner. Process. 2014, 07–08, S. 76–88.
- (15) Popov, O.; Talovina, I.; Lieberwirth, H.; Duryagina, A.: Quantitative Microstructural Analysis and X-Ray Computed Tomography of Ores and Rocks – Comparison of Results. In: Minerals, 2020, 10, pp. 1–18.
- (16) Mwanga, A.: Test Methods for Characterising Ore Comminution Behavior in Geometallurgy. 2014.
- (17) Rios, C. T.; Coelho, A. A.; Batista, W. W.; Gonçalves, M. C.; Caram, R.: ISE and fracture toughness evaluation by Vickers hardness testing of an Al<sub>3</sub>Nb-Nb<sub>2</sub>Al-AlNbNi in situ composite. J. Alloys Compd. 2009, 472, pp. 65–70, doi:10.1016/j.jallcom.2008.04.016.
- (18) Tabor, D.: The physical meaning of indentation and scratch hardness. In: Br. J. Appl. Phys. 1956, 7, pp. 159–166, doi:10.1088/0508-3443/7/5/301.

### Authors / Autoren

Dipl. Geol. Arturo H. Bravo, Dr.-Ing. Oleg Popov, Prof. Dr.-Ing. Holger Lieberwirth, Institut für Aufbereitungsmaschinen und Recycling-Systemtechnik (IART), TU Bergakademie Freiberg, Freiberg