



Lehrstuhl für Nichteisenmetallurgie

Masterarbeit

The background features a large, faint watermark of the University of Leoben seal. The seal is circular and contains a shield with four quadrants: top-left shows crossed hammers, top-right shows a stork, bottom-left shows a rampant lion, and bottom-right shows a mountain range. The text 'ALMA MATER LEOBENSIS' is written around the perimeter of the seal.

Alternative Säuren bei der Aufarbeitung  
von Magnesiumsalzschlacken

David Neuschitzer, B.Sc.

September 2020

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Masterarbeit unterstützt haben.

Allen voran gilt mein Dank Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.-mont. Helmut Antrekowitsch für die abschließende Korrektur und Benotung dieser Masterarbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Dr.mont. Claudia Kerschbaumer für die Unterstützung bei der Entwicklung der Versuche und Versuchsplanung bedanken.

Darüber hinaus danke ich Dipl.-Ing. Eva Gerold für die Betreuung und Korrektur dieser Arbeit.

Außerdem gilt mein Dank den Mitarbeitern des Chemielabors und der Werkstätte des Instituts für Nichteisenmetallurgie für die Unterstützung bei der Versuchsdurchführung.

## Abstract

In this master thesis, magnesium salt slags were dissolved in a two-step leaching process in order to generate different salts from the solutions. The potential for a further use of the salts was evaluated with specific analyses. The leaching process consists of a neutral leaching step with water as well as an acidic step, where a mineral acid is applied. Because this method was originally developed and tested using hydrochloric acid, the main focus of this thesis rested upon tests regarding the qualification of other mineral acids as leaching agents. A fundamental characterisation of two different magnesium salt slags enabled the design of an appropriate leaching process and in consequence to attain a variety of salt products. After analysing the chemical composition, it should be acknowledged that due to the high concentration of impurities in the salts generated by the acidic leaching, the possibility of using them in the common fields of application do not seem probable. Nevertheless, it can be stated that the amount of waste requiring disposal can be reduced to four percent of the original. This exhibits considerable significance, owing to the fact that magnesium salt slag is regarded as an environmental hazard.

## Kurzfassung

Bei der vorliegenden Masterarbeit wurde mit einem zweistufigen Laugungsverfahren Magnesiumsalzschlacke aufgelöst, um aus den erhaltenen Lösungen Salze zu gewinnen. Durch gezielte Analysen soll das Potenzial für eine weitere Verwendung der Salze abgeschätzt werden. Der Prozess besteht aus einem ersten Laugungsschritt mit Wasser und einem Zweiten, bei welchem eine Mineralsäure als Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Nachdem dieses Verfahren für Salzsäure konzipiert und getestet wurde, lag der Fokus im Rahmen dieser Arbeit darauf andere Mineralsäuren als mögliche Reagenzien in der zweiten Stufe zu verwenden. Dabei kam erst Schwefelsäure und in weiterer Folge auch Salpetersäure zum Einsatz. Eine grundsätzliche Charakterisierung von zwei verschiedenen Magnesiumsalzschlacken ermöglichte es, den Laugungsprozess auszulegen und verschiedene Produktsalze zu gewinnen. Nach Analyse der chemischen Zusammensetzung muss jedoch konstatiert werden, dass auf Grund der hohen Verunreinigungsgehalte in den Salzen aus der sauren Laugung die Möglichkeit einer Verwendung in den gängigen Anwendungsgebieten nicht als wahrscheinlich einzustufen ist. Da Magnesiumsalzschlacke als gefährlicher Reststoff deklariert wird, ist es als positiv zu bewerten, dass sich die Menge an zu deponierendem Feststoff durch das Laugungsverfahren auf etwa vier Prozent des ursprünglichen Gewichts reduzieren lässt.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu „Gute wissenschaftliche Praxis“ gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

## **Affidavit**

I declare on oath that I wrote this thesis independently, did not use other than the specified sources and aids, and did not use any unauthorized aids.

I declare that I have read, understood, and complied with the guidelines of the senate of the Montanuniversität Leoben for “Good Scientific Practice”.

Furthermore, I declare that the electronic and printed version of the submitted thesis are identical, both, formally and with regard to content.

.....  
Vorname Nachname

Leoben, September 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>THEMA UND AUFGABENSTELLUNG .....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>RECYCLING VON MAGNESIUMSCHROTT .....</b>	<b>3</b>
3.1	Methoden des Magnesiumrecyclings im Überblick .....	4
3.1.1	Recycling von Neuschrott .....	4
3.1.2	Recycling von Altschrott .....	7
3.1.3	Recycling von magnesiumhaltigen Bearbeitungsspänen .....	8
3.1.4	Magnesiumrecycling durch Destillation .....	9
3.2	Umgang mit magnesiumhaltigen Reststoffen .....	10
3.2.1	Gesetzliche Lage .....	11
3.2.2	Aufarbeitung von Krätze und Schlamm .....	13
3.3	Magnesiumsalze aus der Aufarbeitung von Krätze und Schlamm .....	15
3.3.1	Magnesiumchlorid .....	15
3.3.2	Magnesiumsulfat .....	19
3.3.3	Magnesiumnitrat .....	22
<b>4</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG VON MAGNESIUMSALZSCHLACKEN .....</b>	<b>24</b>
4.1	Analyse der Ausgangsstoffe .....	25
4.1.1	Analyse der Zusammensetzung mittels RFA .....	25
4.1.2	Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie .....	26
4.2	Ermittlung des Salzgehalts mittels Neutrallaugung .....	27
4.2.1	Versuchsdurchführung .....	28
4.2.2	Ergebnisse .....	28
4.3	Bestimmung des Metallgehalts .....	29
4.3.1	Ermittlung der Legierungszusammensetzung mittels EDX-Analyse .....	29
4.3.2	Versuchsdurchführung .....	30
4.3.3	Berechnungen zur Metallgehaltsbestimmung .....	32
4.3.4	Ergebnisse .....	36
4.4	Reaktionsenthalpiebestimmung .....	36
4.4.1	Versuchsaufbau .....	36
4.4.2	Versuchsdurchführung .....	37
4.4.3	Berechnungen zur Reaktionsenthalpiebestimmung .....	39
4.4.4	Ergebnisse .....	44
4.5	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse aus der Charakterisierung der Mg-Salzschlacken .....	46
4.5.1	Analyse der Ausgangsstoffe .....	47
4.5.2	Salzgehalt .....	47
4.5.3	Metallgehalt .....	48
4.5.4	Reaktionsenthalpie .....	50
<b>5</b>	<b>ERSTELLEN EINER MASSENBILANZ .....</b>	<b>52</b>
5.1	Versuchsdurchführung .....	53
5.2	Ergebnisse aus der Massenbilanz .....	57
5.2.1	Analyse der Neutrallaugungssalze .....	58

---

5.2.2	Analyse der Salze aus der sauren Laugung mittels $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	61
5.2.3	Analyse der Salze aus der sauren Laugung mittels $\text{HNO}_3$ .....	65
5.2.4	Analyse des Inertstoffs.....	68
5.3	Diskussion der Ergebnisse aus der Massenbilanz .....	70
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....</b>	<b>72</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS.....</b>	<b>74</b>
<b>8</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>77</b>
<b>9</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS .....</b>	<b>79</b>

# 1 Einleitung

Die Produktion von Magnesium hat in den letzten 30 Jahren einen rasanten Anstieg erfahren. Die treibenden Faktoren dafür sind der steigende Bedarf an Magnesiumdruckgussteilen für die Automobilindustrie, aber auch die wachsende Aluminium- und Stahlherstellung, wo dieses Metall als Legierungselement bzw. als Entschwefelungsmittel Verwendung findet.

Magnesium wird heute größtenteils primär über zwei mögliche Herstellwege gewonnen. Entweder mittels Schmelzflusselektrolyse aus wasserfreiem  $MgCl_2$ , oder durch silikothermische Reduktion von gebranntem Dolomit ( $CaO \cdot MgO$ ), bei welcher Ferrosilizium als Reduktionsmittel zum Einsatz kommt. In etwa 90 % des produzierten Magnesiums stammen zurzeit aus China, wobei hauptsächlich die silikothermische Magnesiumgewinnung in Form des Pidgeon-Verfahrens zum Einsatz kommt. [1]

In Europa gibt es zurzeit nur sekundäre Magnesiumhütten, die ausschließlich sehr reine Schrotte durch Umschmelzen verwerten. Außerdem lässt sich Downcycling betreiben, in dem Magnesiumschrott der Aluminium- sowie Eisen- und Stahlindustrie zugeliefert wird. Wie so häufig in der Metallurgie, führen die Produktion von Magnesium als auch die Schrottsammelprozesse zu Schrotten und Reststoffen, welche hohe Anteile an Verunreinigungen aufweisen, und deshalb speziell in Mitteleuropa aufgrund der vergleichsweise strengen Gesetzeslage problematisch sind. [1]

Neben den hohen Verunreinigungsgehalten, liegen die erwähnten Magnesiumreststoffe oft in sehr feiner Form vor, was zu einer hohen Entflammbarkeit führt. Bei den Verunreinigungen in bestimmten Schrotten handelt es sich außerdem nicht nur um metallische Legierungsbestandteile, sondern auch um Kühl- und Schmiermittel, oder verbrauchten Abdecksalzen von welchen unter Umständen eine Gefahr der Wasser- und Umweltverschmutzung ausgeht. Letzteres hat dazu geführt, dass Reststoffe wie Magnesiumkrätze oder Magnesiumsalzschlacke, die sowohl bei primärer als auch bei sekundärer Magnesiumherstellung anfallen, im deutschsprachigen Raum nur mehr untertage deponiert werden dürfen. Da eine solche Endlagerung jedoch nicht nur kostenintensiv, sondern auch schwer verfügbar ist, stehen die mitteleuropäischen Magnesiumhütten zurzeit vor der Herausforderung neue Verfahren zu entwickeln, die es ermöglichen, ihre als gefährlich deklarierten Schrotte und Abfälle einer Aufarbeitung zuzuführen. Dabei besteht entweder die Möglichkeit sie zu einem Zwischenprodukt zu verarbeiten, von welchem eine Rückführung in Industrieprozesse erfolgen kann, oder sie so umzuwandeln, dass eine Deponierung zu einem vertretbaren Preis gangbar wird. Für Magnesiumsalzschlacken gehen die Entwicklungen in diesem Zusammenhang in Richtung einer Kombination aus den erwähnten Optionen. [1, 2]

## 2 Thema und Aufgabenstellung

Um die zukünftige Produktion von Magnesium ökologisch und ökonomisch sinnvoll gestalten zu können, ist es unabdingbar, sämtliche Schrotte, die im Laufe von primärer oder sekundärer Produktion anfallen, einem Recycling oder einer Aufarbeitung zuzuführen. Dazu müssen bestehende Wiederverwertungsprozesse verbessert und ausgebaut werden, aber auch die Entwicklung von neuen Verfahren ist dafür aus heutiger Sicht notwendig. Vor allem für Krätze, Tiegelschlamm und Salzschlacke sollte in Zukunft das Hauptaugenmerk auf der Entwicklung von Recycling-, oder Downcyclingverfahren liegen. Solche Technologien führen idealerweise zu einer Verwertung besagter Schrotte oder ermöglichen zumindest eine gefahrlose Deponierung. Beim Magnesiumschmelzen mit Salz kann der Anfall dieser Reststoffe bis zu 10 % des eingesetzten Gutes ausmachen. Im Rahmen der vorliegenden Masterarbeit konnte durch eine Literaturrecherche der Stand der Technik beim Recycling von Magnesium aufgezeigt werden. Insbesondere lag das Interesse dabei auf schon entwickelten Aufarbeitungskonzepten für Magnesium- und Aluminiumsalzschlacken. Ein Prozess der dabei besonders im Fokus stand besteht aus einer zweistufigen Laugung, wobei als Laugungsmittel Salzsäure zum Einsatz kommt. Die zentrale Aufgabenstellung bei den Untersuchungen besteht darin, Salzsäure durch andere Säuren zu ersetzen und die entstehenden Laugungsprodukte zu charakterisieren. Des Weiteren stellt die Recherche über mögliche Anwendungen für Magnesiumsalze, welche als Produkte aus dem erwähnten Aufarbeitungsprozess hervorgehen, einen wichtigen Eckpunkt der vorliegenden Masterarbeit dar.

### 3 Recycling von Magnesiumschrott

Die Recyclingfähigkeit von Magnesium wird durch zwei grundlegende Faktoren bestimmt, einerseits durch die Anwendung und andererseits durch die chemischen Eigenschaften des Metalls. Die häufigsten Einsatzgebiete sind neben Magnesiumlegierungen mit einem Anteil von knapp 40 %, Magnesium als Legierungsmetall in Aluminiumwerkstoffen mit etwa 40 bis 45 % und die Stahlschwefelung mit ca. 10 bis 15 %. Weitere Bereiche sind die Gießereiindustrie, die chemische Industrie oder die metallothermischen Reduktionsprozesse zur Herstellung von Titan (Kroll-Prozess) und hochreinen Pulvern aus Niob oder Tantal. Magnesium weist eine sehr hohe Affinität zu Sauerstoff und Stickstoff auf, weshalb bei Schmelzprozessen besondere Schutzmaßnahmen notwendig sind. Probleme hinsichtlich der Korrosion von Legierungen bereiten häufig die Elemente Kupfer und Nickel, die durch Verunreinigung des Magnesiumschrottes mit Aluminiumlegierungen oder als Oberflächenschutzschichten des Magnesiums in den Schrott gelangen. Aus diesem Grund steigt die Komplexität der notwendigen Recycling-Verfahren mit dem Verunreinigungsgrad des Schrotts. Anhand diesem werden die Schrotte in verschiedene Klassen eingeteilt. [1]

In Tabelle 1 ist eine mögliche Klassifizierung dieser Klassen aufgelistet. Für das Recycling sind vor allem die Klassen 1A, 1B, und 2 gut nutzbar, da sie nach einem Umschmelzen und einer Behandlung der Schmelze wirtschaftlich rezykliert werden können. [3]

Tabelle 1: Klassifizierung der Schrottarten nach [1]

Schrott- klasse	Zusammensetzung	Probleme	Methoden
1A	Sauberer, kompakter Schrott mit bekannter Zusammensetzung		Ohne Flussmittel
1B	Sauberer, sortenreiner Schrott mit großer Oberfläche		Mit Flussmittel
2	Sauberer Schrott mit Stahl- und Aluminiumeinsatz, aber ohne Kupfer und Nickel	Eisen- und Siliziumgehalt	Zerkleinerung, Magnetscheidung, IVB* oder Verdünnen
3	Trockene und saubere Bearbeitungsspäne	Hoher Oxidgehalt	Kompaktierung
4	Krätze, Tiegelschlamm ohne Flussmittel	Oxid- und Eisen-gehalt, Mg < 60 %	Erhöhter Flussmitteleinsatz, IVB*, oder Verdünnen
5	Beschichteter Schrott mit/ohne Stahl und Aluminiumeinsatz, aber kein Kupfer oder Nickel	Beschichtungen → Abbrand, Eisen-, Silizium-, Nickelgehalt	Sandstrahlen, thermisch Entschichten, IVB*, oder Verdünnen

6	Nasse, ölige Späne	Öl und Feuchte → Abbrand, Oxidgehalt	Thermisch Entschichten, Kompaktieren, mehr Flussmittel
7	Verunreinigter Schrott mit Eisen, Silizium, Kupfer und Nickel kontaminiert	Öl, Beschichtungen, Feuchte führen zu mehr Abbrand, Oxid- Eisen-, Kupfer- und Nickelgehalt	Zerkleinerung, Magnetscheidung, Sandstrahlen, thermisch Entschichten, chemische Behandlung IVB* und Verdünnen, Destillation
8	Flussmittelhaltiger Rückstand (Krätze, Salzschlacke)	Gehalt an Oxiden, Chloriden, Fluoriden, Eisen; Mg < 30 %	Hydrometallurgische Aufarbeitung <b>(noch nicht realisiert)</b> IVB* Intermetallische Verbindungsbildung

Hauptgrund für das Recycling von Magnesium sind die hohen Energie- und damit Kostenersparnisse im Vergleich zur primärmetallurgischen Herstellung. Statt 350 GJ/t sind für das Umschmelzen von hochwertigen sauberen Schrotten nur etwa 30 GJ/t notwendig [4]. Das Aufarbeiten von Magnesiumschrott der Klassen 3 bis 8 bei externen Recyclingbetrieben, besteht zu einem großen Teil aus der Verwertung von Magnesiumschrotten als Legierungsmittel in Aluminium-Gusslegierungen, als Entschwefelungsmittel in der Stahlindustrie oder als Kugelgraphitbildner in der Gießereiindustrie. Dabei handelt es sich aber um Downcycling. Echtes Recycling findet meist nur durch werksinternes Wiedereinschmelzen von Produktionsabfällen der Schrottklasse 1 statt (Inhouse-Recycling). [4, 5]

### 3.1 Methoden des Magnesiumrecyclings im Überblick

Damit ein Recycling von magnesiumhaltigen Schrotten bei Magnesiumhütten auf Interesse stößt, muss eine entsprechende Wirtschaftlichkeit gegeben sein. Diese ist in erster Linie von der Schrottklasse abhängig und kann auch vom Gesetzgeber durch Deponierungsvorschriften beeinflusst werden.

#### 3.1.1 Recycling von Neuschrott

Das Recycling von Neuschrott zeigt auf Grund der steigenden Verwendung von Magnesiumlegierungen in der Automobilbranche einen Anstieg. Die Magnesiumteile werden mit einem Druckgießverfahren hergestellt, wobei durch Gießen und Entgraten

Produktionsschrott im Ausmaß von 30 bis 80 % des Einsatzmaterials entsteht. Dieser kann sortenrein gesammelt und nach einer Aufbereitung bestehend aus Zerkleinern, Separieren, Trocknen und Vorwärmen direkt oder indirekt intern recycelt werden. Das direkte Chargieren dieses Schrottes in den Gießofen kann zur Anreicherung von Verunreinigungen führen, weshalb für das Inhouse-Recycling meist separate Schmelz- und Behandlungsöfen Verwendung finden. Aufgrund ihres reaktiven Charakters ist ein Schutz der Magnesiumschmelze durch Schutzgase oder Abdecksalze gegen Oxidation unabdingbar. Grundsätzlich lässt sich zwischen salzgestützten und salzfreien Umschmelzverfahren unterscheiden. Neben dem Schutz des flüssigen Metalls wird beim Recycling von Magnesium-Neuschrott auch eine Behandlung der Schmelze durchgeführt. Diese ist notwendig, da mit dem Schrott die Einbringung von Wasserstoff und Oxiden erfolgt und es zu weiterer Oxid-, Nitrid- und Hydroxidbildung durch Reaktion mit dem Luftsauerstoff kommen kann. Auch Salzbestandteile gelangen gegebenenfalls in die Schmelze. Des Weiteren begünstigen Temperaturschwankungen die Bildung intermetallischer Phasen. Die Entfernung von Partikeln und gelösten Gasen aus der Schmelze ist von großer Relevanz und geschieht durch eine Spülung mit Argon oder Stickstoff. [1, 4]

- Salzgestütztes Umschmelzen

Dabei werden offene Stahltiegel verwendet, in welchen das Erschmelzen der aufbereiteten Schrotte unter einer flüssigen Salzschrift stattfindet. Abdecksalze auf Carnallitbasis ( $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) sind die dafür gängige Variante in Westeuropa. Diese bilden niedrigschmelzende eutektische Gemische aus Magnesium-, Kalium-, Calcium- sowie Natriumchlorid und schützen so die Magnesiumschmelze bis zu einer Temperatur von ca. 800 °C vor Oxidation. Neben der Inertgasspülung werden auch Raffinationssalze in die Schmelze eingerührt, um nichtmetallische Verunreinigungen abzubinden. Infolge der Schmelzereinigung entsteht eine trockene Krätze an der Badoberfläche, die neben den abgebundenen Verunreinigungen auch Magnesium und Abdeck- bzw. Raffinationssalze enthält. Diese lässt sich abziehen und einer Deponierung zuführen. [1, 6]

Aufgrund der damit einhergehenden Umweltproblematik gibt es Bestrebungen, Verfahren zur Aufarbeitung dieser Salzschlacken und Krätzen zu entwickeln (siehe 3.2.2 Aufarbeitung von Krätze und Schlamm).

Die gereinigte Schmelze gelangt anschließend mit Hilfe eines Pumpsystems in einen Warmhalteofen mit dichtem Deckel, der mit Schutzgasen beaufschlagt ist. Von dort aus wird die Schmelze zu Masseln vergossen. [1, 3]

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des salzgestützten Umschmelzverfahrens.

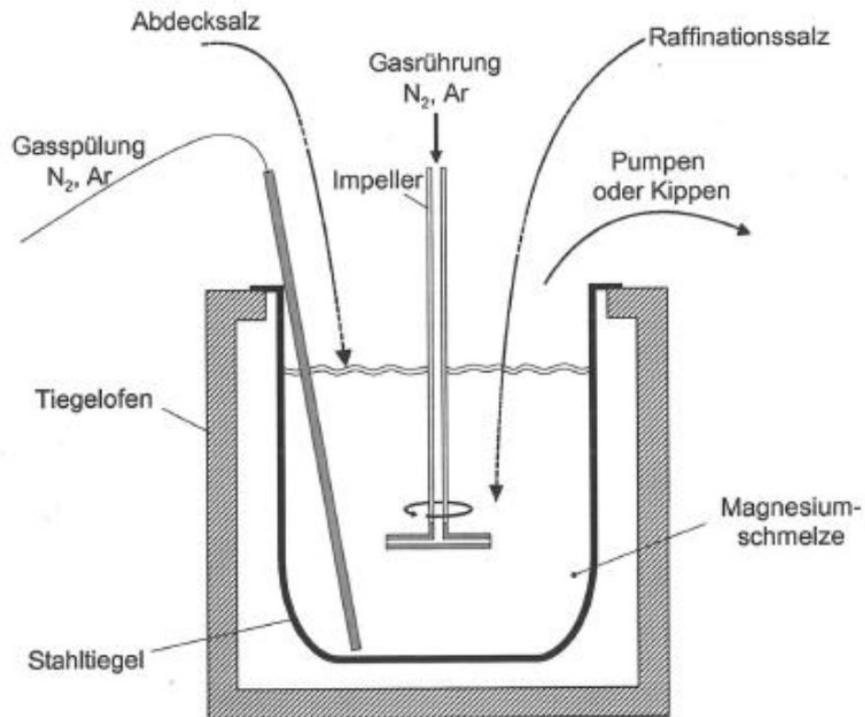


Abbildung 1: Salzgestützter Umschmelzprozess von Magnesiumschrotten [6]

- Salzfreies Umschmelzen

Die salzfreie Variante des Umschmelzens nutzt Schutzgase, welche in einen abgedichteten Ofenraum eingebracht werden, um die Magnesiumschmelze vor Oxidation zu schützen. Als Schutzgase kommen SO<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und Ar, teilweise auch zusammen mit trockener Luft, zum Einsatz. Über das Einbringen von Spülgasen wie Ar und N<sub>2</sub> werden gelöste Gase und nichtmetallische Verunreinigungen entfernt sowie eine homogene Temperaturverteilung eingestellt. An der Schmelzbadoberfläche entsteht so eine salzfreie Magnesiumkrätze, die regelmäßig abgezogen werden muss. Prinzipiell besteht das salzfreie Umschmelzen aus zwei Teilschritten. Im ersten Schritt erfolgt ein Einschmelzen des aufbereiteten und vorgewärmten Schrotts, während in der zweiten Stufe in einem Halteofen die Feinraffination erfolgt. Zur Verfügung stehen Mehrkammerofenkonzepte, welche beide Arbeitsschritte miteinander verbinden. Die Abbildung 2 zeigt das Prinzip eines Einofensystems mit drei Kammern. [1, 7]

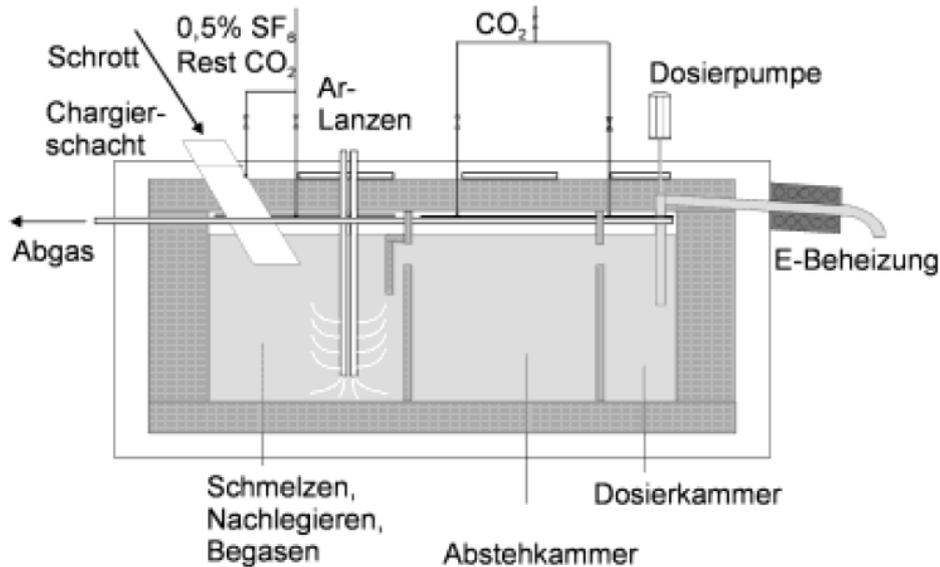


Abbildung 2: Dreikammersystem in einem Ofen für das Recycling von Neuschrott [7]

Des Weiteren gibt es auch noch das in Abbildung 3 dargestellte Zweiofensystem, welches über einen Schmelz- und einen Gießofen verfügt, die über ein beheiztes Rohr miteinander verbunden sind. [1, 6]

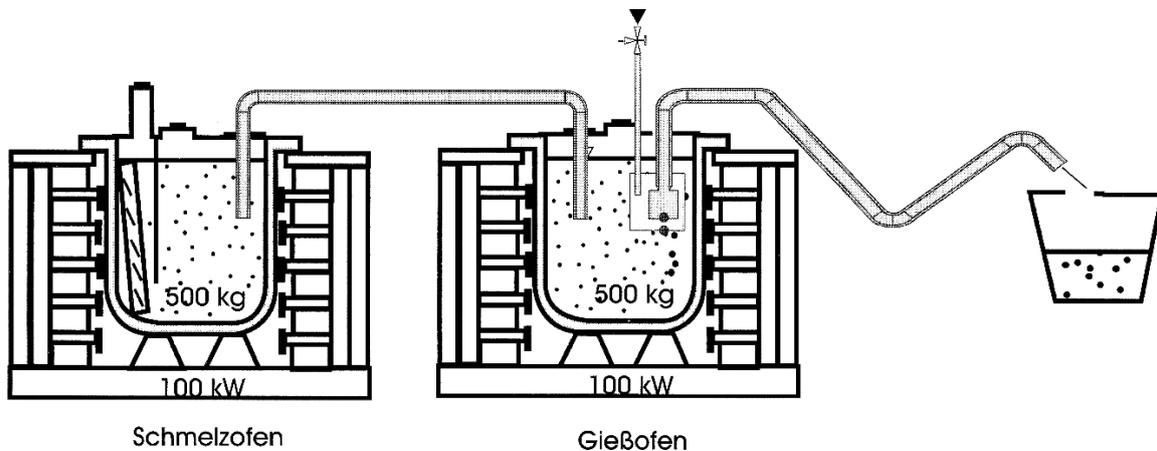


Abbildung 3: System mit zwei separaten Öfen für das Recycling von Neuschrott [8]

### 3.1.2 Recycling von Altschrott

Als Magnesium-Altschrotte werden Bauteile aus Magnesiumwerkstoffen bezeichnet, die am Ende ihrer Lebensdauer durch Demontage in das Schrottsammelsystem gelangen. Da eine sortenreine Sammlung an dieser Stelle sehr schwierig ist, steht meist ein Mischschrott zur Verfügung, der unterschiedliche Legierungen mit Eisen, Kupfer, Nickel, Aluminium und Silizium enthält. Auch auf Grund von anhaftenden Verunreinigungen ist die Verarbeitung dieser Schrotte zu Strukturmagnesium, wie dies für Neuschrotte üblich ist, nur mit erhöhtem Aufbereitungs- und Reinigungsaufwand sowie einer schlechteren Ausbringung technisch

realisierbar. Dementsprechend steigt auch die Menge an anfallender Krätze und Salzschlacke, die unter Umständen einer Deponierung bedürfen. Verfahrenstechnisch erfolgt auch hier ein salzgestütztes oder salzfreies Umschmelzen des aufbereiteten Altschrotts. [4, 6, 9]

### 3.1.3 Recycling von magnesiumhaltigen Bearbeitungsspänen

Je nach Magnesiumwerkstoff und Art der Bearbeitung fallen die Späne in unterschiedlicher Form, Größe, mehr oder weniger verunreinigt mit Kühlschmierstoffen, sortenrein oder vermischt an. Auf Grund der großen spezifischen Oberfläche weisen Späne einen Oxidgehalt von bis zu 5 % auf und neigen unter bestimmten Bedingungen wegen der hohen Reaktionsfähigkeit zur Selbstentzündung. Deshalb müssen die gesetzlichen Vorgaben für Lagerung und Transport solcher Stoffe nach [10] genau eingehalten werden. [1, 6]

Durch Kalt- oder Warmpressen erfolgt die Kompaktierung der Späne auf eine Dichte von über  $1,55 \text{ kg/dm}^3$ , wodurch das Umschlagen, Lagern und Chargieren verbessert wird. Grundsätzlich kommen an dieser Stelle zwei Nutzungsrouten für Magnesiumspäne in Frage. Entweder als Magnesiumlieferant für die Roheisenentschwefelung, oder die Rückführung des Magnesiums in den Metalllegierungskreislauf durch Umschmelzen. [9]

In Abbildung 4 ist ein Ablaufschema zur Verwertung von magnesiumhaltigen Bearbeitungsspänen dargestellt.

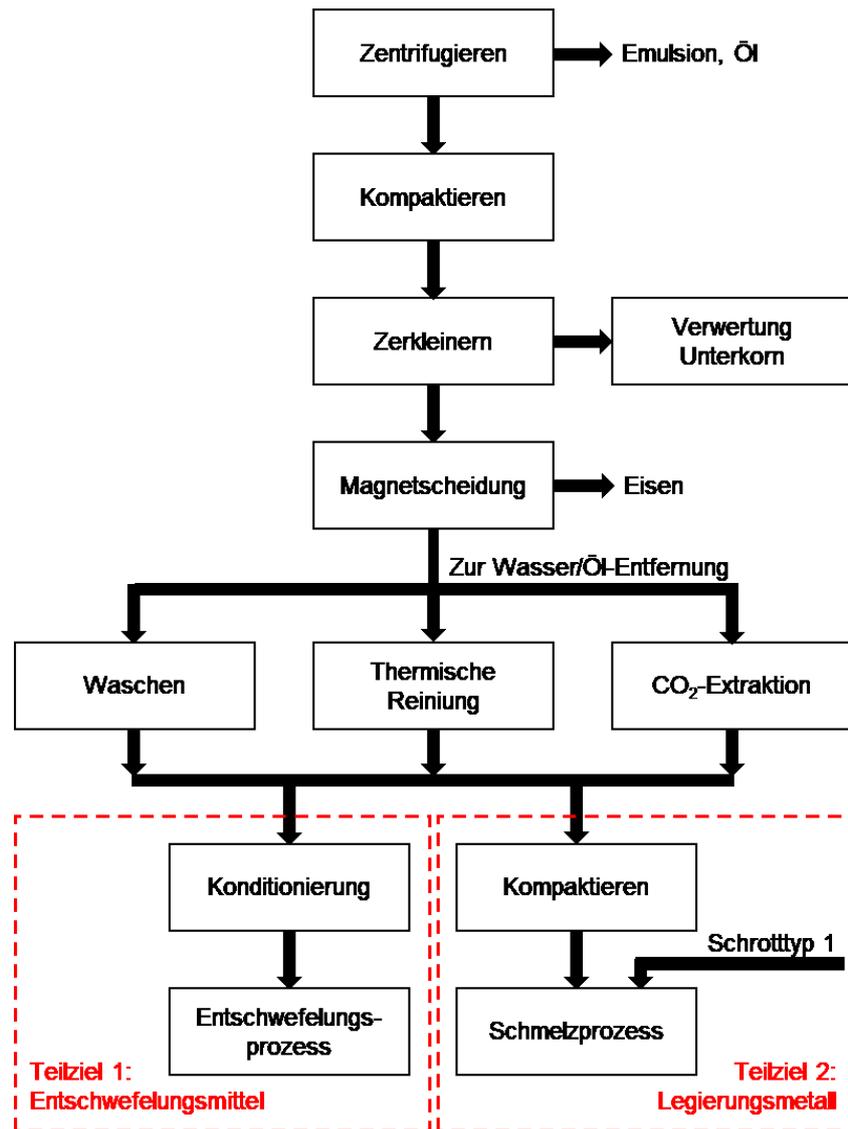


Abbildung 4: Schema zur Verwertung von magnesiumhaltigen Spänen [9]

### 3.1.4 Magnesiumrecycling durch Destillation

Dieses Verfahren stellt eine Möglichkeit des Magnesiumrecyclings dar, die bislang wenig Beachtung fand. Magnesium lässt sich auf Grund seines hohen Dampfdrucks durch Destillation gut von Kupfer und Nickel trennen. Nur Zink hat von den relevanten Legierungsbestandteilen einen noch höheren Dampfdruck, weshalb entweder Ausgangsstoffe mit extrem geringen Zinkgehalt verwendet, oder das verdampfte Zink vor der Magnesiumdestillation abgeführt werden muss. Bei Magnesiumgusslegierungen stellt ein Gehalt von etwa 1 % Zink kein Problem dar. Die Destillation findet bei einem Vakuum von mehr als  $10^{-3}$  bar statt, wodurch sich die Magnesium-Verdampfungstemperatur von ca. 1100 °C auf etwa 600 °C senken lässt. Durch anschließende Kühlung wird der Magnesiumdampf an einem Kondensator abgeschieden und verbleibt dort als fester Magnesiumniederschlag.

[11]

Die Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung eines solchen Prozesses.

Bisher werden Destillationsverfahren nur in Kombination mit Reduktionsprozessen zur Herstellung von Primärmagnesium verwendet. Beim Recycling durch Destillation lassen sich alle Arten von Mg-haltigen Reststoffen aufarbeiten, wobei die Legierungselemente beim Destillieren erhalten bleiben. Aufgrund dessen ist dieses Verfahren für hochwertige Magnesiumwerkstoffe interessant, da diese zum Teil mit teuren Elementen wie Yttrium, Cer oder Neodym legiert sind, wodurch sich der Prozess trotz eines hohen technischen und energetischen Aufwands wirtschaftlich gestalten lässt. [11]

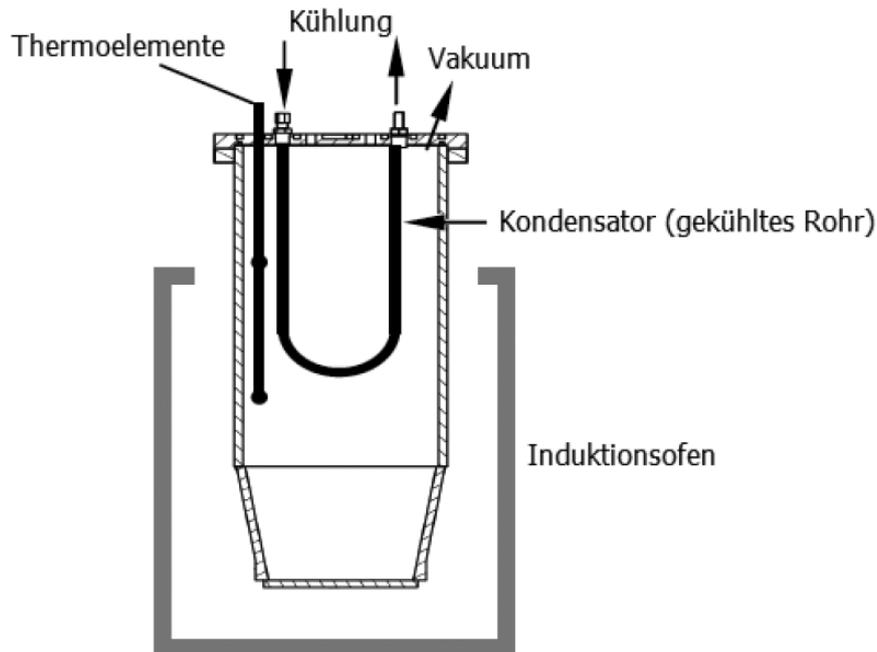


Abbildung 5: Schematische Verfahrensdarstellung des Magnesiumrecyclings durch Destillation [11]

### 3.2 Umgang mit magnesiumhaltigen Reststoffen

Beim primären als auch beim sekundären Schmelzen von Magnesium entstehen salzhaltige Krätzen (Blackdross) oder Krätzen ohne Salz (Dross) sowie Schlamm. Diese gehören den in Tabelle 1 angeführten Schrottklassen 4 und 8 an. Aufgrund der hohen Affinität des Magnesiums zu Sauerstoff und Stickstoff bildet sich an der Oberfläche der Schmelze eine poröse Schicht aus Oxiden und Nitriden. Als Krätze wird der Abzug dieser magnesiumhaltigen Schicht bezeichnet. Dieser enthält neben metallischem Magnesium vor allem Magnesiumoxid, wobei der Metallgehalt zwischen 20 und 80 % variieren kann. Der Schlamm bildet sich bei jedem Schmelz- und Raffinationsprozess, mit und ohne Verwendung von Salz, am Boden des Schmelztiegels. Der zähe Bodensatz enthält Metalle, Oxide, Nitride und intermetallische Verbindungen sowie gegebenenfalls Chloride und Fluoride. Die oben erwähnte salzhaltige Krätze bildet sich an der Oberfläche der Schmelze, wenn beim Schmelzen der Einsatz von Salzen erfolgt. Salzhaltige Krätze besteht aus einer Mischung von Metallen, Oxiden, Nitriden,

intermetallischen Verbindungen und Salz. Nachdem diese Reststoffe aus dem Ofen entfernt wurden, ist der Oxidationsschutz von Krätze und Schlamm von großer Wichtigkeit, um die Metallverluste gering zu halten. Dies kann durch die Lagerung der beiden Reststoffe in abdeckbaren Stahlbehältern oder Fässern erfolgen. Des Weiteren stellt das Auspressen des enthaltenen Metalls bei noch frischer Krätze in einer Krätzepresse ein Verfahren zur Minimierung von Metallverlusten dar. [1, 2]

### 3.2.1 Gesetzliche Lage

Reststoffe und Emissionen aus dem Magnesiumrecycling für die es keine weitere wirtschaftliche Nutzung gibt, müssen einer Entsorgung oder einer Deponierung zugeführt werden. Sie unterliegen dem Abfallwirtschaftsgesetz [12] und in weiterer Folge auch der Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien [13]. Im Abfallwirtschaftsgesetz wird unter §4.2. darauf hingewiesen, dass die erwähnte Deponieverordnung die gefährlichen Abfallarten zu definieren hat. Für die Festlegung dieser Definition ist Anhang III der EU-Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien [14] als Grundlage heranzuziehen. Die in dieser Arbeit im Fokus stehenden Magnesiumsalzschlacken zählen aufgrund ihrer Eigenschaften zu den gefährlichen Reststoffen. In der Festsetzungsverordnung gefährlicher Abfälle [15] sind in der Anlage 1 die Zuordnungskriterien festgelegt. Des Weiteren ist dort ein Verzeichnis gefährlicher Abfälle enthalten, welches für jede Art von Abfall eine fünfstellige Schlüsselnummer festlegt. Für gefährliche Reststoffe aus der Magnesiumindustrie sind folgende Schlüsselnummern angeführt. [15]

- SN 31206 Leichtmetallkrätze, magnesiumhaltig
- SN 31207 Schlacken aus der Schmelzflusselektrolyse
- SN 31212 Salzschlacken, magnesiumhaltig

Die Deponierung dieser Reststoffe ist mit Ausnahme von Untertagedeponien verboten. Sie müssen deshalb einer Behandlung unterzogen werden, welche entweder zur Gewinnung eines oder mehrerer Sekundärprodukte führt oder den Reststoff so verändert, dass er laut den Zuordnungskriterien der Festsetzungsverordnung gefährlicher Abfälle keinen gefährlichen Abfall mehr darstellt. Für die Reststoffe aus der sekundären Magnesiumproduktion wird ein möglicher Behandlungs- und Aufarbeitungsprozess unter 3.2.2 beschrieben. Neben den anfallenden Reststoffen ist auch die Betrachtung des Wasserrechtes von Bedeutung, da bei der Behandlung und Aufarbeitung von Reststoffen aus dem Magnesiumrecycling große Mengen an Abwasser entstehen können. Dabei wird die Verordnung über die Begrenzung von Abwasseremissionen aus der Nichteisen-Metallindustrie [16] herangezogen. Diese enthält in der Anlage D die Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 4 (Aluminiumherstellung und -

verarbeitung), welche in Tabelle 2 aufgelistet sind und vorerst auch für Magnesium zur Anwendung kommt. [16]

Tabelle 2: Emissionsbegrenzungen für Abwässer aus der Aluminiumherstellung laut AEV Nichteisen-Metallindustrie [16]

	<b>Anforderungen für die Einleitung in ein Fließgewässer</b>	<b>Anforderungen für die Einleitung in eine öffentliche Kanalisation</b>
<b>Allgemeine Parameter</b>		
Temperatur [°C]	30	35
Abfiltrierbare Stoffe [mg/l]	50	250
pH-Wert	6,5–8,5	6,5–9,5
<b>Anorganische Parameter</b>		
Aluminium [kg/t]	0,02	0,02
Blei [mg/l]	0,5	0,5
Chrom [mg/l]	0,5	0,5
Cobalt [mg/l]	1,0	1,0
Kupfer [mg/l]	0,5	0,5
Mangan [mg/l]	1,0	1,0
Nickel [mg/l]	0,5	0,5
Zink [mg/l]	2,0	2,0
Freies Chlor [mg/l]	0,5	0,5
Ammonium [mg/l]	10	10
Cyanid [mg/l]	0,1	0,1
Fluorid [kg/t]	0,3	0,3
Gesamtphosphor [mg/l]	1,0	-
Sulfat [mg/l]	-	-
Sulfit [mg/l]	1,0	10
<b>Organische Parameter</b>		
Chem. Sauerstoffbedarf [kg/t]	0,5	0,5
Adsorb. org. geb. Halogene [mg/l]	1,0	1,0
Kohlenwasserstoff-Index [kg/t]	0,05	0,05
Hexachlorbenzol [mg/l]	0,003	0,003

Da die Bedeutung der magnesiumverarbeitenden Industrie auch in Zukunft steigen wird, kann davon ausgegangen werden, dass in einer kommenden Änderung der AEV Nichteisen-Metallindustrie auch die Magnesiumherstellung exakt angeführt sein wird.

### 3.2.2 Aufarbeitung von Krätze und Schlamm

Da die Reststoffe aus dem Magnesiumrecycling wie oben beschrieben zu den Klassen der gefährlichen Abfälle zählen, müssen sie einer geeigneten Behandlung und Aufarbeitung zugeführt werden. Ein möglicher Aufarbeitungsprozess wird im Folgenden beschrieben.

Die Krätze und der Schlamm aus einem Umschmelzprozess ohne Salz werden nach einem Zerkleinerungs- und Siebvorgang zusammen mit andern Schrotttypen salzgestützt erneut eingeschmolzen. Aus diesem Schmelzprozess geht einerseits eine Magnesiumlegierung als Produkt hervor und andererseits eine große Menge an salzhaltiger Krätze (Blackdross), die einer weiteren Aufbereitung zugeführt wird. Diese beginnt erneut mit einem Zerkleinern und Trennen sowie einer Magnetscheidung. Nach diesen Schritten liegen zwei Metallfraktionen und eine weitere Fraktion, die vorwiegend aus Oxiden und Schmelzsalz besteht, vor. Die feinere der beiden Metallfraktionen gelangt als Entschwefelungsmittel in die Stahlindustrie, während die Grobe erneut mit Salz eingeschmolzen wird, wodurch die Ausbringung eine Verbesserung erfährt. Die Abtrennung des oxid- und salzhaltigen Materials vom metallischen gelingt, weil die Oxide im Gegensatz zu den Metallen sehr spröde sind und beim Zerkleinerungsprozess viel feiner brechen. Da der weiterzuverarbeitende Rückstand an dieser Stelle vorwiegend als Magnesiumoxid vermischt mit Schmelzsalz und geringen metallischen Anteilen vorliegt, lässt er sich auch als Magnesiumsalzschlacke bezeichnen. Die weitere Aufarbeitung dieser Oxid-Salz-Metall-Fraktion erfolgt hydrometallurgisch in einer ein- oder zweistufigen Laugung. In der ersten Stufe liefert das Laugen mit Wasser eine Lösung, welche die Schmelzsalze aus der Magnesiumsalzschlacke enthält. Der Rückstand dieser ersten Laugung wird in eine wässrige Säurelösung überführt, wobei vor allem die Lösung des metallischen Magnesiums und Magnesiumoxids im Fokus stehen. Es bleibt ein fester Rückstand, welcher Hydroxide und Spinelle des Aluminiums, Hydroxide des Eisens sowie Fluoride enthält. Die zwei generierten Lösungen durchlaufen Kristallisationsprozesse, wodurch aus der Ersten die Schmelzsalze und aus der Zweiten, je nach verwendeter Säure, ein Magnesiumsalz wie  $MgCl_2$  gewonnen werden kann. [2]

In Abbildung 6 ist ein Fließbild für das Umschmelzen von Krätze sowie für die Aufbereitung der entstehenden Rückstände dargestellt.



## 3.3 Magnesiumsalze aus der Aufarbeitung von Krätze und Schlamm

Im Folgenden werden anorganische Magnesiumsalze und deren Anwendungen beschrieben, die bei der unter 3.2.2 angeführten sauren Laugung, je nach eingesetzter Säure, als mögliche Produkte hervorgehen. Da es sich bei den Magnesiumsalzschlacken um einen stark verunreinigten Reststoff handelt, ist bei den zu erwartenden Magnesiumsalzen von einer niedrigen Reinheit auszugehen. Dieser Umstand schränkt die möglichen Anwendungsfelder dieser Produkte ein.

### 3.3.1 Magnesiumchlorid

Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) ist das Magnesiumsalz der Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) und kommt neben der wasserfreien Form auch häufig als Hexahydrat vor. Es ist ein kristalliner, weißer und geruchloser Feststoff, der eine gute Löslichkeit in Wasser aufweist und hochgradig hygroskopisch ist. Sein Schmelzpunkt liegt im Falle des wasserfreien Magnesiumchlorids bei  $718^\circ\text{C}$ , vorausgesetzt das Aufheizen erfolgt schnell. Bei langsamem Aufheizen kommt es bei über  $300^\circ\text{C}$  zur Zersetzung. Das häufig auftretende Hexahydrat beginnt bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  Wasser abzuspalten. Bei schnellem Erhitzen erfolgt bei ungefähr  $114^\circ\text{C}$  die Zersetzung des Hydrats. [17]

Neben wasserfreiem Salz und Hydratsalz werden auch wässrige Magnesiumchlorid-Lösungen für bestimmte Anwendungen gebraucht. Im Folgenden sind mögliche Anwendungen von Magnesiumchlorid aus der Aufarbeitung von Magnesiumsalzschlacken beschrieben.

- Verwendung als Streusalz

Um Vereisungen auf den Straßen im Winter zu vermeiden, werden geeignete Salze als Auftaumittel eingesetzt. Diese führen zu einer Gefrierpunktsabsenkung und somit zu eisfreien Straßen. Im Gegensatz zum meist verwendeten Salz  $\text{NaCl}$ , ermöglicht  $\text{MgCl}_2$ , wie in Tabelle 3 dargestellt, eine stärkere Absenkung des Gefrierpunktes. [18]

Die Norm EN 16811-2 Winterdienstausrüstung – Enteisungsmittel Teil 2 – Calcium- und Magnesiumchlorid Anforderung und Prüfverfahren, beschreibt chemische und physikalische Spezifikationen für Magnesiumchlorid als Enteisungsmittel. Darin sind Limitierungen von anderen Chloriden, Sulfaten und wasserunlöslichen Stoffen angegeben. Des Weiteren finden sich Grenzwerte für Metalle. In den Richtlinien und Vorschriften für das Straßenwesen, RVS 12.04.2016 Streumittel im Winterdienst, November 2017, sind für  $\text{MgCl}_2$  folgende Vorschriften zu finden: [19]

- $\text{MgCl}_2$ -Gehalt gemäß ISO 6227:  $\geq 47$  M-% (in Trockensubstanz)

- Sulfatgehalt gemäß ISO 2480:  $\leq 10.000$  mg/kg
- Korngröße gemäß ÖNORM EN 933-1:  $\leq 8$ mm

Tabelle 3: Gegenüberstellung der Auftausalze [18]

	Natrium- chlorid	Kalzium- chlorid	Magnesium- chlorid	CMA (25 % Lösung)	Kalium- karbonat
<b>Chemische Formel</b>	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	$\text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{CH}_3\text{COO})_{2(x+y)}$	K <sub>2</sub> CO <sub>2</sub>
<b>Kosten [€/t]</b>	80 – 90	250 – 310	180 – 220	1200 – 1800	320 - 540
<b>Hygroskopizität</b>	Gering	Stark	Stark	Stark	Mittel
<b>Löslichkeit [g/l]</b>	359	740	542	k.A.	1120
<b>Eutektischer Punkt [°C]</b>	-21,3	-55	-33	-19	-36,5
<b>Eutektische Konz. [%]</b>	22,4	30,2	21,4	k.A.	39,5
<b>Spez. Gewicht [g/cm<sup>3</sup>]</b>	2,17	2,16	2,32	1,12	2,43

In [20] werden für Streustoffe Grenzwerte für Schwermetalle in einer Lösung mit 10 m-% Streusalz angegeben. Aus Tabelle 4 können diese entnommen werden.

Tabelle 4: Grenzwerte für Schwermetalle in Streusalzlösungen mit 10 m-% bei pH 4 [20]

Metall	Grenzwert [mg/l]
Arsen	$\leq 0,25$
Blei	$\leq 0,5$
Cadmium	$\leq 0,2$
Chrom	$\leq 0,5$
Kupfer	$\leq 0,5$
Nickel	$\leq 0,5$
Quecksilber	$\leq 0,05$
Zink	$\leq 0,2$

- Verwendung als Abdeck- oder Raffinationssalz für Magnesiumschmelzen

Diese Anwendung erfordert Salze, welche in ihrer Zusammensetzung in etwa den Beispielen in Tabelle 5 entsprechen. Sie dienen dem Oxidationsschutz bzw. dem Reinigen der Schmelze wie unter 3.1 beschrieben. Die Salze haben in der Regel eine etwas höhere Dichte als

Magnesium, bilden jedoch wegen der Oberflächenspannung eine Schutzschicht auf der Schmelze. Für Abdecksalze wird ein Dichteunterschied von 0,15–0,20 g/cm<sup>3</sup> angestrebt. Bei Raffinersalzen sollte dieser im Bereich von 0,5–0,8 g/cm<sup>3</sup> liegen, damit diese nicht an der Oberfläche der Schmelze verbleiben, sondern absinken und Verunreinigungen abbinden. Wichtig ist auch, dass der Schmelzpunkt der Salze unter jenem der Metallschmelze liegt. [1]

Tabelle 5: Übliche Zusammensetzung von Schmelz- und Raffinersalzen [1]

	%CaCl <sub>2</sub>	%NaCl	%KCl	%MgCl <sub>2</sub>	%CaF <sub>2</sub>	%MgO
<b>Schmelzen</b>	40	30	20	10		
<b>Schmelzen und Raffinieren</b>	20	10	10	35	15	10
<b>Raffinieren</b>	15	10	10	35	20	10
<b>Natriumfrei</b>			50	45		5

- Herstellung von Sorelzement

Für diesen Säure-Base-Zement wird als Säure eine Magnesiumchloridlösung verwendet und als Base kaustisch gebrannter Magnesit. Eine Mischung aus beiden härtet als Magnesiumoxychlorid aus. Anwendung findet Sorelzement zum Beispiel für Industriefußböden. Die Anforderungen an Magnesiumchlorid sind in DIN 273 Teil 2 (Ausgangsstoffe für Magnesiaestriche Magnesiumchlorid 1983) festgelegt. Dieses Dokument wurde 2004 durch DIN EN 14016-1:2004-04 sowie DIN EN 14016-2:2004-04 ersetzt. Die Anforderungen hinsichtlich der Zusammensetzung solcher MgCl<sub>2</sub>-Lösungen bzw. des festen Salzes sind in Tabelle 6 ersichtlich. [21, 22]

Tabelle 6: Anforderungen an Magnesiumchlorid nach EN-14016-1:2004(D) [21]

Handelsform	Hauptbestandteil MgCl <sub>2</sub> [Gew.-%]	Wasserunlösliche Stoffe [Gew.-%]	Nebenbestandteile wasserlösliche Stoffe			pH-Wert
			NaCl + KCl	MgSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	
			[Gew.-%]	[Gew.-%]	[Gew.-%]	
<b>Wässrige Lösung</b>	≥ 20	≤ 0,05	≤ 1	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 6
<b>Festes Salz</b>	≥ 46	≤ 0,1	≤ 2	≤ 1	≤ 1	

- Staubbekämpfung

Magnesiumchlorid weist eine sehr hohe Hygroskopizität auf und ist somit stark wasseranziehend und wasserhaltend. Auf Grund dieser Eigenschaft kann es unter anderem

als Staubbindemittel auf Straßen und Wegen, Sportanlagen, im Ausstellungsgelände und im Bergbau eingesetzt werden. Dabei wird es als Magnesiumchloridlösung mit Tankfahrzeugen über die betreffenden Flächen ausgebracht. Dies führt über Kristallbildung zu einer Verkrustung und auf Grund der Hygroskopizität des Salzes zu einer lang anhaltenden Befeuchtung. Die eingesetzten Lösungen unterliegen der allgemeinen Abwasseremissionsverordnung (AEV). In Tabelle 7 sind die Grenzwerte der Abwasseremissionsverordnung Eisen - Metallindustrie [23] für die Eisenerzaufbereitung aufgelistet.

Tabelle 7: Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 1 der AEV (Eisenerzaufbereitung) [23]

<b>Anforderung an Einleitung in Fließgewässer</b>	
<b>Allgemeine Parameter</b>	
Temperatur [°C]	30
Fischtoxizität G <sub>F</sub>	2
Abfiltrierbare Stoffe [mg/l]	50
pH-Wert	6,5–8,5
<b>Anorganische Parameter</b>	
Eisen [mg/l]	2,0
Nitrit [mg/l]	1,0
<b>Organische Parameter</b>	
Chem. Sauerstoffbedarf [mg/l]	75
Kohlenwasserstoff-Index [mg/l]	5,0

- Herstellung von Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid

Eine Herstellungsrouten für feinpulveriges Magnesiumhydroxid und Magnesiumoxid, das als flammhemmender Füllstoff für Kunststoffcompounds zum Einsatz kommen kann, verwendet als Ausgangsstoff magnesiumhaltige Minerale wie Olivin, Serpentin, Gernierit oder dergleichen. Diese werden in Salzsäure aufgeschlossen, wodurch sich eine MgCl<sub>2</sub>-haltige Aufschlusstrübe herstellen lässt, welche im Anschluss Fällungsschritte zur Abtrennung von Aluminium, Eisen, Mangan und Nickel durchläuft. [24, 25]

Die MgCl<sub>2</sub>-haltige Lösung, bzw. das auskristallisierte Salz aus der sauren Laugung, die unter 3.2.2 beschrieben wird, stellt eine denkbare Rohstoffquelle für diese Verfahren dar, sofern Salzsäure für die Laugung Verwendung findet. In Abbildung 7 ist ein Verfahrensschema des Prozesses zur Herstellung von feinpulvrigem Magnesiumhydroxid dargestellt.

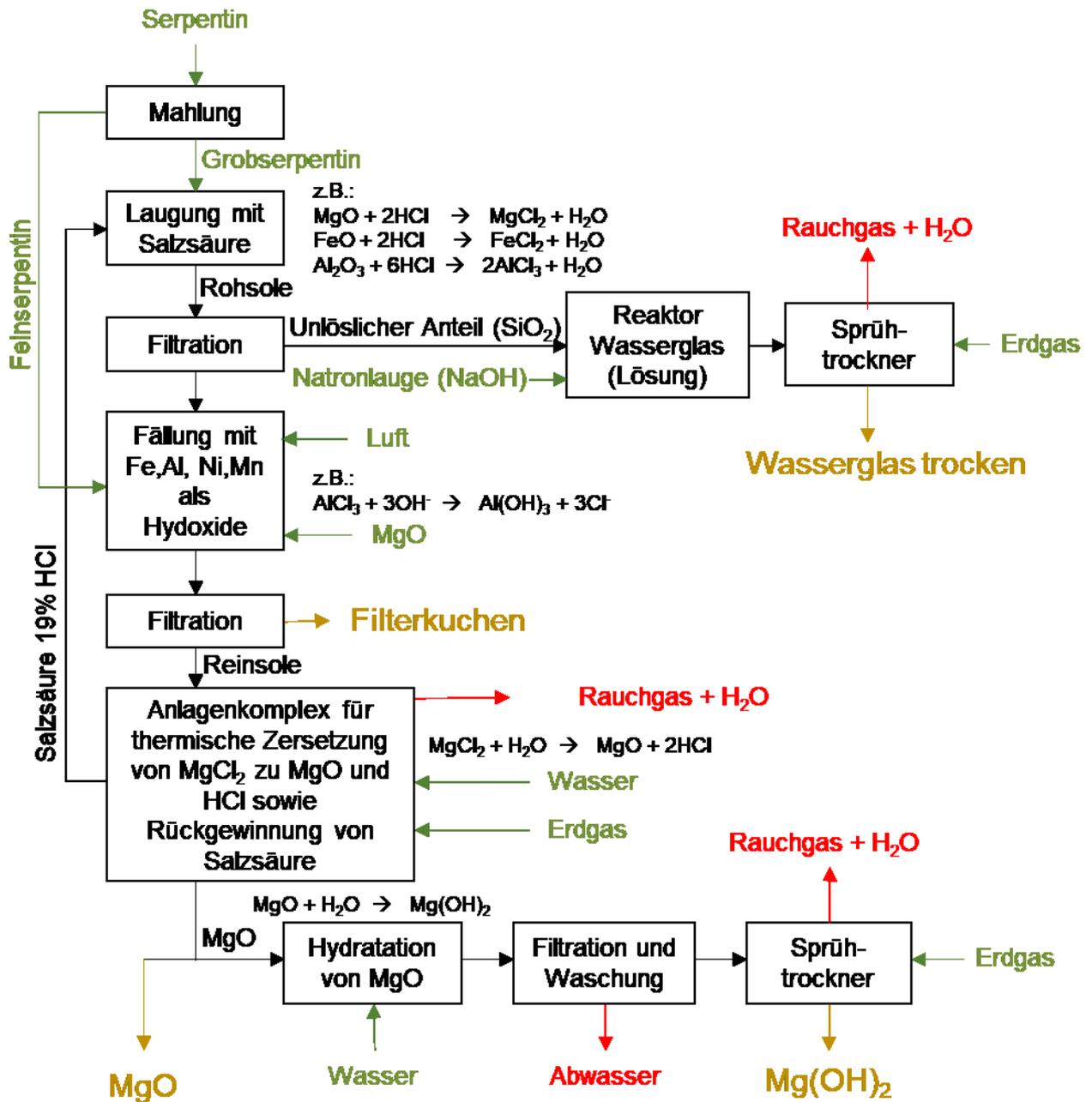


Abbildung 7: Verfahrensschema des MAGNIFIN-Verfahrens [25]

### 3.3.2 Magnesiumsulfat

Magnesiumsulfat ( $MgSO_4$ ) ist das Magnesiumsalz der Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ), kommt in industriellen Anwendungen entweder wasserfrei oder als Magnesiumsulfat-Heptahydrat ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), auch Bittersalz genannt, zum Einsatz. Eine vollständige Dehydratation zum wasserfreien Salz kann erst oberhalb von  $200\text{ }^\circ\text{C}$  erreicht werden. [17]

Der Hersteller K+S Kali GmbH weist für Bittersalz einen Mindestgehalt an  $MgSO_4$  von 48 Massen-% aus. Für das technisch reine und wasserfreie Magnesiumsulfat ist ein Mindestanteil von 98 Massen-%  $MgSO_4$  festgelegt.

Im Folgenden sind mögliche Anwendungen von Magnesiumsulfat aus der Aufarbeitung von Magnesiumsalzschlacken beschrieben.

- Zusatz für Bindemittel in der Baustoffindustrie (Holzwolleplatten)

In der Baustoffindustrie wird  $MgSO_4$  bei Magnesiabindern im System  $MgO$ - $MgSO_4$ - $H_2O$  für die Herstellung von Holzwoleplatten eingesetzt. Mit zunehmenden  $MgSO_4$ -Gehalt zeigt sich eine Erhöhung der Festigkeit solcher Platten. Ein Festigkeitsoptimum kann bei einem Gewichtsverhältnis  $MgO/MgSO_4$  von 1,57 erreicht werden. Die Herstellung erfolgt aus kaustischer Magnesia und einer  $MgSO_4$ - oder  $MgCl_2$ -Lösung. In der Baustoffindustrie werden vorwiegend sulfatische Magnesiabinder eingesetzt, da diese gegenüber dem chloridischen Sorelzement (siehe. 3.3.1) eine erhöhte Wasserbeständigkeit aufweisen und eine geringere Korrosionsgefahr für metallische Bauteile darstellen. Neben guten mechanischen Eigenschaften, die einen Einsatz als Bauplatten (Putzträgerplatten) ermöglichen, verfügen Holzwoleplatten auch über gute Wärmedämmung, ein hohes Ausmaß an Schalldämmung und einen hohen Brandwiderstand. [26]

Die Firma Knauf AMF stellt am Standort Ferndorf in Österreich unter anderem Holzwoleplatten vom Typ Heraklith BM auf Basis des Magnesiabinders her. Zusammen mit der Montanuniversität Leoben wurde ein Recycling-Prozess für Produktionsrückstände entwickelt. Das zu recycelnde Plattenmaterial wird einem Drehrohrofen zugeführt in dem der Holzanteil verbrannt wird und das Bindemittel, bestehend aus  $MgO$  und  $MgSO_4$ , für die Herstellung von Holzwoleplatten zurückgewonnen wird. [27]

Die Spezifikationen solcher Produkte sind in den Normen DIN EN 13168: 2015 04 und ÖNORM EN 13168/A2: 2018 10 01 zugänglich. Die Tabelle 8 zeigt eine beispielhafte  $MgSO_4$ -Lösung einer Abgasreinigungsanlage aus einer Kupferhütte die bereits in die Baustoffindustrie verkauft wird. [28]

Tabelle 8: Zusammensetzung und Grenzwerte einer  $MgSO_4$ -Lösung für die Baustoffindustrie der Montanwerke Brixlegg [28]

<b>Spezifikationen</b>		
$MgSO_4$	[g/l]	200–300
$MgSO_3$	[g/l]	< 15
Cl	[g/l]	< 1
Feststoffe	[mg/l]	< 30
pH-Wert		6–9
Dichte	[g/l]	1180–1280
<b>Schwermetalle</b>		
Kupfer	[mg/l]	< 5
Zink	[mg/l]	< 5
Blei	[mg/l]	< 5
Zinn	[mg/l]	< 5

- Bindemittel für basische Feuerbetone

Diese Massen zählen zu den chemisch gebundenen Baustoffen und bestehen üblicherweise aus Sintermagnesia, Schmelzmagnesia, Olivin oder Magnesiachromit und enthalten einen wasserlöslichen Binder. Das Anmischen erfolgt mit Wasser und dem Bindemittel, für welches Wasserglaspulver, Phosphate, Borsäure, organische Säuren und Sulfate wie Bittersalz ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ), Na-Hydrogensulfat oder Aluminiumsulfat zum Einsatz kommen. Eingesetzt werden diese basischen Feuerbetone für Abstiche, Abstichrinnen, Brennerblöcke und Ausgleichs- oder Hinterstampfmassen. [29]

- Rauchgasentschwefelung

In der Rauchgasentschwefelung wird durch Sulfatanreicherung der Wäschersuspension mit sulfathaltigen Substanzen der Grenzwiderstand für die Schwefeloxide zwischen Gasphase der Rauchgase und der flüssigen Wäschersuspension wesentlich verringert. Als sulfathaltige Substanzen können Magnesiumsulfat-Heptahydrat (Bittersalz), Natriumsulfat oder ein magnesiumoxid- oder -hydroxidangereichertes Fällungsprodukt verwendet werden. Dabei werden die sulfathaltigen Substanzen in fester und/oder flüssiger Form eingebracht. Als Fällungsprodukte sind auch Filterkuchen oder Fällungsschlämme aus der internen Sulfatfällung einer Rauchgasentschwefelung oder Abwasserbehandlung verwendbar. [30]

### 3.3.3 Magnesiumnitrat

Magnesiumnitrat ist das Mg-Salz der Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und entsteht bei der Neutralisation von Magnesiumhydroxid und Salpetersäure. Ebenfalls möglich ist die Reaktion von Magnesium mit Salpetersäure oder durch Reaktion von Magnesiumhydroxid mit Ammoniumnitrat. Im Folgenden sind mögliche Anwendungen von Magnesiumnitrat aus der Aufarbeitung von Magnesiumsalzschlacken beschrieben. [17]

- Salpetersäurehochkonzentrierung

Salpetersäure bildet mit Wasser ein Azeotrop. Dadurch lässt sich Salpetersäure nicht direkt auf Konzentrationen größer als 68 %  $\text{HNO}_3$  aufkonzentrieren. Die Hochkonzentrierung erfolgt durch Extraktivrektifikation unter Zugabe von wasserentziehenden Mitteln wie beispielsweise Schwefelsäure oder Erdalkalisalzlösungen. Dünne Salpetersäure wird mit ungekühlter konzentrierter Magnesiumnitratlösung mit einer Konzentration von 60 bis 80 % gemischt. Die Magnesiumnitratlösung nimmt das Wasser aus der dünnen Salpetersäure auf und wird dabei auf eine Konzentration von 40 bis 65 %  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  verdünnt. Dies führt zu einer hochkonzentrierten Salpetersäure von über 98 bis 99 %  $\text{HNO}_3$ . [31]

- Düngemittelindustrie

Für die Anwendung von Magnesiumverbindungen als Düngemittel gelten die in der österreichischen Düngemittelverordnung [32] festgelegten Grenzwerte für mineralische Dünger. Wesentliche Inhalte sind im Folgenden dargestellt.

Anlage 1 – III. Typenliste – 1. Mineralische Stickstoffdünger 3. Ausgangsstoffe:

Daraus geht hervor, dass die Magnesiumsalze  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCO}_3$  als mineralische Dünger zur Anwendung kommen dürfen.

Anlage 2 – II. Grenzwerte – 1. Schwermetalle, enthält die Grenzwerte für Schwermetalle die in Tabelle 9 aufgelistet sind.

Anlage 2 – III. Kennzeichnung für Chloride:

Dieser Punkt besagt, dass Chloridgehalte in unterschiedlichen Abstufungen kennzeichnungspflichtig sind.

Tabelle 9: Grenzwerte für Schwermetalle in Düngemitteln [32]

<b>Schwermetall</b>	<b>Einheit</b>	<b>Grenzwert</b>
Blei	mg/kg TM	100
Cadmium	mg/kg TM	3
Chrom VI	mg/kg TM	2
Nickel	mg/kg TM	100
Quecksilber	mg/kg TM	1
Vanadium	mg/kg TM	—
Arsen	mg/kg TM	40

## 4 Charakterisierung von Magnesiumsalzschlacken

Die folgende Charakterisierung zielt in erster Linie auf die Analyse der qualitativen sowie der quantitativen Zusammensetzung ab. Somit war es möglich, die Reaktionswärme auch für größere Mengen abschätzen zu können, welche für die Auslegung einer Massenbilanz unabdingbar ist. Darüber hinaus wurde die Reaktionsenthalpie bestimmt, die bei der Auflösung von Salzschlacke in einer verdünnten Säurelösung entsteht.

Die im Folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden jeweils an zwei Magnesiumsalzschlacken durchgeführt, welche sich durch eine verschieden lange Lagerung in Stahlfässern nach ihrer Entstehung unterscheiden. Je nach Lagerzeit zeigen die betrachteten Salzschlacken unterschiedliche Oxidationsgrade. Der Ursprung beider Salzschlacken ist ein salzgestützter Umschmelzprozess der Firma non ferrum GmbH. Auch die Korngröße ist mit  $< 1200 \mu\text{m}$  bei beiden Reststoffen ident und wird durch eine Mahlung eingestellt. Laut non ferrum GmbH lässt sich die Lagerzeit der beiden untersuchten Salzschlacken nur sehr vage beziffern. Bei der Mg-Salzschlacke „ $< 1200 \mu\text{m}$  Neu“ wird die Lagerung mit wenigen Monaten angegeben, wohingegen die Mg-Salzschlacke „ $< 1200 \mu\text{m}$  Alt“ schon mehrere Jahre lagerte. In Abbildung 8 und Abbildung 9 sind die zwei Reststoffe, mit denen sich diese Arbeit beschäftigt, dargestellt.



Abbildung 8: Mg-Salzschlacke  $< 1200 \mu\text{m}$  Neu



Abbildung 9: Mg-Salzschlacke  $< 1200 \mu\text{m}$  Alt

## 4.1 Analyse der Ausgangsstoffe

Die Magnesiumsalzschlacken wurden zur Ermittlung ihrer chemischen Zusammensetzung einer Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) unterzogen. Für die Charakterisierung der Phasen die in den Salzschlacken vorliegen kam die Röntgendiffraktometrie (englisch, X-ray diffraction, XRD) zum Einsatz.

### 4.1.1 Analyse der Zusammensetzung mittels RFA

Bei der RFA wird eine Probe mit Röntgenstrahlung angeregt, wodurch kernnahe Elektronen des Atoms herausgeschlagen werden. Dies führt zu einem Zurückfallen von Elektronen aus höheren Energieniveaus bzw. höheren Schalen auf den Platz der herausgeschlagenen Elektronen. Dabei kommt es zur Abgabe einer elementspezifischen Fluoreszenzstrahlung, die von einem Detektor erfasst und ausgewertet wird. [33]

Die Ergebnisse der RFA, für die in dieser Arbeit behandelten Reststoffe, sind in Tabelle 10 dargestellt.

Tabelle 10: RFA-Analysenergebnisse der Magnesiumsalzschlacken

Elementgehalt nach RFA [Massen-%]		
Element	Salzschlacke 0–1200 µm Alt	Salzschlacke 0–1200 µm Neu
<b>Mg</b>	32,090	30,170
<b>Al</b>	6,720	9,260
<b>K</b>	9,880	9,080
<b>Ca</b>	5,710	6,070
<b>Na</b>	2,940	3,700
<b>Fe</b>	0,853	1,850
<b>Sr</b>	0,867	0,039
<b>Mn</b>	0,769	0,406
<b>Br</b>	0,524	0,418
<b>Si</b>	0,332	0,112
<b>Ti</b>	0,224	0,137
<b>Zn</b>	0,150	0,079
<b>Cu</b>	0,048	0,045
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	0,442	0,264
<b>Cl</b>	37,750	37,410
<b>F</b>	0,596	0,891

#### 4.1.2 Phasenanalyse mittels Pulverdiffraktometrie

Bei der Pulverdiffraktometrie (XRPD – X-Ray Powder Diffraction) wird die Feststoffprobe fein zermahlen oder zerstoßen und das erhaltene Pulver in einem sogenannten Pulverdiffraktometer untersucht. In Abhängigkeit von dem Winkel des einfallenden Röntgenstrahls und der gemessenen Strahlungsintensität entsteht ein Peakmuster, das Diffraktogramm, welches für jede Substanz charakteristisch ist und einen einzigartigen "Fingerabdruck" darstellt. [33]

Die Abbildung 10 und Abbildung 11 zeigen Balkendiagramme, welche die Phasenzusammensetzung der untersuchten Salzschlacken darstellen.

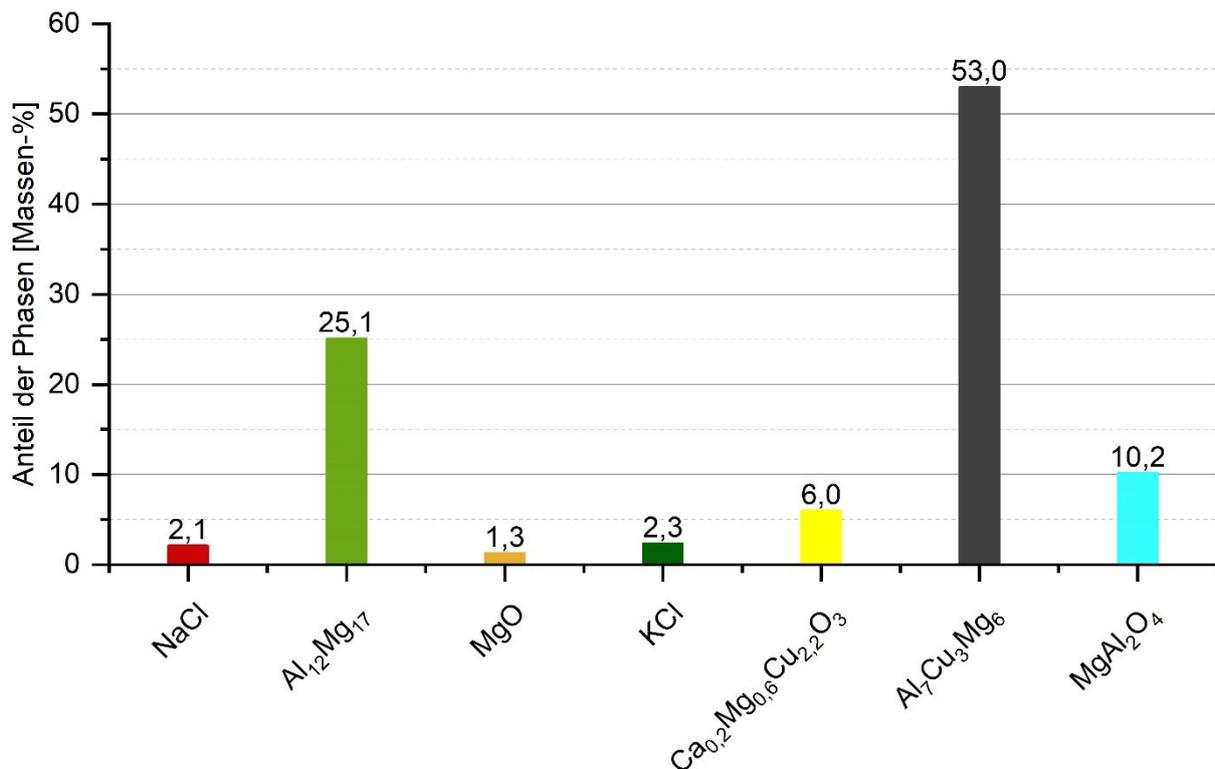


Abbildung 10: Phasenzusammensetzung der Salzschlacke < 1200 µm Alt laut XRPD-Analyse

Aus Abbildung 10 geht hervor, dass die Salzschlacke < 1200 µm Alt im Wesentlichen aus Chloriden (NaCl, KCl), Metallphasen (Al<sub>12</sub>Mg<sub>17</sub>, Al<sub>7</sub>Cu<sub>3</sub>Mg<sub>6</sub>) und Oxidphasen (MgO, Ca<sub>0,2</sub>Mg<sub>0,6</sub>Cu<sub>2,2</sub>O<sub>3</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) besteht. Wie in Abbildung 11 zu sehen, weist die Salzschlacke < 1200 µm Neu im Prinzip die gleichen Bestandteile auf.

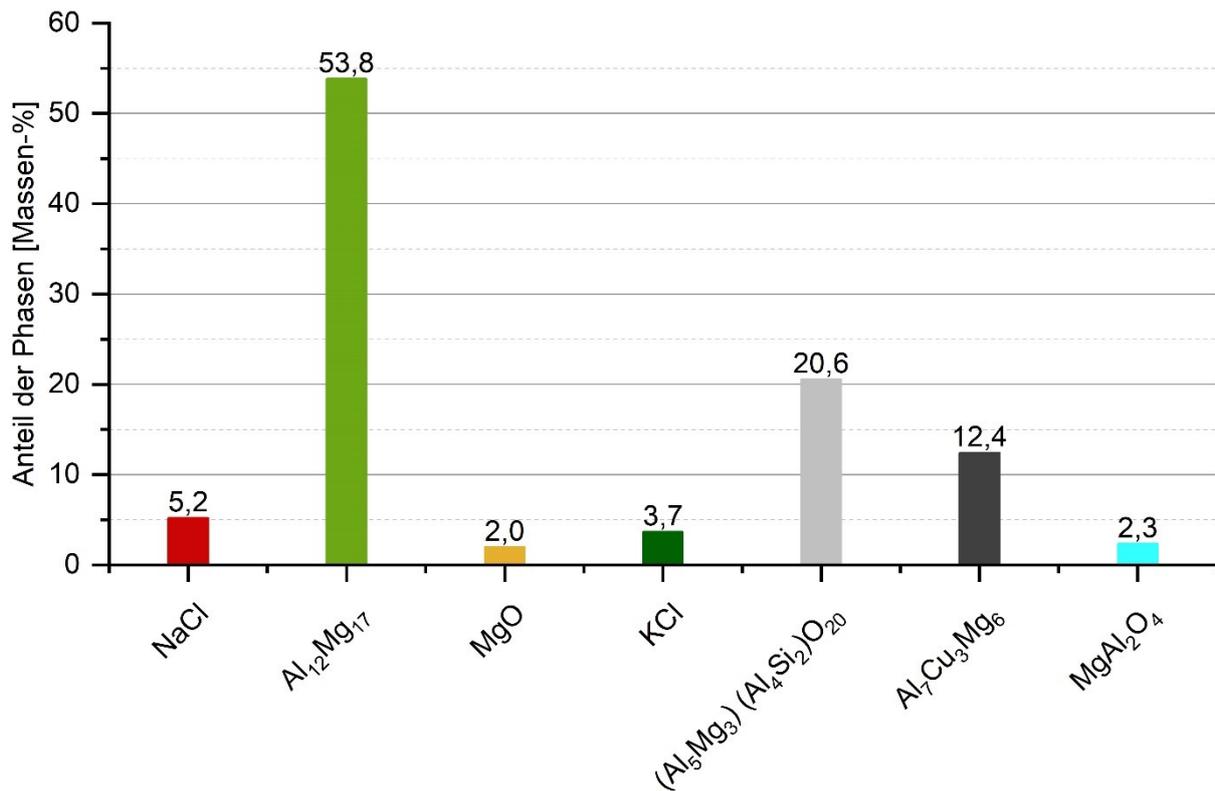


Abbildung 11: Phasenzusammensetzung der Salzschlacke &lt; 1200 µm Neu laut XRPD-Analyse

## 4.2 Ermittlung des Salzgehalts mittels Neutrallaugung

Wie unter 3.2.2 beschrieben, wird die beim salzgestützten Umschmelzen entstehende salzhaltige Krätze (Blackdross) über physikalisch-mechanische Aufbereitungsprozesse in zwei Metallfraktionen und eine metallarme Fraktion, die hauptsächlich aus Oxiden sowie Schmelz- und Raffinersalzen besteht, getrennt. Letztere stellt die Magnesiumsalzschlacke dar. Die darin enthaltenen Salze können zu einem großen Teil wieder zurückgewonnen werden. Für die Beurteilung der Verwertbarkeit von Magnesiumsalzschlacken ist die Ermittlung des Salzgehalts von Bedeutung, da das rückgewonnene Salz einen wiederverwendbaren Wertstoff darstellt. Die Wiedergewinnung geschieht über eine Neutrallaugung in Wasser, da die betreffenden Abdecksalze darin löslich sind. Die Tabelle 11 zeigt die für das Umschmelzen und Raffinieren von Magnesium wichtigsten Salze und deren Löslichkeit in Wasser.

Tabelle 11: Löslichkeitsgrenze in Wasser bei 20 °C der wichtigsten Bestandteile in Abdeck- und Raffinersalzen der Magnesiummetallurgie [34]

Salz	NaCl	KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	MgF <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>
Löslichkeitsgrenze [g/dm <sup>3</sup> ]	358	347	542	740	450	0,076	0,015

### 4.2.1 Versuchsdurchführung

Für die Ermittlung des Salzgehalts erfolgten mehrere Stufen hintereinander. Der erste Schritt bestand aus einem Lösen der Salze aus dem Reststoff. Dafür wurde eine definierte Masse der jeweiligen Salzschlacke zur zehnfachen Masse an deionisiertem Wasser hinzugegeben und dieses heterogene Gemisch über ein Rührwerk mit Teflonrührer für fünf Minuten bei 300 Umdrehungen pro Minute suspendiert. Der zweite Schritt stellt die Fest-Flüssig-Trennung der so erhaltenen Suspension sowie eine anschließende Nachspülung des Rückstandes mit der fünffachen Salzschlackenmasse an deionisiertem Wasser dar. In Abbildung 12 ist rechts ein Reaktionsgefäß zur Homogenisierung und Lösung, links eine Filtrationseinheit mit Unterdruck ersichtlich.



Abbildung 12: Versuchsaufbau der Neutrallaugung des Reststoffs < 1200 µm Alt

Das Filtrat und das Spülwasser wurden getrennt gesammelt und von Ersterem zur Bestimmung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit eine Probe mit zehn Milliliter genommen. Anschließend erfolgte das Überführen des Filtrats und des Spülwassers in eine Kristallisierschale in welcher ein gemeinsames Eindampfen mittels Heizplatte stattfand. Dabei kristallisierte das gelöste Salz aus, welches noch für 24 Stunden bei 105 °C in den Trockenschrank kam, um die Restfeuchte zu beseitigen. Danach erfolgte die Bestimmung der Masse des trockenen Salzes und mithilfe der Ausgangsmasse der Salzschlacke die Ermittlung des prozentuellen Salzgehalts in dieser.

### 4.2.2 Ergebnisse

In Tabelle 12 sind die ermittelten Salzgehalte aus der Neutrallaugung der beiden untersuchten Salzschlacken dargestellt.

Tabelle 12: Ergebnisse der Salzgehaltbestimmung aus der Neutrallaugung

Versuch	Salz- schlacke	Masse Salz- schlacke	Masse Salz aus Filtrat	Spezifische Salzmasse	Durch- schnittliche spezifische Salzmasse	Durch- schnittlicher relativer Salzanteil
		[g]	[g]	[kg/t Salzschlacke]	[kg/t Salzschlacke]	[%]
NL_01		100,04	26,31	262,99		
NL_02	0-1200 µm Alt	100,10	31,53	314,99	<b>286,68</b>	<b>28,67</b>
NL_03		100,01	28,21	282,07		
NL_04		100,06	28,82	288,03		
NL_05	0-1200 µm Neu	100,00	28,96	289,60	<b>288,87</b>	<b>28,89</b>
NL_06		100,04	28,91	288,98		

### 4.3 Bestimmung des Metallgehalts

Bei der Charakterisierung der Magnesiumsalzschlacken ist die Bestimmung des Metallgehaltes der jeweiligen Reststoffe von großer Bedeutung. Wie unter 3.2.2 (Aufarbeitung von Krätze und Schlamm) beschrieben, erfolgt bei der Verarbeitung von Magnesiumsalzschlacken eine zweistufige Laugung. Im zweiten Laugungsschritt werden dabei definierte metallische und oxidische Anteile von verdünnter Säure gelöst und durch Kristallisationsschritte in ein Salz überführt, welches einen Wertstoff darstellt. Um das Reaktionsverhalten des Reststoffes und die mit dem zweiten Laugungsschritt generierbare Salzmenge abschätzen zu können, wird der Metallgehalt über ein Laugungsverfahren mit Salzsäure und die damit verbundene Wasserstoffentwicklung bestimmt.

#### 4.3.1 Ermittlung der Legierungszusammensetzung mittels EDX-Analyse

Da außer Magnesium auch noch Aluminium, Zink und Mangan mit Salzsäure reagieren und somit zur Wasserstoffbildung beitragen können, ist es notwendig, die Legierungszusammensetzung der Metallfraktion in der Salzschlacke zu bestimmen. Die Ermittlung der Zusammensetzung erfolgte am getrockneten festen Rückstand aus der Neutrallaugung mittels REM-EDX-Analyse, da vom Neutrallaugungsrückstand bereits das Salz weitestgehend abgetrennt wurde und somit weniger störende Verunreinigungen die Messung beeinflussen. Aus den gemittelten Daten der einzelnen EDX-Analysen gingen die in Tabelle 13 ersichtlichen Legierungsgehalte der beiden Reststoffe hervor.

Tabelle 13: Ermittelte Legierungszusammensetzung des Metallanteils der Neutrallaugungsrückstände

<b>Reststoff aus NL des Salzes &lt; 1200 µm Alt</b>	<b>Mg [%]</b>	<b>Al [%]</b>	<b>Mn [%]</b>
NL_REM_01	34,4	5,5	0,3
NL_REM_02	33,2	5,8	0,3
NL_REM_03	34,3	6,0	0,2
NL_REM_04	36,1	6,8	0,2
NL_REM_05	35,9	8,1	0,2
NL_REM_06	33,9	5,7	0,4
NL_REM_07	36,0	6,2	0,6
NL_REM_08	32,9	9,3	0,4
NL_REM_09	35,5	6,6	0,7
NL_REM_10	34,6	5,9	0,4
NL_REM_11	34,9	6,0	0,3
Mittelwert	34,7	6,5	0,4
<b>Zusammensetzung der Legierung in Reststoff &lt; 1200 µm Alt</b>	<b>83,4</b>	<b>15,7</b>	<b>0,9</b>

<b>Reststoff aus NL &lt; 1200 µm Neu</b>	<b>Mg [%]</b>	<b>Al [%]</b>	<b>Mn [%]</b>
NL_REM_12	34,0	5,7	—
NL_REM_13	33,9	6,5	0,5
NL_REM_14	34,3	5,9	0,6
NL_REM_15	33,4	7,0	1,1
NL_REM_16	33,7	10,8	—
NL_REM_17	34,8	7,8	0,2
NL_REM_18	33,9	7,8	—
NL_REM_19	34,6	7,1	0,3
NL_REM_20	34,9	7,8	—
Mittelwert	34,2	7,4	0,3
<b>Zusammensetzung der Legierung in Reststoff &lt;1200 µm Neu</b>	<b>81,7</b>	<b>17,6</b>	<b>0,7</b>

### 4.3.2 Versuchsdurchführung

Für die Bestimmung des Metallgehalts kam der in Abbildung 13 dargestellte Versuchsaufbau zum Einsatz. Das Analyseverfahren beruht auf der Wasserstoffverdrängungsmethode. Dabei wird durch die chemische Reaktion des Metallanteils in der Salzschlacke mit einer Salzsäurelösung Wasserstoff freigesetzt. Die relevanten Reaktionsgleichungen sind in Formel (1) bis (4) ersichtlich.





Zur Vorbereitung des Versuchs werden zunächst in ein 3-Liter-Reaktionsgefäß 400 ml deionisiertes Wasser vorgelegt und dieses in eine als Kühlaggregat wirkende 2-Liter-Kristallisierschale, welche ca. 800 ml deionisiertes Wasser umfasst, gestellt. Die Wasservorlage in diesen beiden Gefäßen dient als Puffer für die entstehende Reaktionswärme damit die Temperatur des entstehenden Gases möglichst konstant bleibt. Zur Verbesserung der Durchmischung kommt eine Magnetrührplatte und ein Rührknochen zum Einsatz. Des Weiteren erfolgt das Einbringen von 250 ml 18%-iger Salzsäurelösung in einen geschlossenen 500-Milliliter-Tropftrichter. Von diesem führt ein Kunststoffschlauch zu einem Dreiwegeventil, welches den Tropftrichter mit einem 50-Liter-Verdrängungsgefäß und einem U-Rohr-Manometer verbindet. Kurz vor Beginn eines Versuchs werden 15 g Salzschlacke und ein Rührknochen in das Reaktionsgefäß gegeben und dieses mit dem Tropftrichter verbunden. Nach dem Einschalten der Rührplatte gelangt durch langsames Öffnen des Tropftrichters Salzsäure in das Reaktionsgefäß, wobei sofort über die in den Formeln (1) bis (4) angeführten Reaktionsgleichungen gasförmiger Wasserstoff entsteht. Über die Bypassleitung des Tropftrichters strömt dieses in das Verdrängungsgefäß und übt dort Druck auf das Wasser aus, wodurch dieses in einen Auffangbehälter abfließt. Dieser steht auf einer Laborhebebühne, die dazu dient, über die Variation der Höhe den Druck im Verdrängungsgefäß, welcher am U-Rohr-Manometer ablesbar ist, an den Außendruck anzupassen.

Der Auffangbehälter wird vor und nach jedem Versuch gewogen, sodass das Gewicht des verdrängten Wassers berechnet werden kann. Unter Berücksichtigung der Temperatur des Wassers, die im direkten Zusammenhang mit der Dichte steht, lässt sich somit das entstandene Wasserstoffvolumen ermitteln. Im Anschluss erfolgt mithilfe dieses Volumens die Berechnung der Metallmasse in der Salzschlacke, welche mit der Säure reagiert hat.



Abbildung 13: Analysevorrichtung zur Bestimmung des Metallgehaltes mittels Wasserstoffverdrängungsmethode [35]

#### 4.3.3 Berechnungen zur Metallgehaltsbestimmung

Im Folgenden wird der Berechnungsweg zur Bestimmung des Metallgehaltes anhand des Versuchs MG\_ 01, dessen Ergebnis in Tabelle 14 ersichtlich ist, beispielhaft dargelegt. Ausgehend von den in Tabelle 13 enthaltenen Legierungszusammensetzungen wird zunächst das theoretisch entstehende Wasserstoffvolumen berechnet, welches bei einer zu 100 % aus Metall bestehenden Reststoffprobe von 15 g entstände. Dazu erfolgt zunächst die Berechnung der jeweiligen Massen an Legierungselementen mit den Formeln (5) bis (7) und aus diesen in den Formeln (8) bis (10) die von jedem Legierungsmetall stammende Menge an erzeugtem Wasserstoff. Diese kann anschließend in das oben erwähnte theoretische Wasserstoffvolumen umgerechnet werden.

$$m_{\text{Mg}} [\text{g}] = \frac{\text{Mg} [\%] \cdot m_{\text{P}} [\text{g}]}{100} = \frac{83,41 \cdot 15,05 [\text{g}]}{100} = 12,55 [\text{g}] \quad (5)$$

$$m_{\text{Al}} [\text{g}] = \frac{\text{Al} [\%] \cdot m_{\text{P}} [\text{g}]}{100} = \frac{15,71 \cdot 15,05 [\text{g}]}{100} = 2,36 [\text{g}] \quad (6)$$

$$m_{\text{Mn}} [\text{g}] = \frac{\text{Mn} [\%] \cdot m_{\text{P}} [\text{g}]}{100} = \frac{0,87 \cdot 15,05 [\text{g}]}{100} = 0,13 [\text{g}] \quad (7)$$

$m_{\text{P}}$  ..... Probenmasse in [g]

$m_{\text{X}}$  ..... Masse des jeweiligen Metalls X in der Probe in [g]

$M_{\text{X}} [\%]$  ..... Legierungsgehalt des jeweiligen Metalls X in der Probe

Über die stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichungen (1) bis (4) lässt sich nun die jeweilige erzeugbare Wasserstoffmenge berechnen:

$$n_{\text{H}_2, \text{Mg}} [\text{mol}] = \frac{v_{\text{Mg}} \cdot m_{\text{Mg}}}{M_{\text{Mg}}} = \frac{1 \cdot 12,55 [\text{g}]}{24,305 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 0,5165 [\text{mol}] \quad (8)$$

$$n_{\text{H}_2, \text{Al}} [\text{mol}] = \frac{v_{\text{Al}} \cdot m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}} = \frac{1,5 \cdot 2,36 [\text{g}]}{26,98 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 0,1315 [\text{mol}] \quad (9)$$

$$n_{\text{H}_2, \text{Mn}} [\text{mol}] = \frac{v_{\text{Mn}} \cdot m_{\text{Mn}}}{M_{\text{Mn}}} = \frac{1 \cdot 0,13 [\text{g}]}{54,94 \left[ \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right]} = 0,0024 [\text{mol}] \quad (10)$$

n..... Stoffmenge [mol]

v..... Stöchiometrischer Faktor

m..... Masse [g]

M..... Molmasse [g/mol]

Dies ergibt in Summe eine Menge von 0,6504 Mol an Wasserstoff. Mit dem in Formel (11) berechneten temperaturabhängigen Molvolumen kann über Formel (12) das theoretische Gesamtvolumen an erzeugtem Wasserstoff ermittelt werden.

$$V_m [\text{dm}^3] = \frac{R \cdot T \cdot n}{p^0} = \frac{8,314 \left[ \frac{\text{Nm}}{\text{K mol}} \right] \cdot 294,2 [\text{K}] \cdot 1 [\text{mol}] \cdot 10^3 \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{m}^3} \right]}{1,013 \cdot 10^5 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]} = 24,15 \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right] \quad (11)$$

$$V_{\text{H}_2 \text{ theor.}} [\text{dm}^3] = n_{\text{H}_2} \cdot V_m = 0,6504 [\text{mol}] \cdot 24,15 \left[ \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \right] = 15,71 [\text{dm}^3] \quad (12)$$

$V_m$ ..... Molvolumen [ $\text{dm}^3/\text{mol}$ ]

R..... Gaskonstante [J/mol K]

T..... Temperatur des verdrängten Wassers [K]

n..... Stoffmenge [mol]

$p^0$ ..... Standarddruck [bar]

$V_{\text{H}_2 \text{ theor.}}$ ..... Theoretisches  $\text{H}_2$ -Volumen von einer Probe aus 100 % Metall [ $\text{dm}^3$ ]

Dieses theoretische Wasserstoffvolumen, welches bei einer reinen Metalllegierung entstehen würde, kann nun dem beim realen Versuch ermittelten Wasserstoffvolumen gegenübergestellt und so der Metallgehalt der Salzschlackenprobe in Prozent berechnet werden. Die Ermittlung des bei der realen Probe erzeugtem Wasserstoffvolumens erfolgt über die Masse des aus dem

Verdrängungsgefäß in den Auffangbehälter abgeflossenen Wassers und dessen Temperatur. Dabei erfolgt zunächst die Messung der Masse und Temperatur des verdrängten Wassers. Über die Letztere kann auf die entsprechende Dichte geschlossen werden, die sich entweder aus Temperatur-Dichtetabellen für Wasser ablesen oder mittels empirischer Formeln berechnen lässt. Mit der Wassermasse und der aus [36] erhaltenen Dichte bei der gemessenen Temperatur erfolgt anschließend mit Formel (13) die Berechnung des verdrängten Wasservolumens.

$$V_{\text{H}_2\text{O}}[\text{dm}^3] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\delta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{2246,85 [\text{g}]}{997,97 \left[\frac{\text{g}}{\text{dm}^3}\right]} = 2,25 [\text{dm}^3] \quad (13)$$

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  ..... Wasservolumen [ $\text{dm}^3$ ]  
 $M_{\text{H}_2\text{O}}$  ..... Wassermasse [g]  
 $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$  ..... Wasserdichte aus [36] in [ $\text{g}/\text{dm}^3$ ]

Dieses Volumen wird in Formel (17) abzüglich der Gasvolumina durch HCl- und  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung und unter der Berücksichtigung eines vom Konstrukteur des Versuchsaufbaues festgelegten Korrekturfaktors aus [35], der unter anderem die Löslichkeit von  $\text{H}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  berücksichtigt, in das Wasserstoffvolumen umgerechnet. Formel (14) zeigt die Berechnung des Gasvolumens welches, durch HCl-Sättigung entsteht, wobei der Sättigungsdampfdruck für HCl bei  $20^\circ\text{C}$  aus [37] stammt. Über die empirische Magnus-Formel (siehe Formel (15)) aus [38] erfolgt die Ermittlung des Sättigungsdampfdruckes für  $\text{H}_2\text{O}$  bei der gemessenen Temperatur, der für die Berechnung des Gasvolumens aus der  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigung in Formel (16) verwendet wird.

$$V_{\text{Sätt. HCl}} [\text{dm}^3] = \frac{E(T)_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} = \frac{0,0234 [\text{bar}] \cdot 2,25 [\text{dm}^3]}{1,013 [\text{bar}]} = 0,051 [\text{dm}^3] \quad (14)$$

$$E(T)_{\text{H}_2\text{O}} [\text{hPa}] = 6,1 \cdot 10^{\frac{7,45 \cdot (T[\text{K}] - 273,15)}{T[\text{K}] - 38}} = 25,05 [\text{hPa}] \quad (15)$$

$$V_{\text{Sätt. H}_2\text{O}} [\text{dm}^3] = \frac{E(T)_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}}{p^0} = \frac{25,05 [\text{hPa}] \cdot 2,25 [\text{dm}^3]}{1,013 [\text{bar}] \cdot 1000 \left[\frac{\text{hPa}}{\text{bar}}\right]} = 0,055 [\text{dm}^3] \quad (16)$$

$$V_{\text{H}_2 \text{ real}} [\text{dm}^3] = (V_{\text{H}_2\text{O}} - V_{\text{Sätt. HCl}} - V_{\text{Sätt. H}_2\text{O}}) \cdot F_k = 2,05 [\text{dm}^3] \quad (17)$$

$V_{\text{Sätt. HCl}}$  ..... Gasvolumenanteil von HCl im Wasserstoffvolumen [ $\text{dm}^3$ ]  
 $V_{\text{Sätt. H}_2\text{O}}$  ..... Gasvolumenanteil von  $\text{H}_2\text{O}$  im Wasserstoffvolumen [ $\text{dm}^3$ ]  
 $E(T)_{\text{H}_2\text{O}}$  ..... Sättigungsdampfdruck von  $\text{H}_2\text{O}$  [hPa]

$E(T)_{\text{HCl}}$  ..... Sättigungsdampfdruck von HCl in [bar] aus [37]

$V_{\text{H}_2\text{O}}$  ..... Wasservolumen [ $\text{dm}^3$ ]

$p^0$  ..... Standarddruck [bar]

$F_k$  ..... Aufbauspezifischer Korrekturfaktor aus [35]

$V_{\text{H}_2 \text{ real}}$  ..... Reales  $\text{H}_2$ -Volumen des Versuchs MG\_ 01 [ $\text{dm}^3$ ]

Über das Verhältnis des realen  $\text{H}_2$ -Volumens aus dem Versuch, zum theoretisch entstehenden  $\text{H}_2$  Volumen einer reinen Metalllegierungsprobe, lässt sich über die eingesetzte Probenmasse der Metallanteil, wie in Formel (18) dargestellt, bestimmen. Der Metallgehalt in Prozent kann anschließend mit Formel (19) berechnet werden.

$$m_{\text{Metall}} [\text{g}] = \frac{V_{\text{H}_2 \text{ real}} \cdot m_p}{V_{\text{H}_2 \text{ theor}}} = \frac{2,05 [\text{dm}^3] 15,05 [\text{g}]}{15,71 [\text{dm}^3]} = 1,96 [\text{g}] \quad (18)$$

$$m_{\%} [\text{g}] = \frac{m_{\text{Metall}} \cdot 100 [\%]}{m_p} = \frac{1,96 [\text{g}] 100 [\%]}{15,05 [\text{g}]} = 13,04 [\%] \quad (19)$$

$m_{\text{Metall}}$  ..... Metallmasse in der Probe [g]

$m_{\%}$  ..... Metallgehalt in der Probe [%]

$V_{\text{H}_2 \text{ real}}$  ..... Reales  $\text{H}_2$ -Volumen des Versuchs MG\_ 01 [ $\text{dm}^3$ ]

$V_{\text{H}_2 \text{ theor}}$  ..... Theoretisches  $\text{H}_2$ -Volumen von einer Probe aus 100 % Metall [ $\text{dm}^3$ ]

$m_p$  ..... Probenmasse in [g]

#### 4.3.4 Ergebnisse

Tabelle 14 zeigt die einzelnen Analyseergebnisse der Metallgehaltsbestimmung mittels Wasserstoffverdrängungsmethode und dem unter 4.3.3 ersichtlichen Berechnungsablauf.

Tabelle 14: Metallgehalte der untersuchten Salzschlacken

Versuch	Reststoff	Masse Salzschlacke	Masse verdrängtes Wasser	Metallgehalt	Mittlerer Metallgehalt
		[g]	[g]	[Gew.-%]	[Gew.-%]
MG_01	0-1200 $\mu\text{m}$ ALT	15,05	2246,85	13,04	<b>12,33</b>
MG_02		15,00	2086,65	12,08	
MG_03		15,03	2052,20	11,86	
MG_04	0-1200 $\mu\text{m}$ Neu	15,02	3858,30	21,88	<b>22,20</b>
MG_05		15,05	3902,70	22,12	
MG_06		15,02	3983,70	22,62	

### 4.4 Reaktionsenthalpiebestimmung

Unedle Metalle wie Magnesium, Aluminium, Mangan und Zink sowie deren Oxide und Hydroxide setzen bei ihrer Auflösung in Mineralsäuren aufgrund der exothermen Reaktionen Wärmemengen frei. Deshalb stellt die Ermittlung der Reaktionsenthalpie bei der sauren Laugung der Magnesiumsalzschlacken einen wesentlichen Teil der Charakterisierung dar. Die Bestimmung der Reaktionsenthalpie der untersuchten Salzschlacken erfolgte für die Laugung mit Schwefel- und Salpetersäure. Nach einer thermodynamischen Vorberechnung der theoretischen Reaktionswärme folgten praktische Versuche, welche ersteren gegenübergestellt wurden.

#### 4.4.1 Versuchsaufbau

Zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie, die bei der Auflösung der in den Salzschlacken enthaltenen Feststoffen mit verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure entsteht, kam der in Abbildung 14 dargestellte Versuchsaufbau mit nasschemischem Kalorimeter zum Einsatz. Dieser besteht aus einem gläsernen Reaktionsbehälter, welcher sich in einem Dewargefäß mit Isolierdeckel befindet. Mittels einer Magnetrührplatte wird über einen Käfigrührknochen das magnetische Drehfeld auf einen sich im Reaktionsgefäß befindlichen Rührknochen übertragen, welcher zu einer guten Durchmischung während der Reaktion führt. Das Starten und Kontrollieren der Reaktion erfolgt durch einen über dem Reaktionsgefäß angebrachten

Tropftrichter, aus welchem die jeweilige Säurelösung langsam zudosiert wird. Über die Bypassleitung des Tropftrichters erfolgt während der Reaktion ein Spülen des Reaktionsgefäßes mit Stickstoff, wodurch sich eine mögliche Zündung des entstehenden Wasserstoffs verhindern lässt. Zwei Thermofühler zeichnen dabei den Temperaturverlauf innerhalb und außerhalb des Reaktionsgefäßes auf.

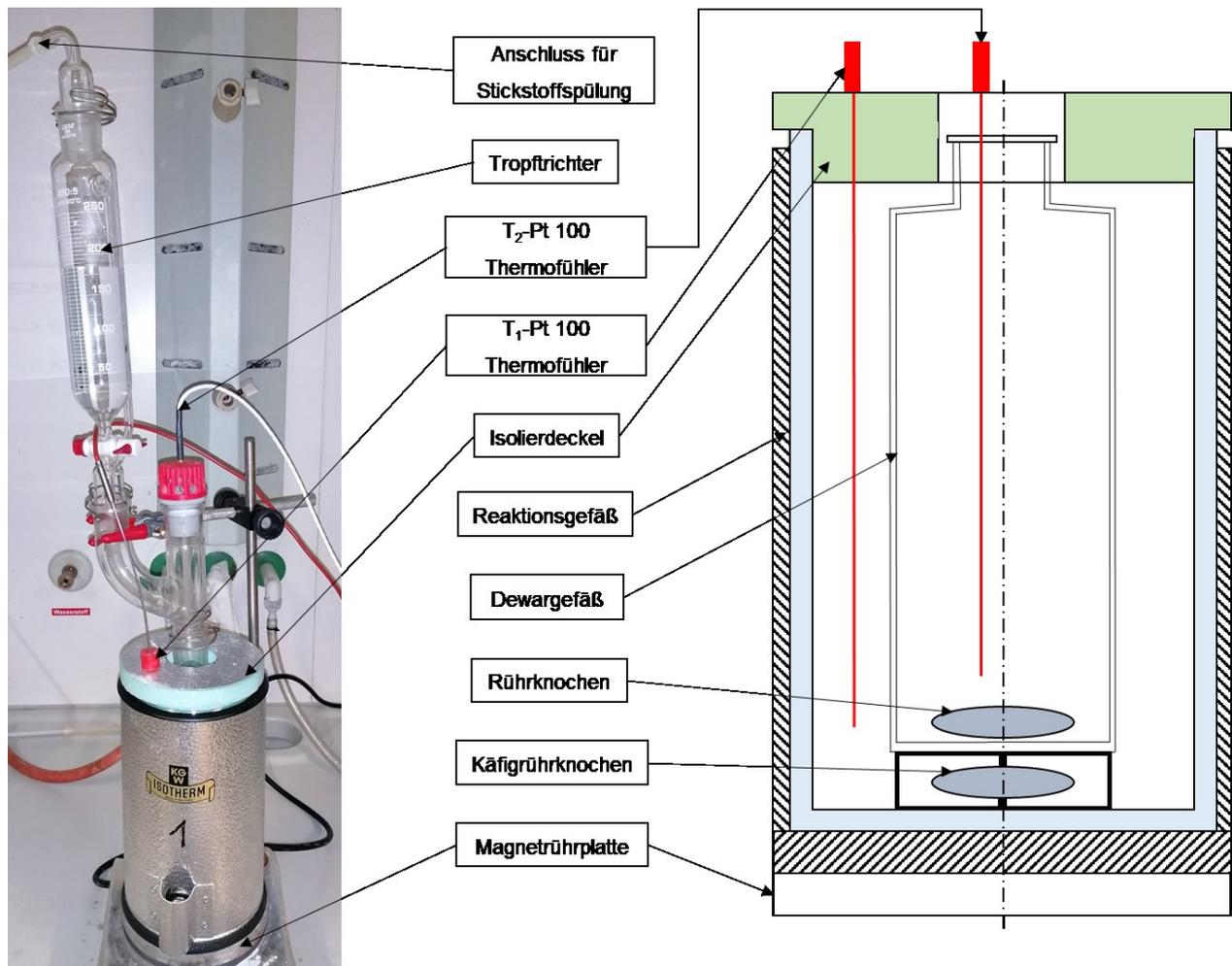


Abbildung 14: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie

#### 4.4.2 Versuchsdurchführung

Die Vorbereitung des Versuchs beginnt mit dem Befüllen des Dewar- und des Reaktionsgefäßes mit einer definierten Menge an deionisiertem Wasser. Vor dem Aufsetzen des Isolierdeckels erfolgt noch das Einbringen der beiden Rührknochen in die jeweiligen Gefäße sowie das Platzieren des Dewargefäßes auf einer Magnetrührplatte. Danach findet das Befüllen eines Tropftrichters (250 ml) mit einem 30%-igen Säurevolumen statt. Dieses wird so gewählt, dass ein 100%-iger Überschuss der stöchiometrisch notwendigen Säuremenge vorhanden ist, welche aus dem zuvor bestimmten Salz- und Metallgehalt berechnet werden kann. Des Weiteren folgt das Anbringen einer Stickstoffzuleitung an den

oberen Ausgang des Tropftrichters, die Aktivierung der Stickstoffspülung sowie das Einschalten des Messcomputers und Starten der Software. Anschließend werden 10 g der Magnesiumsalzschlacke eingewogen und im Verhältnis 1:10 in deionisiertem Wasser für fünf Minuten mittels Magnetrührplatte aufgeschlämmt. Nach dieser Neutrallaugung erfolgt eine Unterdruckfiltration des Rückstandes mittels Wasserstrahlpumpe sowie eine Nachspülung mit 100 ml deionisiertem Wasser. Der entwässerte Filterkuchen wird dann samt Filterpapier in das Reaktionsgefäß gegeben und mit dem Tropftrichter verbunden. Die Vorbereitung endet mit der Anbringung der beiden Thermofühler, wie in Abbildung 14 dargestellt, und dem Starten des Messprogramms. Vor dem Öffnen des Tropftrichters erfolgt noch das Ablesen der Anfangstemperatur. Nachdem die Reaktion durch das langsame Zugeben der Säure startet, steigt die Temperatur im Reaktionsgefäß und zeitlich versetzt dazu auch im Dewargefäß. Wie in Abbildung 15 ersichtlich, weist der Temperaturanstieg im Reaktionsbehältnis jedoch einen wesentlich steileren Anstieg auf. Sobald sich die Temperaturen angeglichen haben und die Differenz somit gegen Null geht, endet der Versuch.

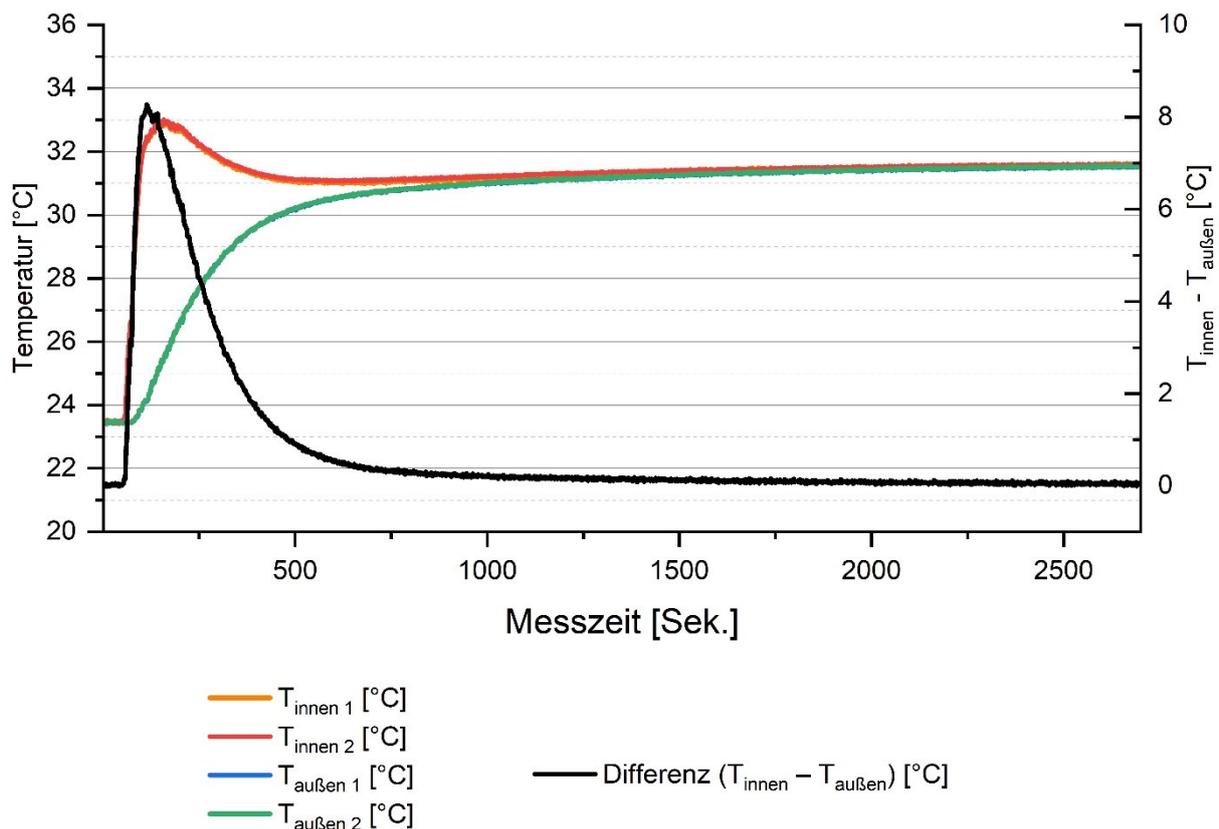


Abbildung 15: Von den vier Messfühlern aufgezeichneter Temperaturverlauf während der Reaktionsenthalpiebestimmung des Reststoffs < 1200 µm Alt in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sowie der Verlauf der Temperaturdifferenz

### 4.4.3 Berechnungen zur Reaktionsenthalpiebestimmung

Wie eingangs zu diesem Kapitel erwähnt, erfolgten im Vorfeld der Versuche thermodynamische Berechnungen mit der Software HSC 6.1, deren Ergebnisse wurden den Versuchsergebnissen am Ende gegenübergestellt. Dabei kam die softwaregestützte Berechnung für eine rein metallische-, eine rein oxidische- und für eine oxidisch-hydroxidische Zusammensetzung zum Einsatz. Die Reaktionsgleichungen und Ergebnisse für die Berechnung mit Schwefelsäure sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Ergebnisse der softwaregestützten Berechnung der Reaktionsenthalpie von Schwefelsäure mittels HSC 6.1

Zustand	Phasen	Phasenanteile Reststoff < 1200 µm Alt [%]	Reaktionsgleichung	Spezifische Reaktionsenthalpie [kJ/g]	Summe der spezifischen Reaktionsenthalpien * [kJ/g]
100 % Metall	Mg	83,41	$\text{Mg} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MgSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	18,38	18,46
	Al	15,71	$2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	19,70	
	Zn	0,00	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{ZnSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	2,12	
	Mn	0,87	$\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MnSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2(\text{g})$	3,76	
100 % Oxid	MgO	81,78	$\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MgSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2\text{O}$	3,25	3,09
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,55	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,40	
	ZnO	0,00	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{ZnSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2\text{O}$	0,90	
	MnO	0,67	$\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MnSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2\text{O}$	1,51	
oxidisch- hydroxidisch	Mg(OH) <sub>2</sub>	86,55	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MgSO}_4(\text{a}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,61	1,70
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,84	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,40	
	ZnO	0,00	$\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{ZnSO}_4(\text{a}) + \text{H}_2\text{O}$	0,90	
	Mn(OH) <sub>2</sub>	0,61	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{ia}) = \text{MnSO}_4(\text{a}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,93	

\* bezogen auf die definierte Legierungszusammensetzung für Reststoff < 1200 µm Alt aus der Metallgehaltsbestimmung

Die so erhaltenen theoretischen Reaktionsenthalpien stellen die Grenzwerte für die realen Versuche dar, welche je nach ihren Anteilen an Metallen, Oxiden und Hydroxiden Ergebnisse zwischen diesen Werten liefern. Die Tabelle 16 zeigt die Reaktionsgleichungen und Ergebnisse für die Berechnung mit Salpetersäure. In Abbildung 16 sind die realen Versuchsergebnisse und die theoretischen Grenzwerte gegenübergestellt.

Tabelle 16: Ergebnisse der softwaregestützten Berechnung der Reaktionsenthalpie von Salpetersäure mittels HSC 6.1

Zustand	Phasen	Phasenteile Reststoff <1200 µm Alt [%]	Reaktionsgleichung	Spezifische Reaktionsenthalpie [kJ/g]	Summe der spezifischen Reaktionsenthalpien *
100 % Metall	Mg	83,41	$\text{Mg} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	20,64	20,67
	Al	15,71	$2 \text{Al} + 6 \text{HNO}_3(\text{a}) = 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	21,69	
	Zn	0,00	$\text{Zn} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	2,89	
	Mn	0,87	$\text{Mn} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2(\text{g})$	4,65	
100 % Oxid	MgO	81,78	$\text{MgO} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2\text{O}$	4,61	4,21
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,55	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3(\text{a}) = 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2\text{O}$	2,40	
	ZnO	0,00	$\text{ZnO} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2\text{O}$	0,90	
	MnO	0,67	$\text{MnO} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2\text{O}$	2,20	
oxidisch- hydroxidisch	Mg(OH) <sub>2</sub>	86,55	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mg}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	2,55	2,66
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,84	$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3(\text{a}) = 2 \text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{ia}) + 3 \text{H}_2\text{O}$	3,45	
	ZnO	0,00	$\text{ZnO} + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + \text{H}_2\text{O}$	1,52	
	Mn(OH) <sub>2</sub>	0,61	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2 \text{HNO}_3(\text{a}) = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{ia}) + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,48	

\* bezogen auf die definierte Legierungszusammensetzung für Reststoff <1200 µm Alt aus der Metallgehaltsbestimmung

- Vorgehen bei der Berechnung anhand des Versuchs RE\_01

Im Folgenden wird der Berechnungsweg zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie anhand des Versuchs RE\_01, dessen Ergebnis in Tabelle 19 und Abbildung 15 ersichtlich ist, beispielhaft dargelegt. Die zwei Thermofühler messen während der Reaktion je zwei Widerstandswerte, die von einem Messwandler digitalisiert und mit der Software DasyLab 10 verarbeitet werden. Die so aufgezeichneten Temperaturverläufe liefern Start- und Endtemperatur, über welche sich nach Formel (20) die Reaktionswärme berechnen lässt. Die exakten Werte der Start- und Endtemperatur bei diesem Versuch betragen 23,51 und 31,54 °C.

$$\Delta Q_i \text{ [kJ]} = m_i \cdot c_{pi} \cdot (T_{\text{Ende}} - T_{\text{Start}}) \quad (20)$$

$\Delta Q_i$  ..... Wärme [kJ]

$m_i$  ..... Masse [g]

$c_{pi}$  ..... Spezifische Wärmekapazität [J/g K]

T. .... Temperatur [°C]

Die Tabelle 17 listet die relevanten Massen und Wärmekapazitäten der im betrachteten Versuch vorkommenden Wärmeträger auf. Für Gase und Flüssigkeiten stammen diese aus [39], während jene für die Bauteile aus [35] übernommen wurden. Die Bestimmung der Massen der verwendeten Komponenten erfolgte mittels Laborwaage. Das Dewargefäß enthält während des Versuchs eine Wassermasse, die dem Fassungsvermögen desselbigen entspricht, abzüglich der Volumina von Reaktionsgefäß und Käfigrührer. Somit ist diese Masse bei jedem Versuch gleich und beträgt 410 g. Die Ermittlung der restlichen Massen sowie der Stoffmenge an bei der Reaktion erzeugtem Wasserstoff wird im Folgenden erläutert.

Tabelle 17: Stoffdaten der vorhandenen Wärmeträger für den Versuch RE\_01

Wärmeträger	Masse [g] Stoffmenge [mol]	Spezifische Wärmekapazität [J/g K]
<b>Flüssigkeiten und Gase</b>		
Wasser im Dewargefäß bei $T_{\text{Start}}$	410	4,178
Wasser im Dewargefäß bei $T_{\text{Ende}}$	410	4,183
Wasser im Reaktionsgefäß bei $T_{\text{Start}}$	385,4	4,178
Wasser im Reaktionsgefäß bei $T_{\text{Ende}}$	385,4	4,183
Verdünnte Säure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30 %-ig)	104,4	3,182
<i>Entstehende H<sub>2</sub>-Gasmenge</i>	<i>0,0533 [mol]</i>	<i>29,04 [J/mol K]</i>
<b>Verwendete Bauteile</b>		
Dewargefäßglas	300	0,8
Reaktionsgefäß	238,4	0,8
Rührknochen im Reaktionsgefäß	8,64	0,421
Käfigrührknochen	10,2	0,421
Teflonkäfig	13,62	1,0

Die Bestimmung der Menge an erzeugtem Wasserstoff aus der Metallauflösung erfolgt analog zur Berechnung des Metallgehalts unter 4.3.3, wobei diese ausgehend von der Legierungszusammensetzung des Reststoffs und der Probenmasse mit den Formeln (8) bis (10) ermittelt wird. Für den betrachteten Versuch RE\_01 beträgt die so ermittelte Wasserstoffmenge 0,0533 mol H<sub>2</sub>.

Die Masse der erforderlichen verdünnten Säure lässt sich über die Formeln (21) bis (23) berechnen. Zur Vereinfachung dieser Berechnung dient die Annahme einer definierten Zusammensetzung der Oxid-Hydroxid-Fraktion, welche neben dem Salz- und Metallgehalt die dritte und größte Fraktion in den Magnesiumsalzschlacken darstellt. Diese Annahme ist notwendig, da vor der Reaktionsenthalpiebestimmung eine Neutrallaugung in Wasser durchgeführt wird, wodurch sich eine unbestimmte Menge der Metalle und Oxide in Hydroxide

umwandelt und deshalb das Verhältnis Oxide/Hydroxide variiert. Bei der nachfolgenden Auflösung in Säure geht neben der Metalllegierung auch die Oxid-Hydroxid-Fraktion in Lösung und trägt somit zur Reaktionsenthalpie und zum Säureverbrauch bei. Die Tabelle 18 zeigt neben den Fraktionsanteilen der betrachteten Probe auch die Zusammensetzung der angenommenen Oxid-Hydroxid-Mischung, welche aus der zugrundeliegenden Machbarkeitsstudie [35] stammt. Vor allem die in der Salzschlacke enthaltenen Magnesium- und Manganoxide neigen bei der Neutrallaugung in Wasser zur Hydratisierung, weshalb angenommen wird, dass diese Oxide zu einem großen Teil in Hydroxide umwandeln.

Tabelle 18: Fraktionsgehalte der betrachteten Probe und angenommene Zusammensetzung der Oxid-Hydroxid-Mischung

<b>Fraktionsgehalte der Probe des Versuchs RE_01</b>			
<b>Probenmasse vor Neutrallaugung [g]</b>		10,11	
<b>Probenmasse nach Neutrallaugung [g]</b>		8,86 *	
<b>Salzgehalt aus Tabelle 12 [%]</b>		28,67	
<b>Metallgehalt aus Tabelle 14 [%]</b>		12,33	
<b>Gehalt an Oxiden und Hydroxiden [%]</b>		59,00	
<b>Angenommene Zusammensetzung der Oxid-Hydroxid-Mischung **</b>			
<b>Oxid/Hydroxid</b>	<b>Anteil an der Oxid-Hydroxid-Mischung [%]</b>	<b>Masse in der Probe [g]</b>	<b>Molmasse [g/mol]</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	4,961	0,2959	101,96
<b>ZnO</b>	0,224	0,0134	81,38
<b>Mn(OH)<sub>2</sub></b>	0,137	0,0082	88,95
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	94,678	5,6474	58,32

\* Mittels des Salzgehalts aus der Neutrallaugung berechneter theoretischer Wert. Die reale Probe enthält noch eine unbestimmte Menge an Restfeuchte und je nach Hydratisierungsgrad Kristallwasser.

\*\* Diese Annahme wurde der zugrundeliegenden Machbarkeitsstudie [35] des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie an der Montanuniversität entnommen.

Mit Formel (21) erfolgt die Berechnung der stöchiometrisch notwendigen Menge an H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, um die enthaltenen Anteile an in Schwefelsäure löslicher Metalle, Oxide und Hydroxide aufzulösen. Die dabei verwendeten stöchiometrischen Faktoren wurden aus den Reaktionsgleichungen entnommen, welche in den Formeln (1) bis (4) enthalten sind.

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%} [\text{mol}] = n_{\text{H}_2} + \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot v_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \frac{m_{\text{ZnO}} \cdot v_{\text{ZnO}}}{M_{\text{ZnO}}} + \frac{m_{\text{MnOH}_2} \cdot v_{\text{MnOH}_2}}{M_{\text{MnOH}_2}} + \frac{m_{\text{MgOH}_2} \cdot v_{\text{MgOH}_2}}{M_{\text{MgOH}_2}} \quad (21)$$

$n_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%}$  ..... Stoffmenge an 100%-iger Schwefelsäure [mol]

$n_{\text{H}_2}$  ..... Stoffmenge an  $\text{H}_2$  aus der Metallauflösung [mol]

$m_{\text{Oxid/Hydroxid}}$  ..... Masse an Oxid bzw. Hydroxid [g]

$M_{\text{Oxid/Hydroxid}}$  ..... Molmasse an Oxid bzw. Hydroxid [g/mol]

$v_{\text{Oxid/Hydroxid}}$  ..... Stöchiometrischer Faktor aus den Reaktionen der Oxid-Hydroxid-Auflösung

Die stöchiometrisch notwendige Menge an Schwefelsäure wird in weiterer Folge mit Formel (22) in ihre Masse umgerechnet und aufgrund des festgelegten Säureüberschusses von 100 % verdoppelt. Anschließend wird diese unverdünnte Schwefelsäure mithilfe einer Verdünnungsrechnung (siehe Formel (23)) in die gesuchte Masse einer 30%-igen Säurelösung umgerechnet.

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%} [\text{g}] = n_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%} \cdot M_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot F_{\text{Ü}} \quad (22)$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, 30\%} [\text{g}] = m_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%} \cdot \frac{100}{30} \quad (23)$$

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%}$  ..... Masse an unverdünnter Schwefelsäure mit 100% Überschuss [g]

$n_{\text{H}_2\text{SO}_4, 100\%}$  ..... stöchiometrische Stoffmenge an unverdünnter Schwefelsäure [mol]

$F_{\text{Ü}}$  ..... Überschussfaktor (ist 2 für 100%-igen Überschuss)

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  ..... Molmasse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [g/mol]

$m_{\text{H}_2\text{SO}_4, 30\%}$  ..... Masse an 30%-iger Schwefelsäure mit 100 % Überschuss [g]

Für die Berechnung der benötigten Wassermasse im Reaktionsgefäß wurde für den Gesamtinhalt eine fixe Sollmasse von 500 g definiert. Ausgehend davon lässt sich durch Subtraktion der Proben- und der ermittelten Säuremasse die notwendige Wasservorlage für das Reaktionsgefäß berechnen.

- Berechnung der Reaktionsenthalpie

Aus den ermittelten Massen aller Wärmeträger, den aus der Literatur [39] stammenden Wärmekapazitäten sowie der gemessenen Start- und Endtemperatur lässt sich mit Formel (24) die gesamte Reaktionsenthalpie bestimmen indem die aufgenommenen Wärmemengen aller Wärmeträger aufsummiert werden.

$$\sum \Delta Q_i \text{ [kJ]} = \sum m_i \cdot c_{pi} \cdot (T_{\text{Ende}} - T_{\text{Start}}) \quad (24)$$

$\Delta Q_i$  ..... Wärme [kJ]

$m_i$  ..... Masse [g]

$c_{pi}$  ..... Spezifische Wärmekapazität [J/g K]

T ..... Temperatur [°C]

Somit ergeben sich für den betrachteten Versuch RE\_01 die in Tabelle 19 aufgelisteten Einzelwärmemengen sowie die Gesamtreaktionsenthalpie und die auf die Ausgangsmasse bezogene spezifische Gesamtreaktionsenthalpie.

Tabelle 19: Reaktionsenthalpiebestimmungsergebnis für den im Detail erläuterten Versuch RE\_01

Wärmeträger	Masse [g] Stoffmenge [mol]	Spezifische Wärmekapazität [J/g K]	Aufgenommene Wärmemenge [J]
<b>Flüssigkeiten und Gase</b>			
Deionisiertes Wasser	795,4	4,181*	26718,67
Verdünnte Säure (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 30%-ig)	104,4	3,182	2669,23
<i>Entstehende H<sub>2</sub>-Gasmenge</i>	<i>0,0533 [mol]</i>	<i>29,04 [J/mol K]</i>	<i>12,43</i>
<b>Verwendete Bauteile</b>			
Dewargefäßglas	300	0,8	1928,40
Reaktionsgefäß	238,4	0,8	1535,26
Rührknochen im Reaktionsgefäß	8,64	0,421	29,23
Käfigrührknochen	10,2	0,421	34,50
Teflonkäfig	13,62	1,0	109,44
<b>Gesamte Reaktionsenthalpie [kJ]</b>			<b>32,92</b>
<b>Spezifische gesamte Reaktionsenthalpie [kJ/g]</b>			<b>3,26</b>

#### 4.4.4 Ergebnisse

Die Tabelle 20 zeigt die einzelnen Analyseergebnisse der Reaktionsenthalpiebestimmung mittels nasschemischem Kalorimeter und dem unter 4.4.3 ersichtlichen Berechnungsablauf.

Tabelle 20: Ergebnisse der Reaktionsenthalpiebestimmung für die Versuche RE\_01 bis RE\_12

Versuch	Verwendete Säure	Reststoff	Masse Reststoff [g]	Reaktionsenthalpie [kJ]	Spezifische Reaktionsenthalpie [kJ/g]	Mittlere spezifische Reaktionsenthalpie [kJ/g] [GJ/t]
RE_01			10,11	32,92	3,26	
RE_02	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-1200 µm Alt	10,06	34,60	3,44	<b>3,35</b>
RE_03			10,06	33,85	3,37	
RE_04			10,03	42,80	4,27	
RE_05	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0-1200 µm Neu	10,00	42,88	4,29	<b>4,29</b>
RE_06			10,03	43,37	4,32	
RE_07			10,00	40,96	4,10	
RE_08	HNO <sub>3</sub>	0-1200 µm Alt	10,05	40,32	4,01	<b>4,05</b>
RE_09			10,00	40,28	4,03	
RE_10			10,05	58,10	5,78	
RE_11	HNO <sub>3</sub>	0-1200 µm Neu	10,03	57,85	5,77	<b>5,77</b>
RE_12			10,05	57,83	5,75	

Die Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse aus Tabelle 20 in einem Balkendiagramm. Zusätzlich sind die theoretisch bestimmten Grenzen eingezeichnet, welche die Reaktionsenthalpie für eine rein metallische, eine rein oxidische und eine oxidisch-hydroxidische Probe, aufgelöst in Schwefel- oder Salpetersäure, darstellen.

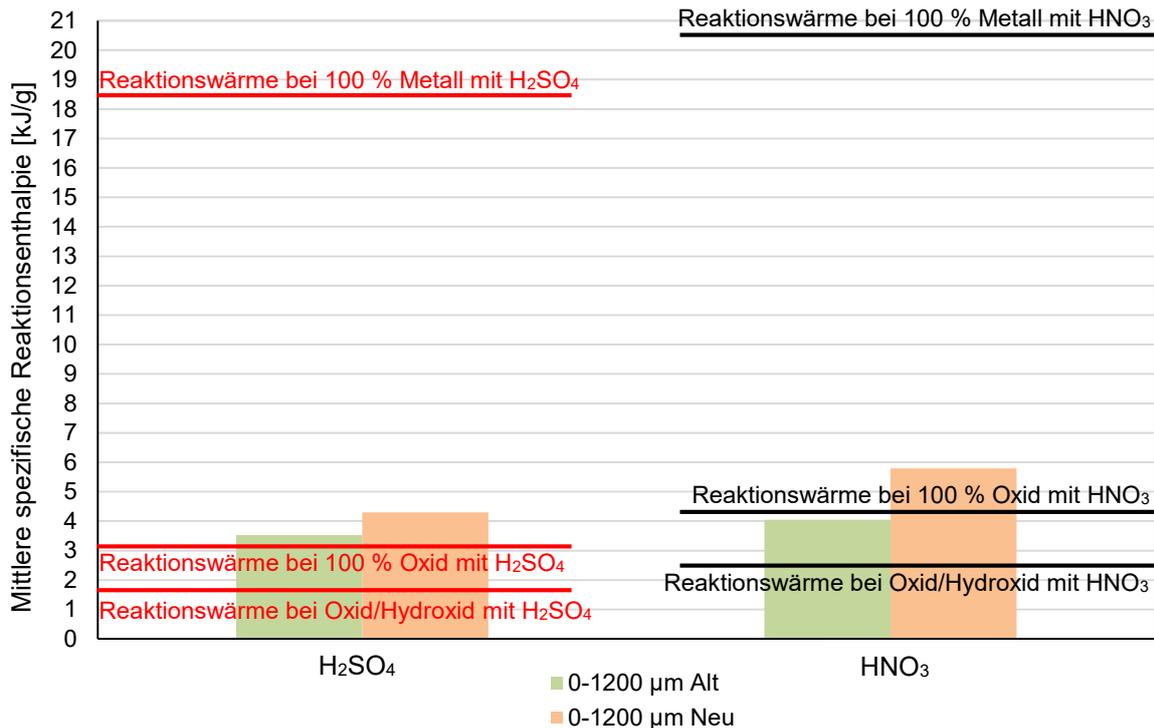


Abbildung 16: Mittelwerte der spezifischen Reaktionsenthalpie aus der sauren Laugung für die zwei Salzschlacken, jeweils mit Salz- und Salpetersäure

## 4.5 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse aus der Charakterisierung der Mg-Salzschlacken

Mit Hilfe verschiedener Charakterisierungsmethoden war es möglich, die betreffenden Salzschlacken ausreichend zu analysieren, um in weiterer Folge einen Versuch für eine Massenbilanz auf Basis der erhaltenen Ergebnisse auslegen zu können. Da die grundsätzliche Vorgehensweise bei der Charakterisierung der Magnesiumsalzschlacken auf einer Machbarkeitsstudie [35] des Lehrstuhls für Nichteisenmetallurgie aus dem Jahr 2017 beruht, werden die erhaltenen Ergebnisse im Folgenden sowohl untereinander als auch mit jenen aus der erwähnten Machbarkeitsstudie verglichen. In dieser erfolgte die Erstellung eines Konzeptes einer Aufarbeitung von Magnesiumsalzschlacken mittels Neutrallaugung und salzsaurer Laugung. Die dabei untersuchten Reststoffe unterschieden sich teilweise in Zusammensetzung und Korngröße von jenen, welche im Zuge der vorliegenden Masterarbeit analysiert wurden. Für die nachfolgende Gegenüberstellung von Messwerten aus der Machbarkeitsstudie und den im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Ergebnissen, kommen nur jene in Frage, bei welchen die zugrundeliegenden Magnesiumsalzschlacken den gleichen Korngrößenbereich aufweisen.

### 4.5.1 Analyse der Ausgangsstoffe

Die Ergebnisse aus RFA und XRPD zeigen die Gemeinsamkeit, dass qualitativ dieselben Elemente gefunden werden, wobei sich bei der XRPD nur die wichtigsten Phasen detektieren ließen. Generell war es möglich, mit beiden Analysemethoden die gängigen Salzbestandteile, sowie die zu erwartenden Metalle aus Magnesiumlegierungen nachzuweisen. Die RFA konnte im Gegensatz zur XRPD-Analyse auch kleinere Anteile von  $\text{SO}_4^-$  und Elementen wie Fe, Sr, Mn, Br, Ti, Zn, und F detektieren, welche sich in den Analysen der Produktsalze oder des Inertstoffs am Ende der Untersuchungen wiederfinden lassen. Dabei ist jedoch nicht immer klar, woher die besagten Elemente stammen. Eisen kommt in Magnesiumlegierungen als Verunreinigung vor. Außerdem bestehen die Fässer, in welchen die Salzschlacken gelagert werden, aus Stahl der von den Salzschlacken angegriffen wird. Strontium kann sowohl in Legierungen als auch in Ausnahmefällen in Abdeck- und Raffiniersalzen vorkommen. Mangan und Zink sind gängige Legierungselemente für Magnesium. Titan dürfte eher eine Verunreinigung sein, wohingegen Brom, Fluor und Sulfat auch Bestandteile von Salzzusätzen sein könnten.

### 4.5.2 Salzgehalt

Aus Tabelle 12 geht hervor, dass der Salzgehalt weitgehend unabhängig von der Lagerzeit ist. Der geringe Unterschied des länger gelagerten Reststoffs **< 1200  $\mu\text{m}$  Alt** mit 28,67 % Salzanteil zum kürzer gelagerten **< 1200  $\mu\text{m}$  Neu** mit 28,89 % zeigt diesen Sachverhalt. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass bei fachgerechter Lagerung der Salzschlacken in verschlossenen Fässern der Salzgehalt in etwa konstant bleibt und somit auch nach längerer Lagerzeit für die Rückgewinnung zur Verfügung steht. In der Machbarkeitsstudie ([35]) wurde im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit, wo die Neutrallaugung mit der zehnfachen Masse an deionisiertem Wasser erfolgte, lediglich die fünffache Wassermasse verwendet. Dieser Umstand könnte den geringeren Salzgehalt der vergleichbaren Reststoffe erklären, da sich bei der Laugung das Lösungsgleichgewicht nicht im selben Ausmaß einstellen konnte. Andererseits variiert aber auch die Salzmenge mit dem Verunreinigungsgrad des umzuschmelzenden Magnesiumschrottes, weshalb der Salzgehalt in der Magnesiumsalzschlacke auch von der jeweiligen Charge abhängen kann. In Abbildung 17 sind die im Zuge dieser Arbeit ermittelten Salzgehalte denen aus der Machbarkeitsstudie gegenübergestellt. An dieser Stelle ist aber unbedingt festzuhalten, dass bei diesen zwei Experimenten nicht die gleichen Reststoffe untersucht wurden. Lediglich die Korngröße stimmt bei beiden überein. Was die Lagerzeiten betrifft geht aus der Studie nur hervor, dass eine Salzschlacke lange und die andere kurz gelagert wurde.

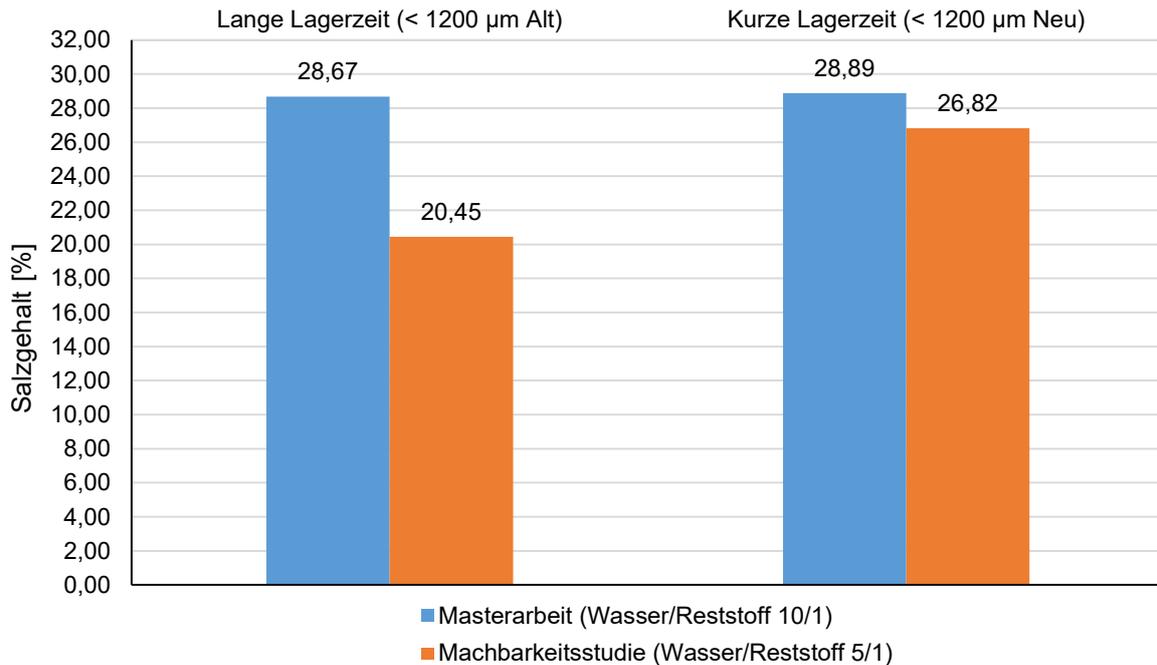


Abbildung 17: Salzgehalte der untersuchten Magnesiumsalzschlacken aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35]

### 4.5.3 Metallgehalt

Der Metallgehaltsbestimmung lag die jeweilige Legierungszusammensetzung der Metallfraktion in den Salzschlacken zugrunde. Diese wurde mittels REM-EDX-Analyse vom neutralgelaugten Reststoff ermittelt, und in weiterer Folge für die Berechnung des theoretisch erzeugten Wasserstoffvolumens verwendet. Dabei zeigten sich nur geringfügige Unterschiede in der Zusammensetzung der Metalllegierung zwischen den beiden Reststoffen, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Allerdings weist die Legierung aus der Machbarkeitsstudie ([35]) eine andere Zusammensetzung auf. Dies könnte daran liegen, dass dort die REM-EDX-Analyse an einem Gemisch von verschiedenen Reststoffen durchgeführt wurde. Unter anderem enthielt diese Mischung auch frische, ungemahlene Salzkrätze (Blackdross), welche generell noch einen sehr hohen Metallgehalt aufweisen kann. Außerdem hängt die Zusammensetzung der Metallfraktion in der Salzschlacke auch von der jeweiligen Umschmelzlegierung ab, von welcher diese stammt. In Tabelle 21 sind die verschiedenen Legierungen aus dieser Diplomarbeit jenen aus der Machbarkeitsstudie gegenübergestellt. Die Vermutung liegt nahe, dass die umgeschmolzene Magnesiumlegierung, von welcher die Salzschlacken der Machbarkeitsstudie herrühren, eine andere Zusammensetzung hatte als jene die im Zuge dieser Arbeit untersucht wurden.

Tabelle 21: Legierungszusammensetzungen aus dieser Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35]

Zusammensetzung der Legierung	Mg [%]	Al [%]	Mn [%]	Zn [%]
Reststoff < 1200 µm Alt	83,4	15,7	0,9	—
Reststoff < 1200 µm Neu	81,7	17,6	0,7	—
Reststoffmischung aus der Machbarkeitsstudie	93,2	6,2	0,4	0,2

Über die in Tabelle 21 angeführten Legierungszusammensetzungen und den unter Kapitel 4.3.3 gezeigten Berechnungsablauf konnten schließlich die Metallgehalte der zwei untersuchten Reststoffe berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 18 ersichtlich und den Metallgehalten aus der Machbarkeitsstudie gegenübergestellt.

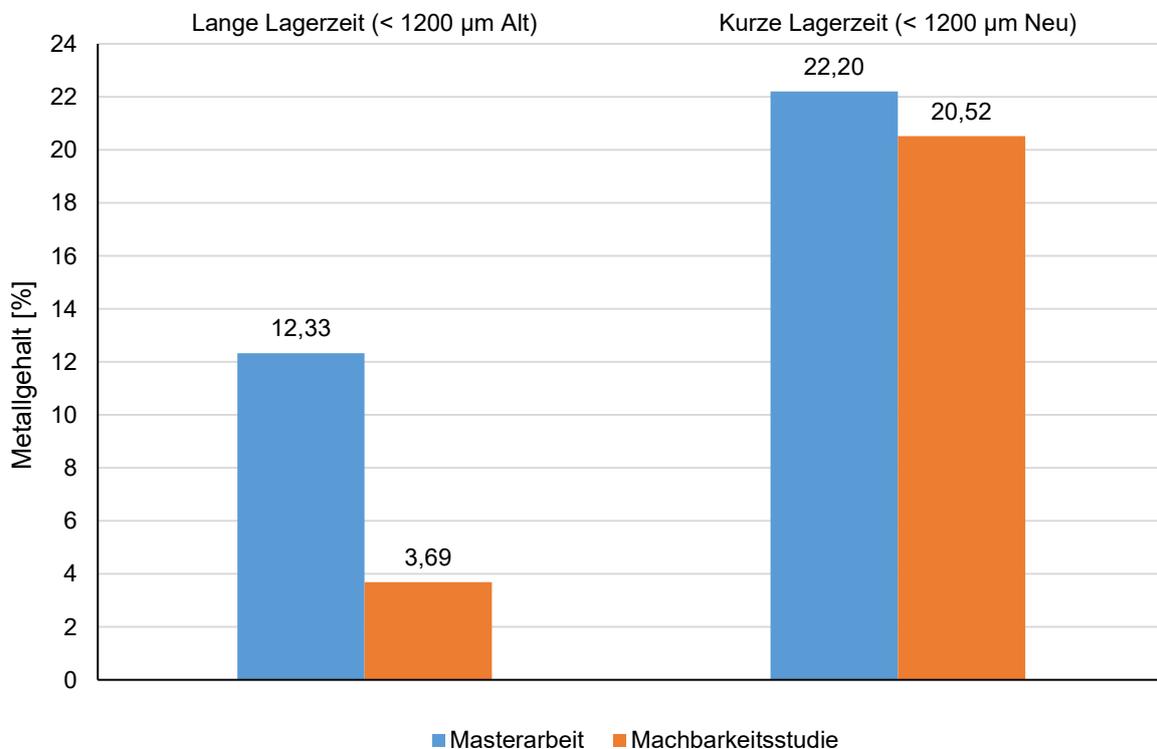


Abbildung 18: Metallgehalte in den unterschiedlichen Reststoffen aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35]

Aus der Gegenüberstellung in Abbildung 18 geht hervor, dass der Metallgehalt mit der Zeit abnimmt. Dies kann auf die Umwandlung der Metalle Mg, Al, Mn und Zn in ihre Oxide und Hydroxide während der Lagerung zurückgeführt werden. Wenn also der Metallgehalt als Indikator für die Lagerzeit des jeweiligen Reststoffes herangezogen wird, lässt sich aus obigem Balkendiagramm ableiten, dass der Lagerzeitunterschied zwischen sogenannter langer und kurzer Lagerung bei der Machbarkeitsstudie wesentlich größer war.

#### 4.5.4 Reaktionsenthalpie

Bei der Bestimmung der Reaktionsenthalpie wurden die gemessenen Werte mit einer softwaregestützten thermodynamischen Berechnung verglichen. Letztere erfolgte von einer theoretisch rein metallischen, oxidischen und oxidisch-hydroxidischen Zusammensetzung, wobei die ermittelte Metalllegierung aus Tabelle 13 der Metallgehaltsbestimmung als Basis diente. Sowohl die Messung als auch die Berechnung erfolgte mit Schwefelsäure und mit Salpetersäure. In Tabelle 22 sind die berechneten Werte der spezifischen Reaktionsenthalpie aus Tabelle 15 und Tabelle 16, den entsprechenden Ergebnissen aus der Machbarkeitsstudie ([35]) gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass neben der verwendeten Säure auch die Metalllegierung möglicherweise einen Einfluss hat.

Tabelle 22: Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung der Reaktionswärme von vorliegender Masterarbeit und Machbarkeitsstudie [35]

<b>Säure</b>	<b>Zugrundeliegende Legierung</b>	<b>100 % metallisch</b>	<b>100 % oxidisch</b>	<b>Oxidisch-hydroxidisch</b>
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	83,41 % Mg	18,46	3,09	1,70
	15,71 % Al			
	0,00 % Zn			
	0,87 % Mn			
<b>HNO<sub>3</sub></b>	83,41 % Mg	20,67	4,21	2,66
	15,71 % Al			
	0,00 % Zn			
	0,87 % Mn			
<b>HCl (Machbarkeitsstudie)</b>	93,18 % Mg	19,15	3,65	1,99
	6,20 % Al			
	0,43 % Zn			
	0,20 % Mn			

Aus der experimentellen Bestimmung der Reaktionsenthalpien der untersuchten Magnesiumsalzschlacken folgten Werte, die zwischen den in Tabelle 22 ersichtlichen Grenzwerten liegen. Somit konnte grob auf den Oxidationsgrad geschlossen werden, der mit längerer Lagerzeit zunimmt. Die Abbildung 19 zeigt ein Balkendiagramm, welches einen Vergleich der spezifischen Reaktionswärmen der in dieser Arbeit untersuchten Salzschlacken und Säuren, mit jenen aus der salzsäuren Laugung der Machbarkeitsstudie ([35]) darstellt. Dabei ist jedoch anzumerken, dass lediglich die Korngröße der Reststoffe bei der Masterarbeit und Machbarkeitsstudie gleich war. Auf die Lagerzeit und die Zusammensetzung der zugrundeliegenden Metalllegierung trifft dies nicht zu.

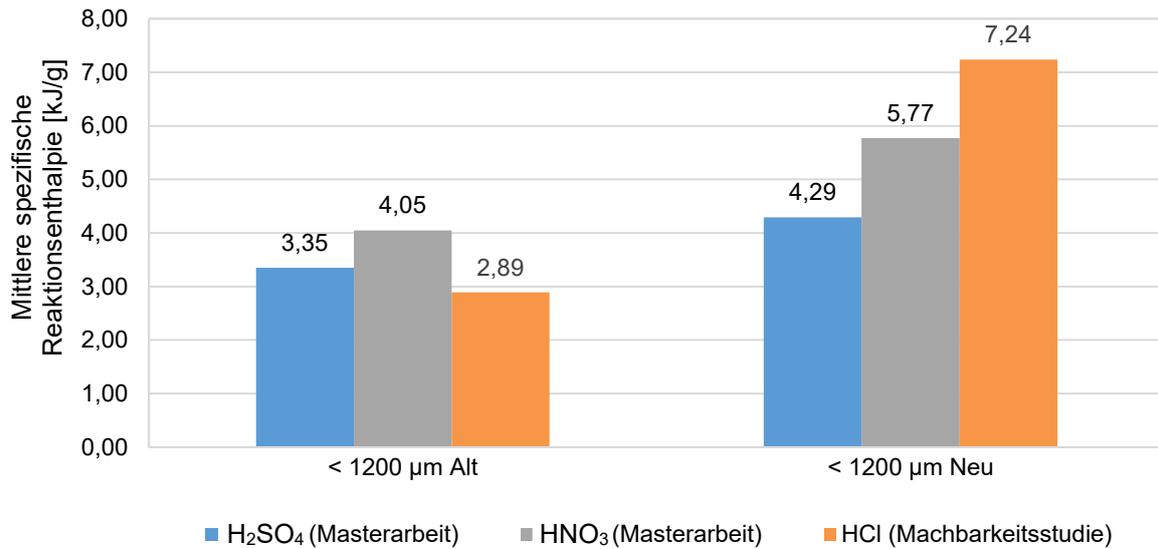


Abbildung 19: Mittlere spezifische Reaktionsenthalpie aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35]

Aus dem in Abbildung 19 gezeigten Diagramm lässt sich entnehmen, dass kurz gelagerte Salzschlacken bei Auflösung in Mineralsäuren eine größere Reaktionswärme freisetzen als solche, die nach einer längeren Lagerung aufgelöst werden. Dies liegt daran, dass auch der Metallgehalt über die Lagerzeit abnimmt und die Reaktionsenthalpie, wie in Tabelle 22 gezeigt, für die Auflösung von Metallen am höchsten ist.

## 5 Erstellen einer Massenbilanz

Im Zuge einer Massenbilanz sollten die bei der Aufarbeitung der Salzschlacken generierbaren potenziellen Wertstoffe sowie der verbleibende inerte Rückstand quantifiziert und anschließend einer chemischen Analyse zugeführt werden. Prinzipiell wurde dabei der Verfahrensablauf aus 3.2.2 in der zweistufigen Variante im Labormaßstab durchgeführt. Die zentralen Verfahrensschritte sind hierbei eine Neutrallaugung, um die Abdecksalze zurückzugewinnen, und eine saure Laugung, um Magnesium und andere Metalle zu lösen. Die erhaltenen Ergebnisse aus der Charakterisierung der Magnesiumsalzschlacken bilden die Basis für die Auslegung der Massenbilanz. In Abbildung 20 ist das Prinzip und der Ablauf dieser Feststoffbilanz (ohne Gasentwicklung) dargestellt. Die Pfeile symbolisieren die einzelnen Stoffflüsse. Die verwendeten Massen sind in Gramm als Zusatz zu den Bezeichnungen angegeben. Die Werte stammen aus einem der Versuche mit Reststoff „Alt“ und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und sind auf eine Kommastelle gerundet. Je nach Reststoff, Säure und Filtrierparameter können diese jedoch geringfügig abweichen. Grundsätzlich wurden die Versuche mit 500 g Salzschlacke durchgeführt.

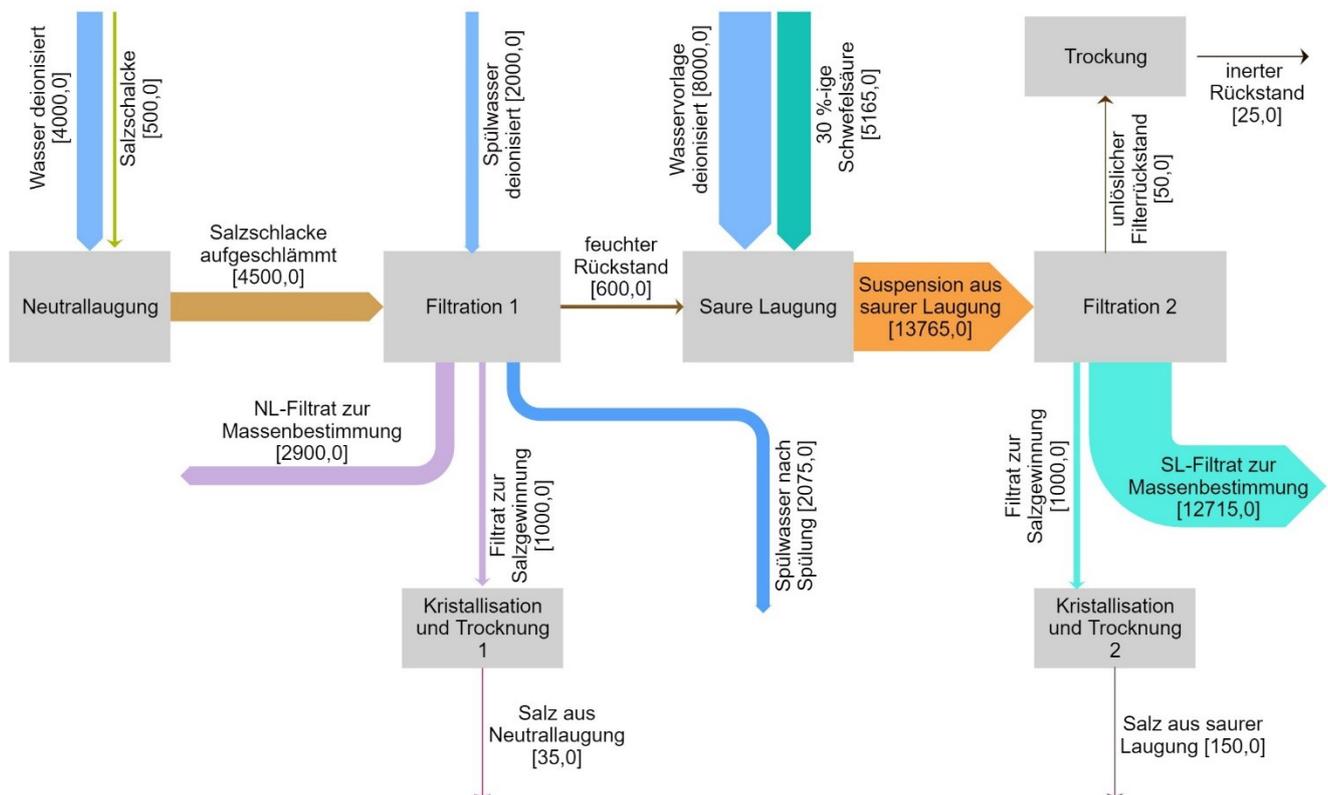


Abbildung 20: Massenfließbild des Versuchs mit dem Reststoff „Alt“ und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Laugungsmedium

## 5.1 Versuchsdurchführung

Der Versuch startete mit der Vorbereitung diverser Gefäße sowie dem Einwiegen der Laugungsmittel und Salzschlacken. Die Neutrallaugung (siehe Abbildung 21) erfolgte in zwei Durchläufen, wobei jeweils 250 g Salzschlacke in 2000 g Wasser für fünf Minuten aufgeschlämmt wurden. Die anschließende Filtration lieferte einen feuchten Filterkuchen und ein klares Filtrat, von welchem nach der Massenbestimmung noch 1000 g für die Kristallisation Verwendung fanden. Nach vollständiger Filtrierung mittels Saugfiltration und anschließender Entfernung des Filtrats aus den Filtrierflaschen folgte eine Nachspülung des Filterkuchens mit 1000 ml deionisiertem Wasser für jeden der beiden Durchläufe. Die nachgespülten Filterkuchen gelangten des Weiteren samt Filterpapier in den Laugungsbehälter der sauren Laugung.



Abbildung 21: Neutrallaugung und Filtration des Reststoffs < 1200 µm Alt im Zuge der Massenbilanzerstellung

Die benötigte Menge an Wasser und Säure für die saure Laugung ließ sich im Vorhinein berechnen. Dies geschah in gleicher Weise wie unter Kapitel 4.4.3 beschrieben. Wie bei der Reaktionsenthalpiebestimmung wurde konzentrierte Säure auf 30 % mit destilliertem Wasser verdünnt und ein Überschuss von 100 % der für die Reaktion notwendigen stöchiometrischen

Säuremenge verwendet. Zusätzlich erfolgte auch über die mittlerweile bekannte spezifische Reaktionsenthalpie aus Kapitel 4.4.4 die Ermittlung der Wärmemenge, die theoretisch bei der Reaktion der 500 g Salzschlacke mit der Säure frei wird über Formel (25). Um die Temperatur der Reaktionsmischung unter 70 °C zu halten, erfolgte die Vorlage einer bestimmten Menge an Wasser als Puffer in das Reaktionsgefäß. Diese ergab sich durch Einsetzen verschiedener Wassermassen in Formel (26), bis diese eine Temperatur deutlich unter 70 °C lieferte. Dies ließ sich im Allgemeinen durch eine Wasservorlage von etwa 8000 g realisieren.

$$Q_{\text{Salzschlacke}} [\text{kJ}] = m_{\text{Salzschlacke}} \cdot \frac{100 - \% \text{Salz}}{100} \cdot \Delta H_{\text{spez.}} \quad (25)$$

$$T_{\text{theo.}} [^{\circ}\text{C}] = \frac{Q_{\text{Salzschlacke}} \cdot 1000}{m_{\text{H}_2\text{O-Puffer}} \cdot c_{p\text{H}_2\text{O}}} + T_0 \quad (26)$$

$Q_{\text{Salzschlacke}}$ .....	Reaktionswärme in Salzschlacke [kJ]
$\Delta H_{\text{spez.}}$ .....	Spezifische Reaktionsenthalpie der Salzschlacke [kJ/g]
$m_{\text{Salzschlacke}}$ .....	Masse der eingesetzten Salzschlacke [g]
%Salz .....	Salzgehalt der Salzschlacke [%]
$T_{\text{theo.}}$ .....	Theoretische Temperatur der Reaktionsmischung nach Reaktion und Säureverdünnung (Annahme: ohne Wärmeverluste) [°C]
$M_{\text{H}_2\text{O-Puffer}}$ .....	Masse Wasservorlage für Wärmepufferung [g]
$c_{p\text{H}_2\text{O}}$ .....	Spezifische Wärmekapazität von Wasser [J/kg °C]
$T_0$ .....	Ausgangstemperatur der Reaktionsteilnehmer (Annahme: 20°C) [°C]

Bei der sauren Laugung wurde auch die Temperatur während des Versuchs mitgemessen, um den Versuchsverlauf abschätzen zu können. Somit ließ sich neben einer Temperaturüberwachung auch die Bestimmung der Dauer bis zum Erreichen der maximalen Temperatur realisieren. Die Laugungsdauer betrug bei allen Versuchen 120 Minuten. Aus zeitlichen Gründen war ein vollständiges Ausreagieren, das bis zu 24 Stunden benötigt, nicht möglich. Um die Temperatur möglichst unter 70 °C zu halten, erfolgte die Säurezugabe kontinuierlich über einen Säurebehälter mit Dosierhahn. Für eine gute Durchmischung sorgte wie schon bei der Neutrallaugung ebenfalls ein Rührwerk mit Teflonrührer. Um die Konzentration des bei der Reaktion entstehenden Wasserstoffs möglichst gering zu halten, kam eine Stickstoffspülung zum Einsatz. Die Abbildung 22 zeigt einen Versuchsaufbau der sauren Laugung im Zuge einer Massenbilanz.

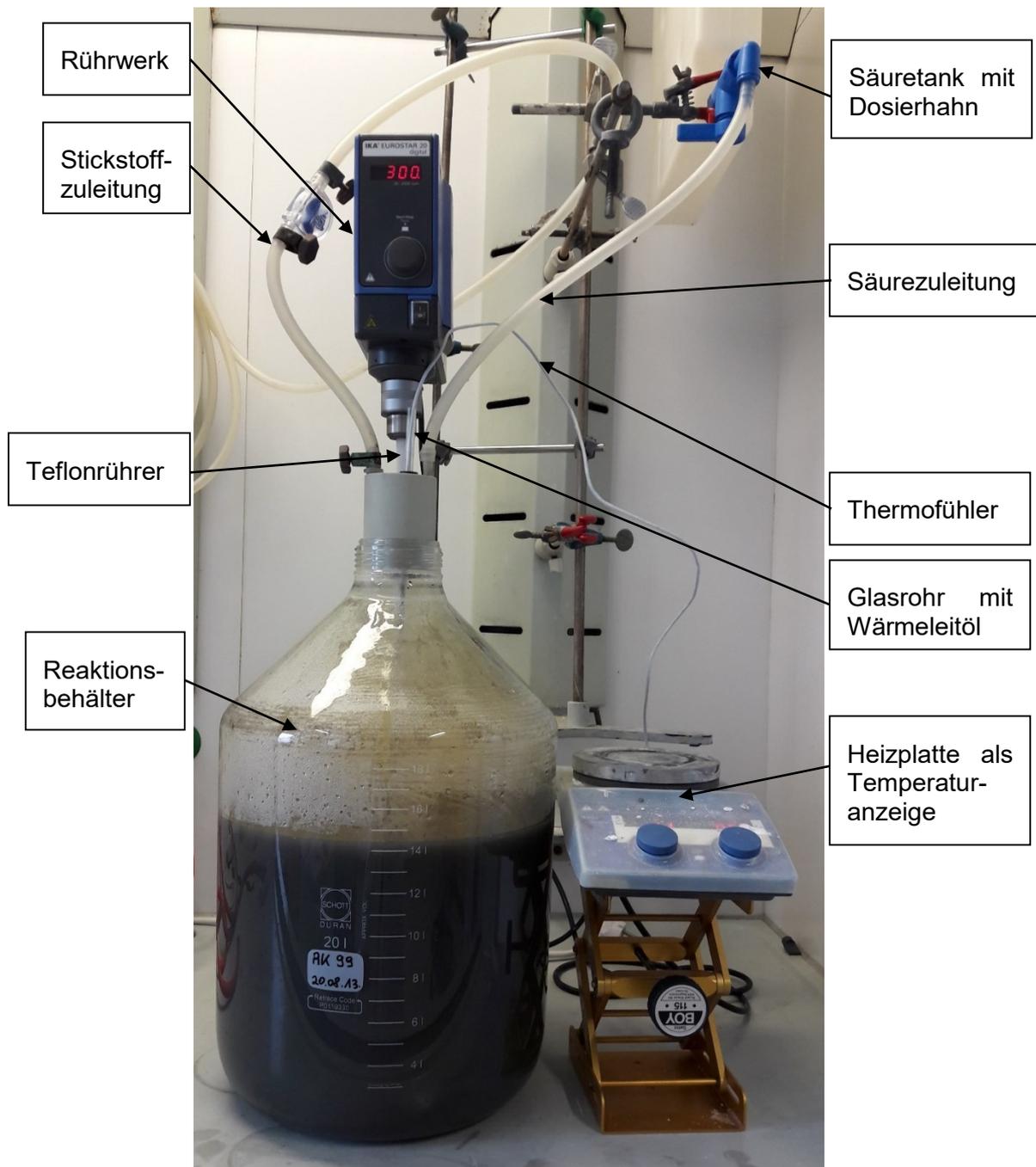


Abbildung 22: Saure Laugung des Reststoffs < 1200  $\mu\text{m}$  Alt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Zuge der Massenbilanzerstellung

Nach Beendigung der sauren Laugung erfolgte das Abfiltrieren der Inertstoffe mittels Unterdruck-Filtrierflaschen. Dieser Schritt nahm die meiste Zeit im Verlaufe eines Massenbilanzversuchs in Anspruch, da die nichtreagierten Inertstoffe einen großen Anteil an sehr feinen Partikeln aufwiesen, die das Filterpapier teilweise verstopften und so die Filtrierung verlangsamten. Aus diesem Grund wurde, wie in Abbildung 23 dargestellt, mit drei Filtrierflaschen gleichzeitig gearbeitet. Die Dauer der Filtrierung belief sich je nach inertem Feinanteil in der Salzschlacke auf 120 bis 200 Minuten.



Abbildung 23: Optimierte Filtrierung nach der sauren Laugung im Zuge der Massenbilanzerstellung

An die Filtrierung der Suspension aus der sauren Laugung schloss der Kristallisations- und Trocknungsprozess der beiden gewonnenen Filtrate an. Dafür wurde das saure Filtrat analog zu jenem aus der Neutallaugung erst gewogen und anschließend 1000 g in einer Kristallisierschale beiseitegestellt. In weiterer Folge dienten Heizplatten dem Eindampfen der beiden Filtrate bis in beiden Eindampfbehältern nur mehr ein feuchter Feststoff vorhanden war. Diese wurden des Weiteren gemeinsam mit dem noch feuchten Inertstoff im Trockenschrank bei 105 °C für ca. 24 Stunden getrocknet. Die Abbildung 24 zeigt das Eindampfen der zwei Filtrate.

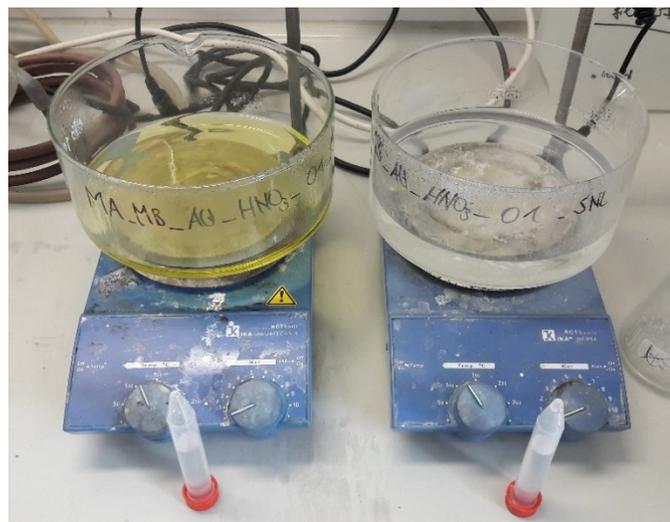


Abbildung 24: Eindampfung der gewonnenen Filtrate im Zuge der Massenbilanzerstellung

Von den erhaltenen Filtraten erfolgte zusätzlich eine Probennahme, um die Leitfähigkeit und den pH-Wert zu bestimmen. In Tabelle 23 sind die Ergebnisse der pH-Wert- und

Leitfähigkeitsmessung aufgelistet. Diese Eigenschaften können bei der Auslegung von größeren Versuchsanlagen für die Werkstoffwahl von Bedeutung sein.

Tabelle 23: Ergebnisse der pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung von ausgewählten Filtraten der Massenbilanzversuche

Salzschlacke/Laugungsmittel	Laugungsstufe	pH-Wert	Leitfähigkeit [mS]
< 1200 µm Alt / H <sub>2</sub> O dest.	Neutrallaugung	9,67	42,05
< 1200 µm Neu / H <sub>2</sub> O dest.	Neutrallaugung	9,97	40,05
< 1200 µm Alt / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Schwefelsaure	0,09	137,87
< 1200 µm Neu / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Laugung	0,03	134,97
< 1200 µm Alt/ HNO <sub>3</sub>	Salpetersaure	-0,38	138,17
< 1200 µm Neu/ HNO <sub>3</sub>	Laugung	-0,44	138,53

Im Anschluss an die Trocknung galt es noch die Masse der erhaltenen Salze und des Inertstoffs zu bestimmen sowie von jedem dieser Produkte eine Probe zu nehmen. Von den Salz-Proben wurden jeweils fünf bis zehn Gramm fein gemahlen und für eine XRPD-Analyse luftdicht verpackt. Die Untersuchung des Inertstoffs erfolgte mittels REM-EDX. Mithilfe der gemessenen Salzmassen, welche sich nach Eindampfung und Trocknung von 1000 g Filtrat ergaben, konnte über die Masse des Filtrats auf die Salz-Gesamtmasse geschlossen werden, welche aus 500 g bzw. aus einer Tonne Salzschlacke generierbar ist.

## 5.2 Ergebnisse aus der Massenbilanz

Für beide untersuchten Salzschlacken wurden je drei Massenbilanz-Versuchsdurchläufe durchgeführt und für die ermittelten Massen der erhaltenen Salze und Interstoffe ein Mittelwert gebildet. Es ergeben sich somit vier verschiedene Kombinationen von Salzschlacke und Säure. Die Tabelle 24 zeigt die quantitativen Ergebnisse aus der Massenbilanz.

Tabelle 24: Ergebnisse aus der Massenbilanz für alle getesteten Kombinationen aus Salzschlacke und Säure

		< 1200 $\mu\text{m}$ Alt / $\text{H}_2\text{SO}_4$	< 1200 $\mu\text{m}$ Neu / $\text{H}_2\text{SO}_4$	< 1200 $\mu\text{m}$ Alt / $\text{HNO}_3$	< 1200 $\mu\text{m}$ Neu / $\text{HNO}_3$
<b>Durchschnittliche spezifische Masse Salz aus Neutrallaugung</b>	<b>[g/kg Salzschlacke] [kg/t Salzschlacke]</b>	282,45	273,95	282,01	268,01
<b>Durchschnittlicher relativer Salzanteil aus Neutrallaugung</b>	<b>[%]</b>	28,25 %	27,40 %	28,20 %	26,80 %
<b>Durchschnittliche spezifische Masse Salz aus saurer Laugung</b>	<b>[g/kg Salzschlacke] [kg/t Salzschlacke]</b>	3733,41	4206,42	2294,43	2617,93
<b>Durchschnittliche spezifische Masse Inertstoff</b>	<b>[g/kg Salzschlacke] [kg/t Salzschlacke]</b>	44,29	46,72	40,49	38,59
<b>Durchschnittlicher relativer Inertstoffanteil</b>	<b>[%]</b>	4,43 %	4,67 %	4,05 %	3,86 %

Der bei der Neutrallaugung auslaugbare Salzgehalt entspricht in etwa jenem der auch unter Kapitel 4.2.2 ermittelt wurde. Die geringfügige Abweichung ergibt sich aus der größeren Masse an verwendeter Salzschlacke bei der Neutrallaugung der Massenbilanz (500 g im Vergleich zu 100 g) und dem etwas höherem Verhältnis an Salzschlacke zu Wasser (1/8 im Vergleich zu 1/10). Bezüglich des Salzes aus der sauren Laugung, ergeben sich für die Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Neu etwas höhere generierbare Salzmassen, da diese Schlacken noch mehr Metall und folglich auch weniger Oxide enthalten. Beim Vergleich der mit den verschiedenen Säuren erzeugbaren Salzmassen fällt auf, dass bei der Laugung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas größere Massen entstehen. Dies lässt sich naturgemäß auf die höhere Molmasse von Sulfaten im Vergleich zu den Nitraten zurückführen. Der unlösliche Inertstoffanteil ist ebenfalls nach der Laugung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas höher. Für eine mögliche Wiederverwendung der Produktsalze hat vor allem die Phasenzusammensetzung dieser Salze Bedeutung. Deshalb wurden die erhaltenen Salze gemahlen und mittels RF- und XRPD-Analyse untersucht.

### 5.2.1 Analyse der Neutrallaugungssalze

Die Neutrallaugungssalze weisen eine weiße Farbe auf und sind sehr leicht zu zerkleinern bzw. lassen sich gut mahlen. Die Abbildung 25 zeigt ein Neutrallaugungssalz im getrockneten

und die Abbildung 26 im getrockneten und gemahlene Zustand wie die XRPD-Analyse es erfordert.

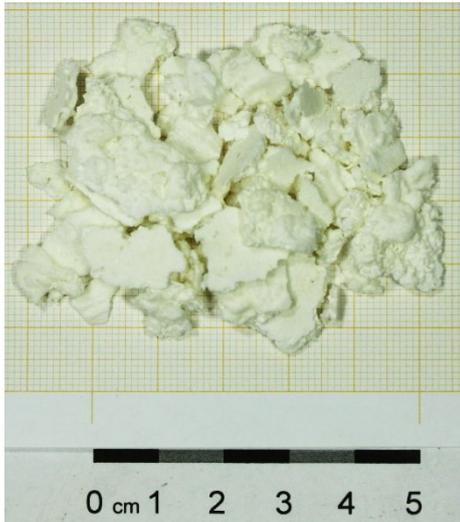


Abbildung 25: Neutrallaugungssalz nach der Trocknung

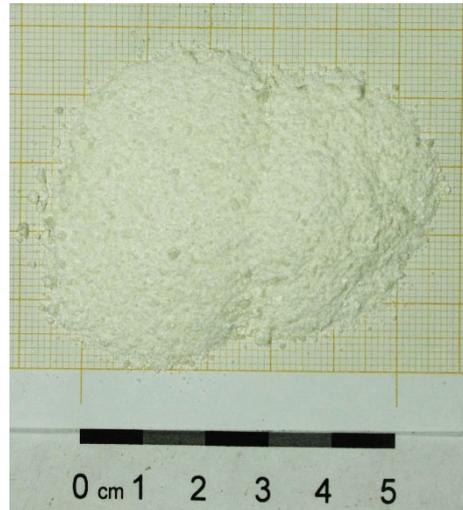


Abbildung 26: Neutrallaugungssalz nach der Trocknung und Mahlung

Ein Neutrallaugungssalz von Salzschlacke Alt oder Neu lässt sich mit freiem Auge nicht unterscheiden. Bei der XRPD- sowie bei der RF-Analyse zeigen sich jedoch gewisse Unterschiede. In Tabelle 25 sind die Ergebnisse der RFA aufgelistet. Im Anschluss werden in Abbildung 27 und Abbildung 28 die Ergebnisse aus der XRPD-Analyse angeführt.

Tabelle 25: Ergebnisse der RF-Analyse für die Neutrallaugungssalze

Element	NL-Salz von <1200 µm Alt	NL-Salz von <1200 µm Neu
	[Gew.-%]	[Gew.-%]
<b>Cl</b>	60,430	61,060
<b>K</b>	19,320	18,190
<b>Ca</b>	6,250	6,920
<b>Mg</b>	5,870	6,150
<b>Na</b>	5,700	6,790
<b>Sr</b>	1,130	0,011
<b>Br</b>	0,862	0,623
<b>Al</b>	0,186	0,158
<b>Ba</b>	0,082	0,053
<b>SO<sub>4</sub>-</b>	0,153	0,022

Aus der RFA lässt sich ableiten, dass beide Neutrallaugungssalze zu einem großen Teil aus den Chloriden von Kalium, Calcium, Magnesium und Natrium bestehen könnten. Des Weiteren zeigen sich auch geringe Anteile der Bromide dieser Elemente. Die folgenden Diagramme

visualisieren die mittels einer XRPD-Messung erhaltenen Phasenbestandteile in Massenprozent.

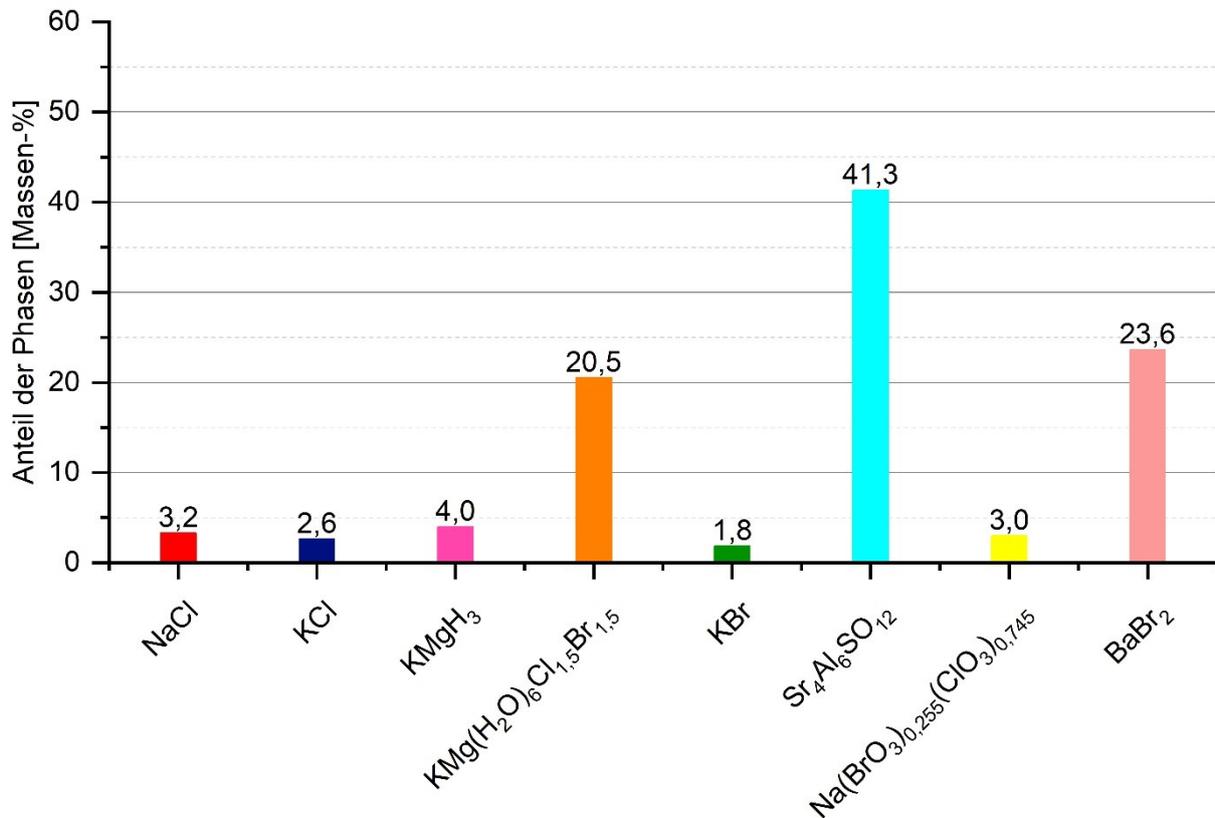


Abbildung 27: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Neutrallaugungssalzes von < 1200 µm Alt

Die XRPD-Analyse des Neutrallaugungssalzes der Salzschlacke < 1200 µm Alt ergibt grundsätzlich die gleichen Elemente, welche auch mittels RFA gefunden wurden. Allerdings ließ sich die Erwartung, dass der Großteil aus Alkali- und Erdalkalichloriden besteht, nicht bestätigen. Strontium kann in seltenen Fällen als Legierungsmittel zum Einsatz kommen und so bei gewissen Schmelzchargen in die Krätze bzw. in die Salzschlacke gelangen. Durch mehrmaliges Verwenden der Salzschlacke kann es in weiterer Folge zu einer Anreicherung von Strontium kommen, was einen möglichen Erklärungsansatz für die hohen Strontiumgehalte darstellt. Die hohen Anteile an Strontium-Aluminium-Oxid-Sulfid (Sr<sub>4</sub>Al<sub>6</sub>SO<sub>12</sub>) und Barium-Bromid (BaBr<sub>2</sub>) würden jedoch Strontiumgehalte in den Neutrallaugungssalzen von 10 bis 20 % bedeuten. Aus diesem Grund liegt die Vermutung nahe, dass es sich um einen Messfehler handelt. Ansonsten kann davon ausgegangen werden, dass dieses Salz qualitativ aus den ermittelten Phasen besteht.

Laut den Ergebnisse aus Abbildung 28 korrespondieren RFA und XRPD-Analyse beim Neutrallaugungssalz der Salzschlacke < 1200 µm Neu eher, jedoch ist auch hier der Strontium-Aluminium-Oxid-Sulfid-Gehalt der XRPD-Messung in dieser Höhe schwer zu erklären.

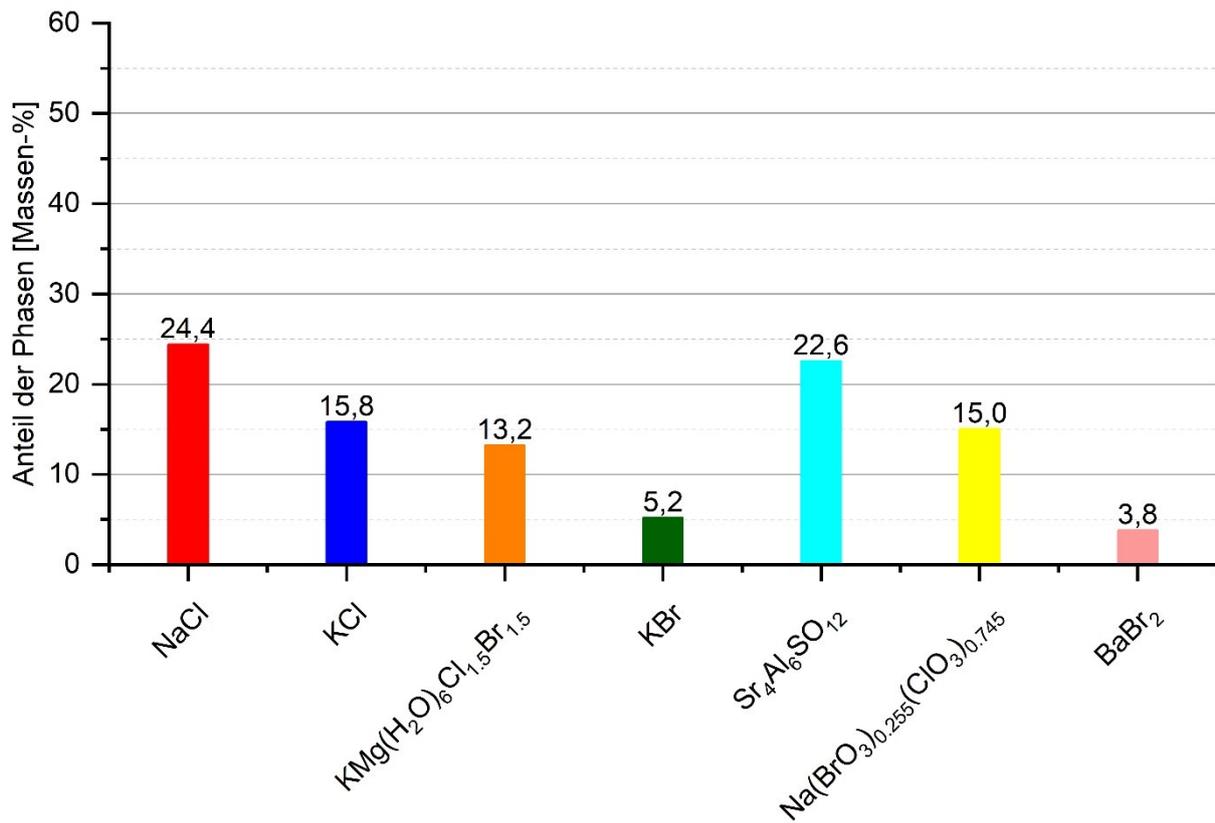
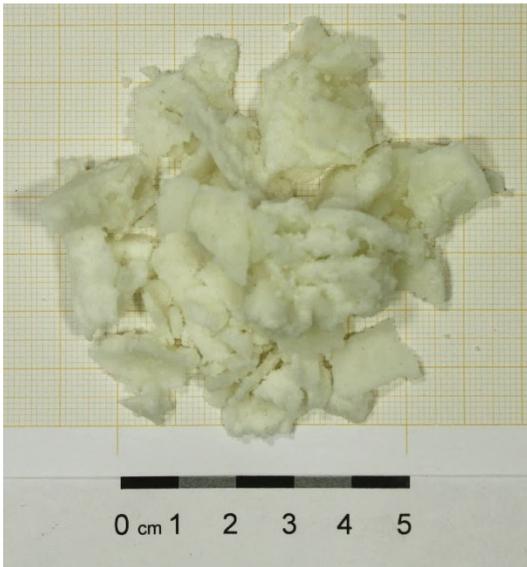
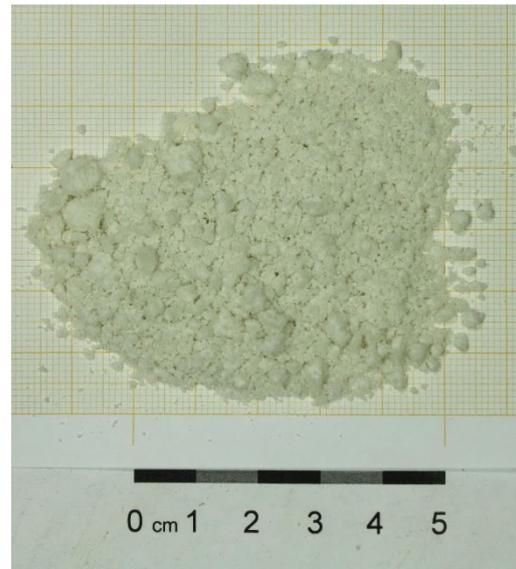


Abbildung 28: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Neutrallaugungssalzes von < 1200 µm Neu

Wie sich schon aus Tabelle 25 ableiten lässt, bestätigt auch die XRPD-Phasenbestimmung, dass der Großteil dieses Salzes aus Chloriden, Bromiden, Oxichloriden sowie Oxibromiden besteht. Allerdings lieferte sie auch hier wieder einen unerwartet hohen Gehalt an Strontium-Aluminium-Oxid. Da der Aluminium- und Strontiumgehalt aus der RFA jedoch sehr gering ist, muss auch bei der XRPD-Messung des Neutrallaugungssalzes der Salzschlacke < 1200 µm Neu von einem möglichen Messfehler ausgegangen werden.

### 5.2.2 Analyse der Salze aus der sauren Laugung mittels $\text{H}_2\text{SO}_4$

Die Salze, welche aus dem Filtrat der schwefelsauren Laugung generiert werden konnten, sind in Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt. Sie waren wesentlich schwieriger zu Pulver zu verarbeiten als die Neutrallaugungssalze.

Abbildung 29: Salz aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-LaugungAbbildung 30: Salz aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Laugung gemahlen

Ebenso wie die Neutrallaugungssalze wurden jene der schwefelsauren Laugung mittels RF-Analyse untersucht. Die Ergebnisse davon sind in Tabelle 26 ersichtlich.

Tabelle 26: Ergebnisse der RF-Analyse der Salze aus der Laugung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Element	SL-Salz von <1200 µm Alt	SL-Salz von <1200 µm Neu
	/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [Gew.-%]	/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [Gew.-%]
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	93,120	93,260
<b>Mg</b>	4,610	3,860
<b>Al</b>	1,710	2,280
<b>Ca</b>	0,175	0,219
<b>Mn</b>	0,145	0,066
<b>Fe</b>	0,135	0,256
<b>Zn</b>	0,027	0,011
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,025	0,031
<b>Ti</b>	0,020	0,015
<b>Sr</b>	0,020	—
<b>K</b>	0,012	—

Wie aufgrund der verwendeten Säure zu erwarten, besteht das generierte Salz hauptsächlich aus SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und den Metallen, welche in Magnesiumlegierungen vorkommen. Die genaue Zusammensetzung der Phasen und deren Anteile an der Gesamtmasse konnten mittels XRPD-Analysen ermittelt werden. In Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Ergebnisse dieser Analysen in Bezug auf die Salze aus der schwefelsauren Laugung dargestellt.

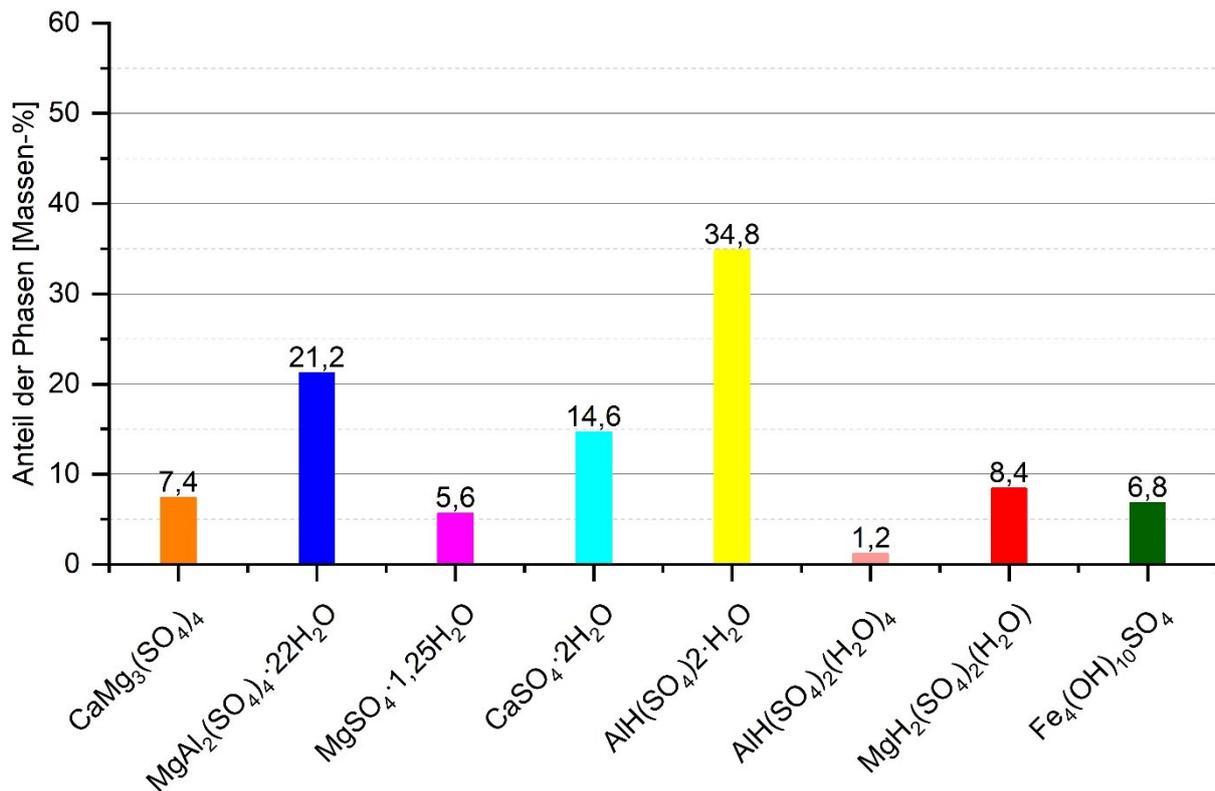


Abbildung 31: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der schwefelsauren Laugung von < 1200  $\mu\text{m}$  Alt

Wie die Ergebnisse der RFA schon vermuten ließen, konnte mit der XRPD-Analyse bestätigt werden, dass die Salze der schwefelsauren Laugung aus den Sulfaten der verschiedenen Legierungsmetallen in Magnesiumlegierungen bestehen. Außerdem zeigen sie, dass die einzelnen Phasen teilweise noch Kristallwasser enthalten, welches sich durch die 24-Stunden-Trocknung nicht austreiben ließ. Gleiches gilt für das Salz aus der schwefelsauren Laugung der Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Neu, dessen XRPD-Ergebnisse im folgenden Diagramm dargestellt sind.

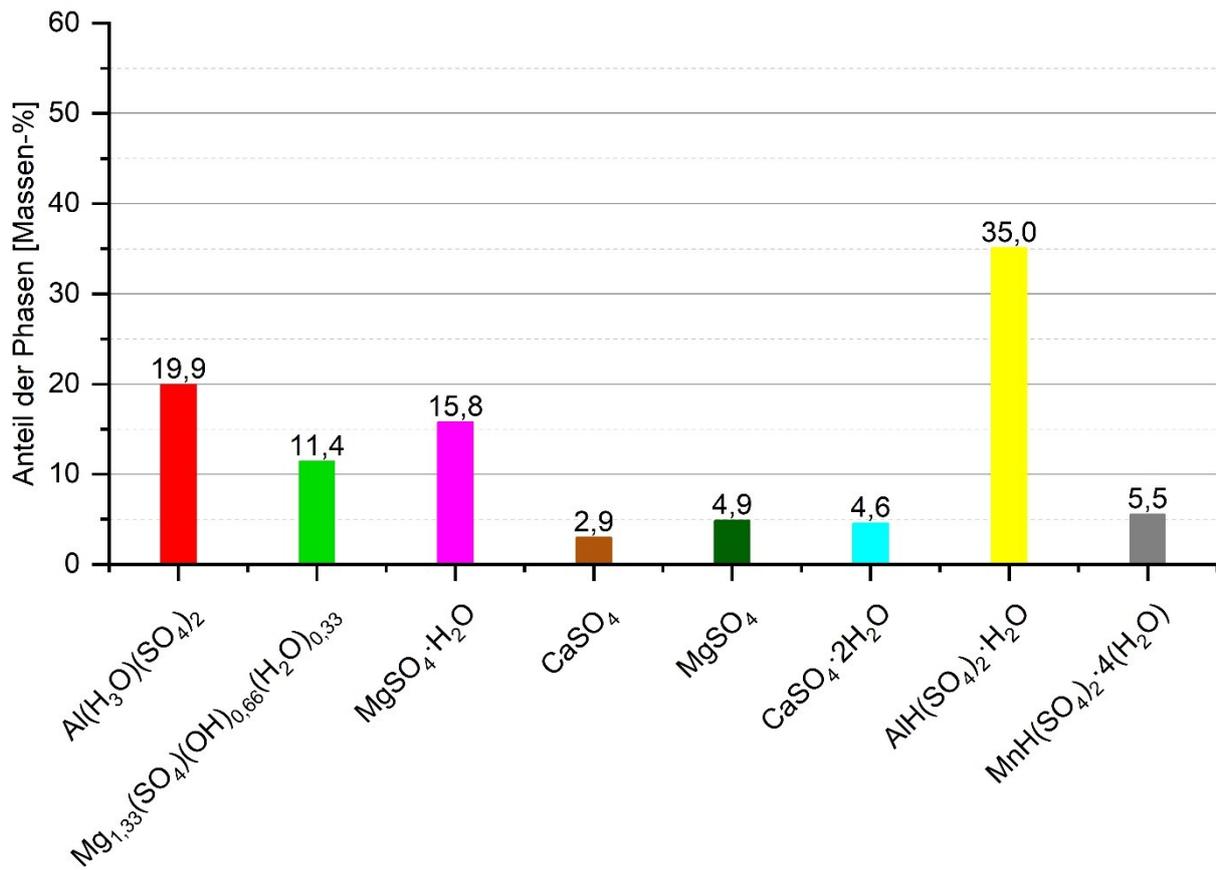


Abbildung 32: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der schwefelsauren Laugung von < 1200  $\mu\text{m}$  Neu

### 5.2.3 Analyse der Salze aus der sauren Laugung mittels $\text{HNO}_3$

Neben Schwefelsäure wurde auch noch Salpetersäure als mögliches Laugungsmittel für die neutralgelaugte Salzschlacke in Betracht gezogen und im Zuge dieser Masterarbeit getestet. Die generierten Salze sind in Abbildung 33 sowie Abbildung 34 dargestellt.



Abbildung 33: Salz aus der  $\text{HNO}_3$ -Laugung



Abbildung 34: Salz aus der  $\text{HNO}_3$ -Laugung gemahlen

Sie weisen eine ähnlich schlechte Pulverisierungsfähigkeit wie die Salze der schwefelsauren Laugung auf und konnten mit den gleichen Verfahren analysiert werden. Die Tabelle 27 zeigt die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse.

Tabelle 27: Ergebnisse der RF-Analyse der Salze aus der Laugung mit HNO<sub>3</sub>

Element	SL-Salz von < 1200 µm Alt	SL-Salz von < 1200 µm Neu
	/ HNO <sub>3</sub> [Gew%]	/ HNO <sub>3</sub> [Gew%]
<b>Mg</b>	55,150	44,890
<b>Al</b>	23,500	37,880
<b>Mn</b>	5,210	2,110
<b>Fe</b>	4,870	7,790
<b>Ca</b>	4,820	4,790
<b>Sr</b>	1,700	0,171
<b>Zn</b>	1,200	0,499
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	0,908	0,436
<b>Si</b>	0,765	0,484
<b>Ti</b>	0,633	0,320
<b>K</b>	0,486	0,174
<b>Cu</b>	0,382	0,282
<b>Y</b>	0,203	—
<b>PO<sub>4</sub><sup>3-</sup></b>	0,097	0,070
<b>Cl</b>	0,065	0,043
<b>Cr</b>	—	0,062
<b>V</b>	—	0,043

Die Salze aus der HNO<sub>3</sub>-Laugung enthalten neben den üblichen Legierungsbestandteilen aus Magnesiumwerkstoffen auch noch Spuren von Chlorverbindungen, Phosphaten und Sulfaten. Auffällig ist, dass mit der RFA-Analyse kein Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) detektiert wurde, obwohl davon ausgegangen werden kann, dass der Großteil der Metalle als Nitrat abgebunden ist. Diese Vermutung bestätigte auch die XRPD-Analyse, deren Ergebnisse in Abbildung 35 und Abbildung 36 dargestellt sind.

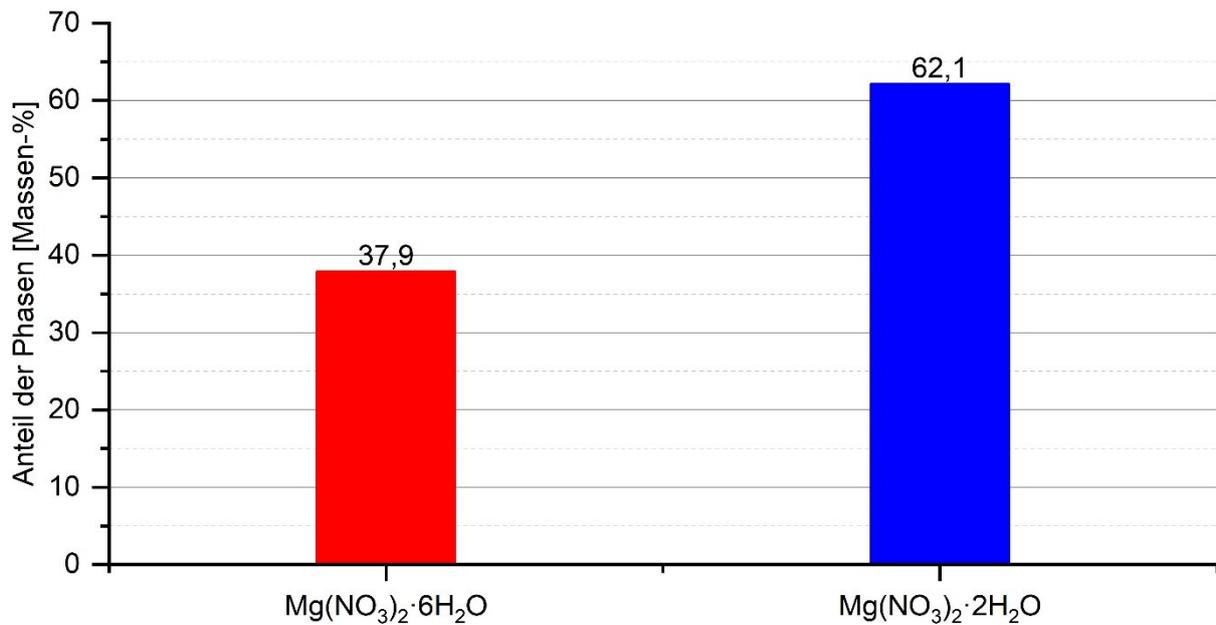


Abbildung 35: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der  $\text{HNO}_3$ -Laugung von  $< 1200 \mu\text{m}$  Alt

Beim Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 35 und Abbildung 36 mit jenen der RFA aus Tabelle 27 fällt auf, dass nur Magnesiumnitrat, bzw. Magnesiumnitrat in Kombination mit Mangannitrat und Manganoxid gefunden wurde, obwohl die RFA weit mehr Elemente erfassen konnte. Die detektierten Nitrate enthalten außerdem auch meist einen gewissen Anteil an Kristallwasser.

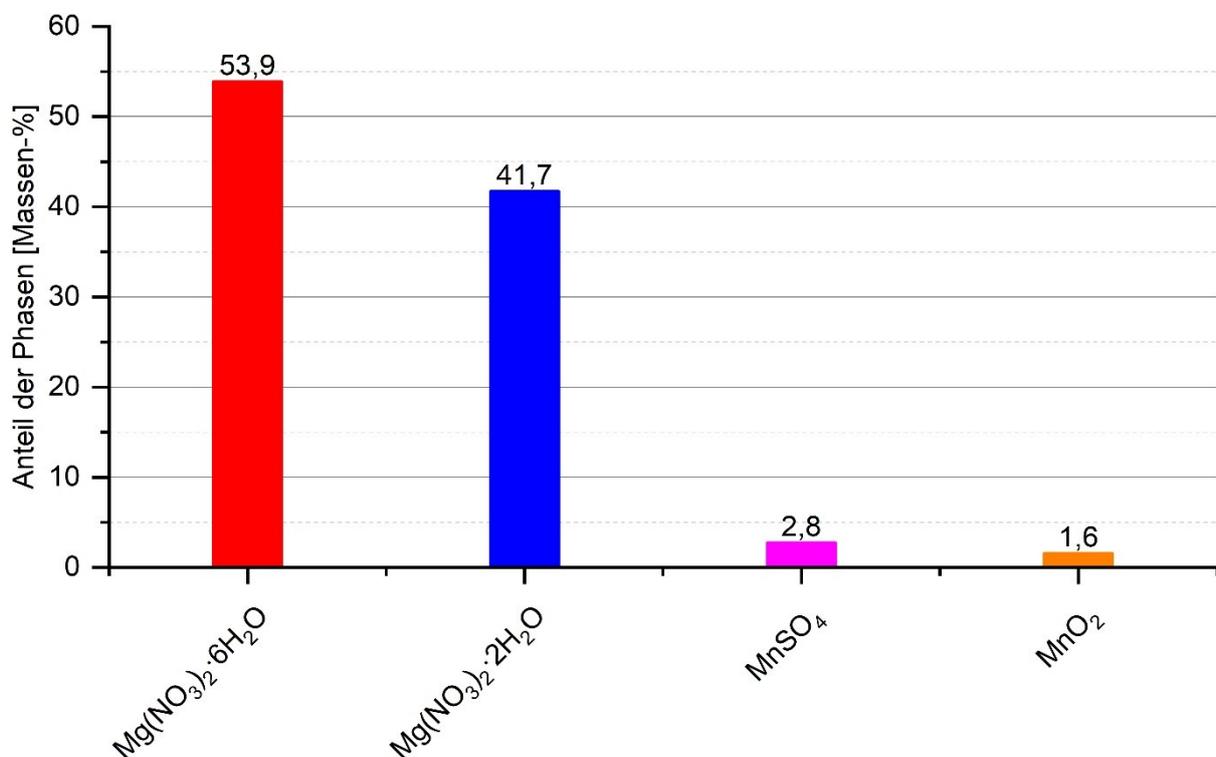


Abbildung 36: Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der  $\text{HNO}_3$ -Laugung von  $< 1200 \mu\text{m}$  Neu

## 5.2.4 Analyse des Inertstoffs

Der Inertstoff stellt den festen Rückstand dar, welcher weder durch die Neutrallaugung in Wasser noch durch die saure Laugung in Schwefel- oder Salpetersäure gelöst werden kann. Wie aus Tabelle 24 hervorgeht, beträgt der Inertstoffanteil, der sich durch den beschriebenen Versuch erfassen ließ, je nach verwendeter Säure zwischen 3,86 und 4,67 % der eingesetzten Salzschlackenmasse. Je länger die Behandlungszeit bei der sauren Laugung gewählt wird, desto feiner wird der Inertstoff, und desto geringere Mengen fallen an. Im Wesentlichen besteht er aus nicht aufgelösten Metall- und Metalloxidpartikel sowie organischen Teilchen die teilweise vom miteingebrachten Filterpapier herrühren, oder während des Lagerns in Form von feinen Holzsplittern in den Reststoff gelangen. Wenn die Salzschlacken zu grobe Metallteilchen enthalten, können diese während der angewandten Laugungszeit selbst im Falle von Magnesium nicht mehr aufgelöst werden. Die Zusammensetzung der Inertstoffe ließ sich mittels REM-EDX-Analyse ermitteln. Um jedoch genauere Aussagen über die Deponierbarkeit treffen zu können, müssen noch weitere Analysen durchgeführt werden. In Abbildung 37 bis Abbildung 40 sind die verschiedenen Inertstoffe aus den vier Kombinationen Salzschlacke-Säure in aufgemahlenem Zustand dargestellt.



Abbildung 37: Inertstoff aus der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Laugung von Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Alt

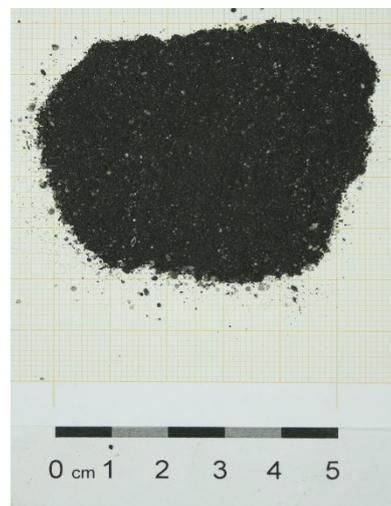


Abbildung 38: Inertstoff aus der  $\text{HNO}_3$ -Laugung von Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Alt



Abbildung 39: Inertstoff aus der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Laugung von Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Neu

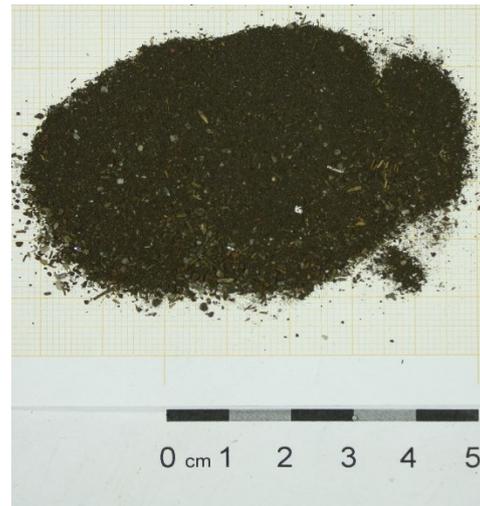


Abbildung 40: Inertstoff aus der  $\text{HNO}_3$ -Laugung von Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Neu

Der Inertstoff, welcher nach der Laugung der Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Alt übrig bleibt (IS\_ < 1200  $\mu\text{m}$  Alt), weist bei beiden Säuren in etwa das gleiche Erscheinungsbild auf. Bei der Laugung mit Salpetersäure entsteht jedoch tendenziell weniger und ein etwas feinerer Inertstoff. Die Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen die Zusammensetzungen der Inertstoffe nach einer Laugung mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , und  $\text{HNO}_3$ .

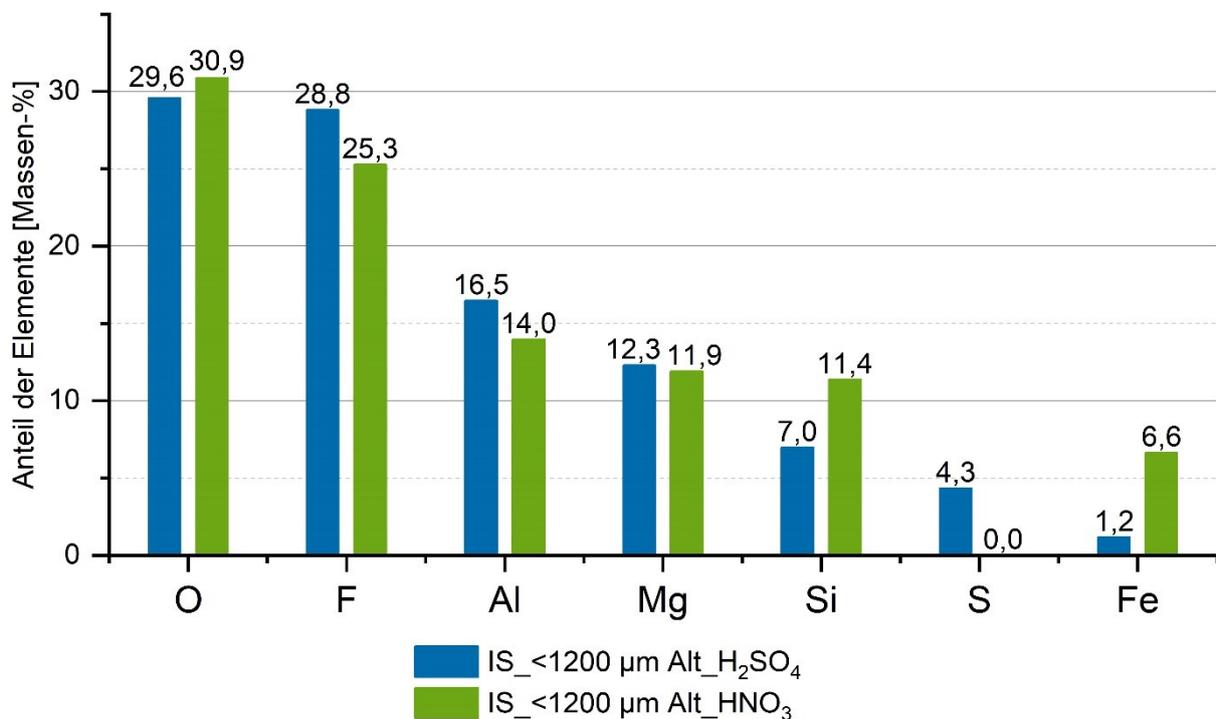


Abbildung 41: Zusammensetzung der Inertstoffe aus der sauren Laugung der Salzschlacke < 1200  $\mu\text{m}$  Alt

Bei der Laugung von Salzschlacke < 1200 µm Neu entsteht analog zur oben beschriebenen Salzschlacke < 1200 µm Alt ein etwas kleinerer Inertstoffanteil, wenn Salpetersäure als Laugungsmittel verwendet wird (siehe Tabelle 24). Auch bezüglich der Korngröße führt  $\text{HNO}_3$  zu einem etwas feinerem Inertstoff. Eine Besonderheit bei der Laugung der kurz gelagerten Schlacke ist jedoch der große Anteil an Holz- und Eisenteilchen im Inertstoff, die meist mit freiem Auge erkennbar sind. Vor allem der erhöhte Eisengehalt wird durch die REM-EDX-Analyse im folgenden Diagramm bestätigt. Da Eisen nur als möglichst gering zu haltende Verunreinigung in Magnesiumlegierungen vorkommt, lassen sich die Eisenteilchen nur durch die Lagerbedingungen erklären. Die Magnesiumsalzschlacken werden zurzeit in Stahlfässern gelagert, welche dadurch einem korrosiven Angriff ausgesetzt sind. Jedes Jahr sind daher die angegriffenen Fässer durch neue zu ersetzen. Bei diesem Umfüllvorgang gelangen neben Eisenteilchen auch Holzteilchen, welche von den Lagerpaletten stammen, in die Salzschlacken. Die Abbildung 42 zeigt die Ergebnisse dieser Messung vom Inertstoff, welcher nach der Laugung der Salzschlacke < 1200 µm Neu übrigbleibt (IS\_< 1200 µm Neu).

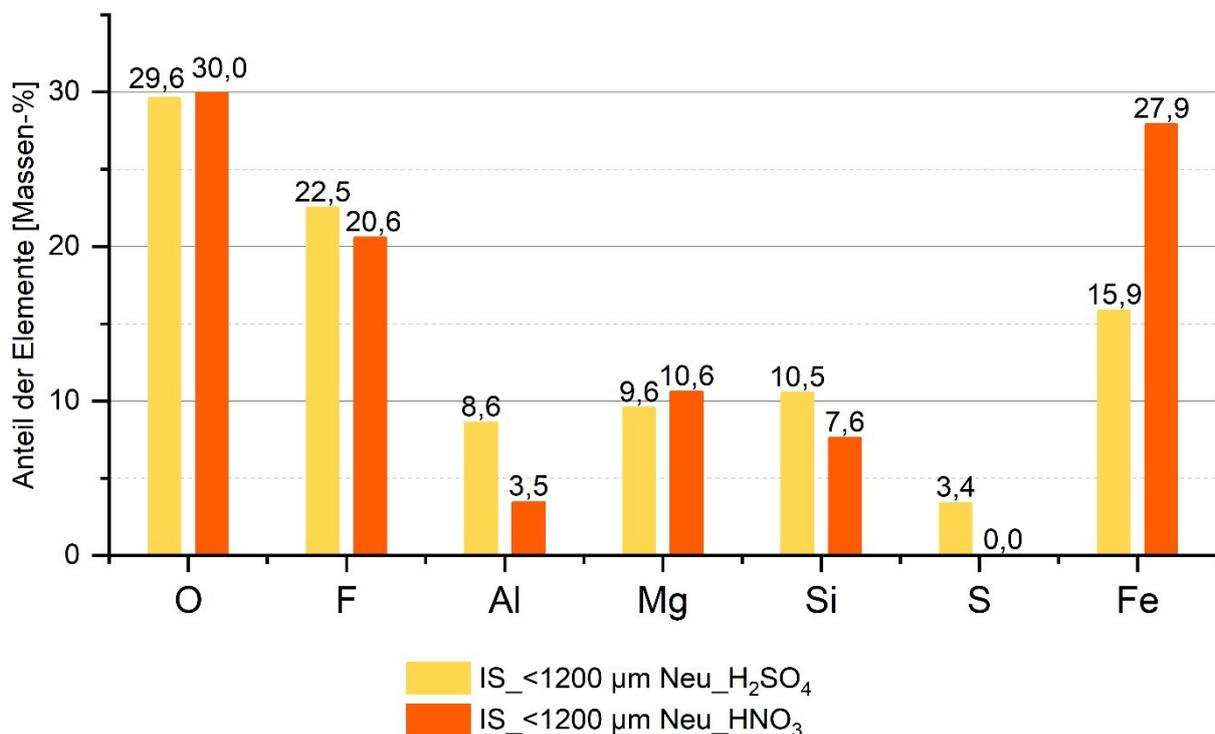


Abbildung 42: Zusammensetzung der Inertstoffe aus der sauren Laugung der Salzschlacke < 1200 µm Neu

### 5.3 Diskussion der Ergebnisse aus der Massenbilanz

Beim durchgeführten Laborversuch der Massenbilanz haben sich die Filtrierschritte als sehr langsam erwiesen. Bei einem Upscaling des Laugungsversuches sollte deshalb beispielsweise eine Zentrifuge anstatt einer Unterdruck-Filteranlage als Filtriergerät

Verwendung finden. Außerdem könnte das insgesamt eingesetzte Flüssigkeitsvolumen verringert werden. Bei der Neutrallaugung führt eine Verminderung des Schlacke-Wasser-Verhältnis von 1/10 auf 1/5 zwar zu leicht verminderter Salzausbeute, jedoch lässt sich die Filtrationsdauer aufgrund der geringeren Suspensionsmenge halbieren. Bei der sauren Laugung ergeben sich ähnliche Einsparungspotenziale für das Flüssigkeitsvolumen, durch die Reduktion des Säureüberschusses. Dies führt nicht nur zu einer geringeren Menge an verdünnter Säure, sondern auch zu einer verringerten Wasservorlage, um die Reaktions- und Lösungswärme zu puffern. Dabei hat jedoch die mit diesen flüssigkeitseinsparenden Maßnahmen einhergehende Veränderung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit der Filtrate Beachtung zu finden. Die Anlagenbauteile, welche mit den Suspensionen in Kontakt sind, sollten aufgrund der pH-Werte aus Tabelle 23 sowie den gelösten Chloriden und Fluoriden, aus hochwertigen chemisch beständigen Stählen oder anderen in den genannten Medien beständigen Materialien, gefertigt sein.

Bezüglich der Salze aus der Neutrallaugung wurde in [35] nachgewiesen, dass sie sich grundsätzlich in den Prozess des Magnesiumeinschmelzens als Abdecksalz zurückführen lassen. Die oben dargelegten Untersuchungen dieser Salze sind bezogen auf die XRPD-Analyse aufgrund des extrem hohen Strontium-Aluminium-Oxid-Sulfid- und Barium-Bromid-Gehalts möglicherweise fehlerhaft und nur als qualitative Ergebnisse anzusehen.

Bei den Salzen der schwefelsauren Laugung ergibt sich eine Mischung aus den unterschiedlichen Metallsulfaten der Legierungsbestandteile in Magnesiumschrotten der Klasse 1. Ein Einsatz als Abdecksalz im Schmelzprozess ist somit ausgeschlossen, da die Zusammensetzung nicht im Entferntesten jener in Tabelle 5 entspricht. Auch die anderen gefundenen Einsatzgebiete, die unter Kapitel 3.3.2 für Magnesiumsulfat beschrieben sind, kommen aufgrund der Mischung verschiedener Sulfate und der mittels RFA detektierten Schwermetallgehalte nicht in Frage.

Die XRPD-Analyse der Salze aus der salpetersauren Laugung liefert zwar ein Ergebnis, welches relativ rein und qualitativ homogen erscheint, jedoch widerspricht diesem Anschein die RF-Analyse, welche eine ähnliche Vielfalt an Elementen wie bei den Salzen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Laugung liefert. Aus diesem Grund ist auch dieses Salz für einen Einsatz in den unter Kapitel 3.3.3 beschriebenen Anwendungen aus jetziger Sicht unrealistisch.

Die rund 4 % Inertstoff, die nach dem zweistufigen Laugungsprozess als fester Rückstand übrigbleiben, könnten nach einer weiteren Prüfung der Deponierbarkeit auf eine Deponie verbracht werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Beim Magnesiumrecycling entstehen je nach Schrottqualität zwischen 5 und 10 % der Masse des eingesetzten Materials an Krätze. Aufgrund des noch hohen Wertmetallgehalts von 20 bis 80 % ist eine Aufarbeitung von großer Bedeutung. Durch mechanische Aufbereitung kann der Metallgehalt so angereichert werden, dass sich durch ein anschließendes Einschmelzen mit Salz ein großer Teil des Metallinhalts als eine Magnesiumlegierung zurückgewinnen lässt. Dabei entsteht jedoch salzhaltige Krätze, die nach einer erneuten mechanischen Aufbereitung als Magnesiumsalzschlacke bezeichnet wird. Diese enthält neben einer Metallfraktion von 10 bis 20 % auch noch ca. 30 % Schmelzsalz und als Hauptanteil eine Metalloxidfraktion. Die Deponierung von Magnesiumsalzschlacke ist in Österreich schon seit Jahren nicht mehr zulässig. Zurzeit stehen die Magnesium-Recyclingbetriebe vor der Herausforderung, Verfahren für eine wirtschaftliche Aufarbeitung dieses Reststoffs zu entwickeln. Im Zuge eines solchen Forschungsprojektes konnte an der Montanuniversität Leoben ein hydrometallurgischer Prozess, bestehend aus einer zweistufigen Laugung, entwickelt werden. Dabei erfolgt die Laugung der Salzschlacke erst mit Wasser und anschließend mit Salzsäure, um aus den erhaltenen Lösungen Produktsalze gewinnen zu können. Der zweite Laugungsschritt stand dabei im Fokus dieser Masterarbeit. Im erwähnten Prozess wurde die Salzsäure durch Schwefelsäure und in weiterer Folge durch Salpetersäure ersetzt, um das Laugungsverhalten und die generierbaren Salze zu analysieren.

Für die Untersuchung der Eignung von alternativen Säuren bei der Aufarbeitung von Magnesiumsalzschlacken standen zwei Reststoffe zur Verfügung, welche nicht nur aus dem Recycling von verschiedenen Schrottchargen stammten, sondern sich auch durch unterschiedlich lange Lagerzeiten unterschieden. Da die oben beschriebene Zusammensetzung von Magnesiumsalzschlacken nur grobe Richtwerte darstellt, war es wichtig, diese Reststoffe im ersten Schritt zu charakterisieren. Dafür wurde die elementare Zusammensetzung mittels REM-EDX- und XRPD-Analyse ermittelt. Des Weiteren konnte durch eine Laugung in Wasser der Gehalt an löslichem Schmelzsalz eruiert werden. Dieser betrug für beide Salzschlacken etwa 30 %. Außerdem erfolgte die Bestimmung des Metallgehalts mit der Wasserstoffverdrängungsmethode. Dabei zeigte sich ein Unterschied zwischen den zwei untersuchten Reststoffen. Die lang gelagerte Salzschlacke wies einen Metallanteil von 12,33 %, die kurz gelagerte 22,20 % auf. Dieser Unterschied ist auf die Oxidation der Metallfraktion während der Lagerung zurückzuführen. Abschließend ließ sich mittels einer Reaktionsenthalpiebestimmung die Wärmeentwicklung während der sauren Laugung analysieren. Diese erreicht bei der kurz gelagerten Magnesiumsalzschlacke aufgrund des größeren Metallgehalts um 20 bis 30 % höhere Werte. Auch die verwendete Säure hat

einen Einfluss auf die Reaktionsenthalpie. So zeigt sich bei der Laugung mit  $\text{HNO}_3$  eine größere Temperaturerhöhung als mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Durch die bei der Charakterisierung gewonnenen Erkenntnisse über die Eigenschaften der untersuchten Magnesiumsalzschlacken konnte ein Versuch für eine Massenbilanz ausgelegt werden. Dieser stellte im Prinzip den oben erwähnten hydrometallurgischen Aufarbeitungsprozess im Labormaßstab dar. Dabei erfolgte die zweistufige Laugung von 500 g Salzschlacke mittels Wasser und Schwefelsäure, bzw. Salpetersäure. Der Salzanteil aus der Neutrallaugung war in etwa deckungsgleich mit dem bei der Salzschlackencharakterisierung ermittelten Wert. Die Salzmenge aus der sauren Laugung, welche die Wertmetalle enthielt, belief sich je nach Metallgehalt auf ca. 4 kg pro kg eingesetzter Salzschlacke bei der Laugung mit Schwefelsäure. Bei der Verwendung von Salpetersäure konnten hingegen nur ca. 2,5 kg pro kg eingesetzten Materials generiert werden. Der zurückbleibende Inertstoffanteil betrug bei allen Versuchen in etwa 4 %, wenngleich er bei der Laugung mit Salpetersäure tendenziell geringfügig niedriger liegt.

Die Analyse der Zusammensetzung von den drei Produkten Neutrallaugungssalz, Salz aus der sauren Laugung und Inertstoff ergab für erst genannte die prinzipielle Möglichkeit sie als Schmelzsalz in den Recyclingprozess von Magnesium zurückführen zu können. Die Salze aus der sauren Laugung sind jedoch von ihrer Zusammensetzung her zu inhomogen, um sie einem typischen Einsatzgebiet für Magnesiumsulfat oder Magnesiumnitrat zuführen zu können. Der erhaltene Inertstoff könnte allerdings nach einer weiteren Prüfung der Umweltverträglichkeit auf einer Deponie endgelagert werden. Da für die Salze aus der sauren Laugung mit Salzsäure im Moment auch noch keine geeignete Verwendungsmethode vorhanden ist, lässt sich grundsätzlich sagen, dass über den Ersatz von  $\text{HCl}$  durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgedacht werden sollte. Ein solcher Austausch des Laugungsmittels macht vor allem aus finanzieller Sicht Sinn, sofern es in naher Zukunft Abnehmer für die Salzlösung oder die ausgefällten Salze gibt.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Kammer C. (Hg.): Magnesium-Taschenbuch. Aluminium-Verl., Düsseldorf (2000).
- [2] Scharf C.: Recycling von Magnesium und seinen Legierungen. Habilitationsschrift, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld (2010).
- [3] Hanko G., H. Antrekowitsch und P. Ebner: Recycling automotive magnesium scrap. JOM, 54 (2002), 51–54.
- [4] Ditze A. et al.: Verwertung von Magnesiumschrott. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 32 (2001), 31–35.
- [5] Duwe S.: Herausforderung Magnesiumrecycling: Pyrometallurgische Entfernung kritischer Verunreinigungen, 421–428.
- [6] Hanko G.: Aufarbeitung von Magnesiumschrott. Dissertation, Montanuniversität Leoben, Leoben (2004).
- [7] Scharf C. und A. Ditze: Recycling von Magnesium. In: Thome-Kozmiensky, K. J. (Hg.): Recycling und Rohstoffe. Band 4. Neuruppin: TK Verlag Karl Thome-Kozmiensky, 215–234.
- [8] Kainer K. U. (Hg.): Magnesium - Eigenschaften, Anwendungen, Potentiale. Wiley-VCH, Weinheim (2000).
- [9] Martin Maier: DERA Industrieworkshop Magnesium (Metall), Berlin (23.01.2019).
- [10] Bundesrepublik Österreich – Sicherheitsvorschriften für Magnesiumlegierungen (1999).
- [11] Kretz R., I. Baumgartner und B. Kretz: Magnesium-Recycling per Destillation – solid oder überflüssig? Eine Machbarkeitsstudie. BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, 156 (2011), 242–248.
- [12] Bundesrepublik Österreich – Abfallwirtschaftsgesetz (2002).
- [13] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft – Deponieverordnung (2008).
- [14] Europäisches Parlament und Rat – Richtlinie 2008/98/EG über Abfälle und zur Aufhebung bestimmter Richtlinien (2008).
- [15] Bundesministerium für Umwelt, Jugend und Familie – Festsetzungsverordnung gefährliche Abfälle (1997).
- [16] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft – AEV Nichteisen - Metallindustrie (1995).

- 
- [17] Holleman A. F., E. Wiberg und N. Wiberg: Lehrbuch der anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin (2007).
- [18] Hoffmann M., R. Balb und P. Nutz: Forschungsbericht, Optimierung der Feuchtsalzstreuung, Linz (2011).
- [19] BEUTH: 16811-2. DIN EN 16811-2:2016 10 (2016).
- [20] Aust K. D. et al.: Technische Lieferbedingungen für Streustoffe des Straßenwinterdienstes, Bonn (2003).
- [21] BEUTH: 14016-1. DIN EN 14016-1:2004 04 (2004).
- [22] BEUTH: 14016-2. DIN EN 14016-2:2004 04 (2004).
- [23] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft – AEV Eisen - Metallindustrie (1997).
- [24] Meier A. und M. Grill: EP 0 427 817 B1 – Feinpulveriges Magnesiumhydroxid und Verfahren zu dessen Herstellung (Anmeldung: 02.05.90).
- [25] Grill M.: Grundlagen der hydrometallurgischen Verarbeitung von Kraubather Ultramafit zu reinem Magnesiumoxid und anderen Produkten. Vortrag, Vorträge der Montangeschichtlichen Tagung „Kraubath und die Montanistik“, Leoben (2010).
- [26] Melcher F.: Erprobung von Magnesiabindern im System MgO-MgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O für Holzwolle-Bauplatten. Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, Leoben (2004).
- [27] Knauf AMF GmbH & Co. KG: "Zero Waste" bei Knauf AMF - Bindemittel-Rückgewinnung spart 4.000 Tonnen CO<sub>2</sub>. Internet: [https://www.ots.at/presseaussendung/OTS\\_20180423\\_OTSO004/zero-waste-bei-knauf-amf-bindemittel-rueckgewinnung-spart-4000-tonnen-co2](https://www.ots.at/presseaussendung/OTS_20180423_OTSO004/zero-waste-bei-knauf-amf-bindemittel-rueckgewinnung-spart-4000-tonnen-co2) (Zugriff: 12.02.2020).
- [28] Montanwerke Brixlegg: Produktdatenblatt Magnesiumsulfatlösung. Internet: <https://www.montanwerke-brixlegg.com/wp-content/uploads/2019/03/Magnesiumsulfatloesung.pdf> (Zugriff: 22.02.2020).
- [29] Routschka G. und H. Wuthnow (Hg.): Praxishandbuch Feuerfeste Werkstoffe. Vulkan Verlag, Essen (2017).
- [30] Pfeiffer J. und H. Ziehe: DE19749713A1 10.12.1998 – Verfahren und Vorrichtung zur Rauchgasentschwefelung eines mit fossilen Brennstoffen und/oder Müll betriebenen Kraftwerks (Anmeldung: 31.10.1997).
- [31] Winterbauer H.: Verbessertes Verfahren zur Salpetersäurehochkonzentrierung mit Magnesiumnitrat. Chemie Ingenieur Technik, 76 (2004), 895–898.

- [32] Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft – Düngemittelverordnung (2004).
- [33] Schwedt G.: Analytische Chemie. In: Wiley VCH Lehrbuchkollektion 1. Wiley-VCH, Weinheim (2008).
- [34] GESTIS-Stoffdatenbank: Gefahrstoffinformationssystem der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung. Internet: <https://www.dguv.de/ifa/gestis/gestis-stoffdatenbank/index.jsp> (Zugriff: 29.05.2020).
- [35] Angerer T. und H. Antrekowitsch: Feasibility-Studie zur Entwicklung eines Aufarbeitungskonzeptes für magnesiumhaltige Salzschlacken, Leoben (2017).
- [36] Küster F. W. et al.: Rechentafeln für die Chemische Analytik. In: De Gruyter Studium. de Gruyter, Berlin, Boston (2011).
- [37] Weigand B., J. Köhler und J. von Wolfersdorf: Thermodynamik kompakt. In: Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l. (2013).
- [38] Etling D.: Theoretische Meteorologie. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008).
- [39] Hirschberg H. G.: Handbuch Verfahrenstechnik und Anlagenbau. Springer, Berlin (1999).

## 8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Salzgestützter Umschmelzprozess von Magnesiumschrotten [6].....	6
Abbildung 2:	Dreikammersystem in einem Ofen für das Recycling von Neuschrott [7].....	7
Abbildung 3:	System mit zwei separaten Öfen für das Recycling von Neuschrott [8] .....	7
Abbildung 4:	Schema zur Verwertung von magnesiumhaltigen Spänen [9].....	9
Abbildung 5:	Schematische Verfahrensdarstellung des Magnesiumrecyclings durch Destillation [11].....	10
Abbildung 6:	Massenfließbild mit den Massen in Kilogramm [kg] für das Umschmelzen von salzhaltiger Krätze sowie für das Aufbereiten der entstehenden Rückstände [2] .....	14
Abbildung 7:	Verfahrensschema des MAGNIFIN-Verfahrens [25] .....	19
Abbildung 8:	Mg-Salzschlacke < 1200 µm Neu .....	24
Abbildung 9:	Mg-Salzschlacke < 1200 µm Alt .....	24
Abbildung 10:	Phasenzusammensetzung der Salzschlacke < 1200 µm Alt laut XRPD- Analyse .....	26
Abbildung 11:	Phasenzusammensetzung der Salzschlacke < 1200 µm Neu laut XRPD- Analyse .....	27
Abbildung 12:	Versuchsaufbau der Neutrallaugung des Reststoffs < 1200 µm Alt .....	28
Abbildung 13:	Analysevorrichtung zur Bestimmung des Metallgehaltes mittels Wasserstoffverdrängungsmethode [35].....	32
Abbildung 14:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie .....	37
Abbildung 15:	Von den vier Messfühlern aufgezeichneter Temperaturverlauf während der Reaktions-enthalpiebestimmung des Reststoffs < 1200 µm Alt in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , sowie der Verlauf der Temperaturdifferenz.....	38
Abbildung 16:	Mittelwerte der spezifischen Reaktionsenthalpie aus der sauren Laugung für die zwei Salzschlacken, jeweils mit Salz- und Salpetersäure..	46
Abbildung 17:	Salzgehalte der untersuchten Magnesiumsalzschlacken aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35].....	48
Abbildung 18:	Metallgehalte in den unterschiedlichen Reststoffen aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35] .....	49
Abbildung 19:	Mittlere spezifische Reaktionsenthalpie aus der vorliegenden Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35] .....	51
Abbildung 20:	Massenfließbild des Versuchs mit dem Reststoff „Alt“ und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> als Laugungsmedium.....	52
Abbildung 21:	Neutrallaugung und Filtration des Reststoffs < 1200 µm Alt im Zuge der Massenbilanzerstellung .....	53

---

Abbildung 22:	Saure Laugung des Reststoffs < 1200 µm Alt mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> im Zuge der Massenbilanzerstellung .....	55
Abbildung 23:	Optimierte Filtrierung nach der sauren Laugung im Zuge der Massenbilanzerstellung .....	56
Abbildung 24:	Eindampfung der gewonnenen Filtrate im Zuge der Massenbilanzerstellung .....	56
Abbildung 25:	Neutrallaugungssalz nach der Trocknung.....	59
Abbildung 26:	Neutrallaugungssalz nach der Trocknung und Mahlung .....	59
Abbildung 27:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Neutrallaugungssalzes von < 1200 µm Alt.....	60
Abbildung 28:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Neutrallaugungssalzes von < 1200 µm Neu .....	61
Abbildung 29:	Salz aus der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Laugung .....	62
Abbildung 30:	Salz aus der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Laugung gemahlen.....	62
Abbildung 31:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der schwefelsauren Laugung von < 1200 µm Alt .....	63
Abbildung 32:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der schwefelsauren Laugung von < 1200 µm Neu.....	64
Abbildung 33:	Salz aus der HNO <sub>3</sub> -Laugung .....	65
Abbildung 34:	Salz aus der HNO <sub>3</sub> -Laugung gemahlen.....	65
Abbildung 35:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der HNO <sub>3</sub> -Laugung von < 1200 µm Alt.....	67
Abbildung 36:	Ergebnisse der XRPD-Analyse des Salzes der HNO <sub>3</sub> -Laugung von < 1200 µm Neu.....	67
Abbildung 37:	Inertstoff aus der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Laugung von Salzschlacke < 1200 µm Alt .....	68
Abbildung 38:	Inertstoff aus der HNO <sub>3</sub> -Laugung von Salzschlacke < 1200 µm Alt .....	68
Abbildung 39:	Inertstoff aus der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Laugung von Salzschlacke < 1200 µm Neu.....	69
Abbildung 40:	Inertstoff aus der HNO <sub>3</sub> -Laugung von Salzschlacke < 1200 µm Neu .....	69
Abbildung 41:	Zusammensetzung der Inertstoffe aus der sauren Laugung der Salzschlacke < 1200 µm Alt .....	69
Abbildung 42:	Zusammensetzung der Inertstoffe aus der sauren Laugung der Salzschlacke < 1200 µm Neu .....	70

## 9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Klassifizierung der Schrottarten nach [1] .....	3
Tabelle 2:	Emissionsbegrenzungen für Abwässer aus der Aluminiumherstellung laut AEV Nichteisen-Metallindustrie [16].....	12
Tabelle 3:	Gegenüberstellung der Auftausalze [18].....	16
Tabelle 4:	Grenzwerte für Schwermetalle in Streusalzlösungen mit 10 m-% bei pH 4 [20].....	16
Tabelle 5:	Übliche Zusammensetzung von Schmelz- und Raffiniersalzen [1].....	17
Tabelle 6:	Anforderungen an Magnesiumchlorid nach EN-14016-1:2004(D) [21].....	17
Tabelle 7:	Emissionsbegrenzungen gemäß § 1 Abs. 1 der AEV (Eisenerzaufbereitung) [23] .....	18
Tabelle 8:	Zusammensetzung und Grenzwerte einer $MgSO_4$ -Lösung für die Baustoffindustrie der Montanwerke Brixlegg [28].....	21
Tabelle 9:	Grenzwerte für Schwermetalle in Düngemitteln [32] .....	23
Tabelle 10:	RFA-Analyseergebnisse der Magnesiumsalzschlacken.....	25
Tabelle 11:	Löslichkeitsgrenze in Wasser bei 20 °C der wichtigsten Bestandteile in Abdeck- und Raffiniersalzen der Magnesiummetallurgie [34] .....	27
Tabelle 12:	Ergebnisse der Salzgehaltbestimmung aus der Neutrallaugung.....	29
Tabelle 13:	Ermittelte Legierungszusammensetzung des Metallanteils der Neutrallaugungsrückstände.....	30
Tabelle 14:	Metallgehalte der untersuchten Salzschnacken.....	36
Tabelle 15:	Ergebnisse der softwaregestützten Berechnung der Reaktionsenthalpie von Schwefelsäure mittels HSC 6.1.....	39
Tabelle 16:	Ergebnisse der softwaregestützten Berechnung der Reaktionsenthalpie von Salpetersäure mittels HSC 6.1.....	40
Tabelle 17:	Stoffdaten der vorhandenen Wärmeträger für den Versuch RE_01 .....	41
Tabelle 18:	Fraktionsgehalte der betrachteten Probe und angenommene Zusammensetzung der Oxid-Hydroxid-Mischung .....	42
Tabelle 19:	Reaktionsenthalpiebestimmungsergebnis für den im Detail erläuterten Versuch RE_01 .....	44
Tabelle 20:	Ergebnisse der Reaktionsenthalpiebestimmung für die Versuche RE_01 bis RE_12.....	45
Tabelle 21:	Legierungszusammensetzungen aus dieser Masterarbeit und der Machbarkeitsstudie [35].....	49
Tabelle 22:	Ergebnisse der thermodynamischen Berechnung der Reaktionswärme von vorliegender Masterarbeit und Machbarkeitsstudie [35] .....	50

---

Tabelle 23:	Ergebnisse der pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessung von ausgewählten Filtraten der Massenbilanzversuche .....	57
Tabelle 24:	Ergebnisse aus der Massenbilanz für alle getesteten Kombinationen aus Salzschlacke und Säure .....	58
Tabelle 25:	Ergebnisse der RF-Analyse für die Neutrallaugungsalze .....	59
Tabelle 26:	Ergebnisse der RF-Analyse der Salze aus der Laugung mit $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	62
Tabelle 27:	Ergebnisse der RF-Analyse der Salze aus der Laugung mit $\text{HNO}_3$ .....	66