Abschlussbericht für das Vorhaben 033R115 (HOVEMAS)

## KMU-Innovativ

# Innovatives Verfahren zur hochwertigen Verwertung von Magnesiumspänen

Zusammengefasste Ergebnisse aus dem Projektverbund



Zusammengeführt von:

Dipl.-Ing. Anne Dittmar Clausthaler Umwelttechnik Institut

Gefördert durch:

Bundesministerium für Bildung und Forschung





Partner im Verbund und diesem Abschlussbericht:

FKZ 033R115-**X** 

- A Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld (CUTEC)
- **B** Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG, Stadtallendorf (FW)
- C Magrec Recycling GmbH, Föritz (MAGREC)
- **E** SKW-Stahl-Metallurgie GmbH, Unterneukirchen (SKW)





Informationen Ressourcen Energie





Das Institut für Metallurgie der TU Clausthal (Partner D) erstellt einen eigenständigen Bericht als Partner im Projekt.











## Inhaltsverzeichnis

A	Abbildungsverzeichnis												
Ta	be	ellenv	erzei	ichnis	8								
1	1 Einleitung												
2	2 Datensammlung												
3	3 Mustersammlung und Charakterisierung 19												
4		Verarbeitung											
	4.	1	Tran	isport	29								
	4.	2	Rein	igung									
	4.	3	Brike	ettierung – kalt	31								
		4.3.1	_	Brikettierung im Technikum	32								
		4.3.2		Brikettierung in der Industrie									
	4.	4	Brike	ettierung – heiß / Späneverdichter	44								
5		Verv	vend	ung der Magnesium Späne	54								
	5.	1	Ums	chmelzen	54								
	5.	5.2 Gießerei											
		5.2.1		Vorüberlegungen und Vorgaben									
		5.2.2		Versuche und Ergebnisse									
	5.	5.3 S <sup>-</sup>		hlwerk									
		5.3.1	_	Verwendung des Feinanteils	64								
6	Analyse der Ressourcen und Energieeffizienz												
	6.	1	Hers	tellung von Primärmagnesium	73								
		6.1.1		Magnesiumgewinnung im Pidgeon-Prozess. (31)	74								
		6.1.2		Magnesiumgewinnung durch Schmelzflusselektrolyse in der Downszelle (31)	75								
	6.	2	Bew	ertung Ressourceneffizienz der Primärherstellung	76								
	6.	3	Verv	vertung von Magnesiumspänen	81								
	6.	5.4 Betrachtung der Ressourceneffizienz mittels funktioneller Einheit											
		6.4.1		Ökologische Bewertung: Herstellung von Granalien zur Entschwefelung									
		6.4.2		Funktionelle Einheit: 1 Tonne Roheisen entschwefeln									
		6.4.3		Funktionelle Einheit: Wirkung von 1 Tonne Spänen									
7		Fazit			89								
8		Liter	aturv	verzeichnis	90								







## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Verfahrensschritte im Projekt HOVEMAS
Abbildung 2: Gesamt Mg-Späneaufkommen 2010 – 2015 (nach Recherche Magrec)
Abbildung 3:Verteilung Mg-Späneaufkommen 2010 – 2015 15
Abbildung 4:Verteilung Mg-Legierungen 2010 – 2015 15
Abbildung 5: Prozentuale Verteilung Mg-Legierungen 2010 – 2015 16
Abbildung 6: Verteilung KSS-Einsatz bei der Legierung AZ91 2010 - 2015
Abbildung 7: Anfallende Magnesium-Späne-Mengen aus verschiedenen Quellen (Darstellung: IMET)
Abbildung 8: Verschiedene Späne unter gleichen Bedingungen fotografiert (Seitenlänge Karos: 5mm).
19
Abbildung 9: Unterschiedlichste Magnesiumproben, zur Verfügung gestellt von Magrec. Die
Darstellung ist größengleich und farbgetreu, so dass gut erkennbar ist wie unterschiedlich die
Späne sind. (Bezeichnung A-H in Lesrichtung)
Abbildung 10: Proben der Firma MSE
Abbildung 11: Laserscanningmikroskopie an Magrec C Magnesiumspänen
Abbildung 12: Laserscanningmikroskopie an groben MSE Magnesiumspänen
Abbildung 13: Mg-Späne aus Fässern. Von links nach rechts zur Verfügung gestellt von Magrec (2.
Fass). Georg Fischer/Rauch und Magrec (1. Fass)
Abbildung 14: Magnesium-Späne zum Einfahren der Presse von der Firma Magrec zur Verfügung
gestellt. In den roten Bestandteilen zeigen sich Lackstückchen, die unter die Späne gemischt
sind
Abbildung 15: Magnesiumhaltige Strahlmittel aus der Bauteilbearbeitung (MAGREC)
Abbildung 16: RFA-Elementbestimmung an Mg-Späneproben verschiedener Lieferanten (CUTEC
Institut)
Abbildung 20: Schüttdichten verschiedener Magnesiumproben (Stampfvolumeter, CUTEC Institut). 26
Abbildung 21: Schüttdichte verschiedener Mg-Späne (mit Verunreinigungen) [Magrec]
Abbildung 22: Schüttdichte diverser Magnesiumspäne
Abbildung 23: Schüttung div. Mg-Späne pro Fasseinheit
Abbildung 24: Anzahl Fasseinheiten pro 1000 kg Mg-Späne
Abbildung 25: Zylinderrohdichte bei verschiedenen Pressdrücken nach unterschiedlicher
Spanbehandlung (CUTEC)
Abbildung 26: Brikettierung klassierter Späne
Abbildung 27: Gepresste Mg-Späne, zur Verfügung gestellt von der Firma Rauch. Links mit 30%
Presskraft, rechts mit 40% Presskraft (Oben Stirnseite, unten doppelt überhöhte 3D-Ansicht
der gleichen Fläche) hergestellte zylindrische Presslinge
Abbildung 28: Zylinderrohdichte nach Rößner-Presse (geometrisch bestimmt)
Abbildung 29: a) Dichte unbehandelten MSE-Materials und b) Dichte behandelten MSE-Materials
nach Korngröße und Pressdruck
Abbildung 30: a) Dichte unbehandelten Magrec-Materials und b) Dichte behandelten Magrec-
Materials nach Korngröße und Pressdruck
Abbildung 31: a) Druckfestigkeit unbehandelten MSE-Materials und b) Druckfestigkeit behandelten
MSE-Materials nach Korngröße und Pressdruck
Abbildung 32: a) Druckfestigkeit unbehandelten Magrec-Materials und b) Druckfestigkeit
behandelten Magree-Materials nach Korngröße und Pressdruck 27





Abbildung 33: Druckfestigkeit über Schlankheitsgrad (Höhe/Durchmesser) der geprüften Materialien: MSE-Späne a) unbehandelt und b) behandelt; Magrec-Späne c) unbehandelt und d) behandelt.
Abbildung 34: Beispiel verschiedener Magnesiumbriketts
Abbildung 35: Dichtewerte verschiedener Magnesiumbriketts
Abbildung 36: Dichte diverser Magnesiumbriketts (nach Legierung und Kühlschmierstoff)
Abbildung 37: Beispiel verschiedener Briketts aus emulsionshaltigen AZ91-Spänen
Abbildung 38: Einfluss der Verweildauer emulsionsbehafteter Mg-Späne vor dem Brikettieren 42
Abbildung 39: Beispiel verschiedener Briketts aus ölhaltigen AZ91-Spänen (Hersteller Magrec GmbH)
Abbildung 40: Beispiel verschiedener Briketts aus öligen AS31-Spänen
Abbildung 41: Ternäres Diagramm mit Liquiduslinien im System Mg-Al-Zn
Abbildung 42: Späneverdichter am Aufstellungsort im Technikum des CUTEC-Institutes. Von dem
Vorratsbehälter (rechts) werden die Späne über eine beheizbare Förderschnecke (mittig,
silber) in den Späneverdichter eingebracht. Hier werden sie bei Temperaturen bis zu 550°C
mittels hydraulischer Kolbenpresse zu langen Strängen verpresst. Links im Bild ist die
Steuereinheit zu erkennen, die in der Nähe der Hydraulikeinheit installiert ist. Der Schutzzaun
umschließt den heißen Bereich der Anlage für die Sicherheit der Mitarbeiter
Abbildung 43: Baugruppen des Späneverdichters
Abbildung 44: Chromatogramm Maschinenrauchgas
Abbildung 45: MSE-Späne in Späneverdichter (gleiche Mengen, unterschiedliche Temperaturen) 50
Abbildung 46: Magrec-Späne in Späneverdichter. Temperatur und Aufgabemenge variiert
Abbildung 47: Magrec-Späne bei unterschiedlichen Temperaturen und zwei Zellradumdrehungen 51
Abbildung 48: Bei 460 °C mit hohem Zugabevolumen stranggepresste MSE-Späne (links) bzw. Späne,
die von Fa. Rauch zur Verfügung gestellt wurden (rechts)
Abbildung 49: Vergleich der Dichte verschiedener Spänesorten nach Behandlung im Späneverdichter
bei unterschiedlichen Temperaturen53
Abbildung 50: Proben aus MSE-Spänen (links) bzw. Rauch-Spänen (rechts) bei zwei
Zellradumdrehungen bei 360 °C53
Abbildung 61: a) MF Induktionstiegelofen; b) Ofenbühne; c) Behandlungspfanne
Abbildung 62: a) Tasche in der Behandlungspfanne; b) Magesiumpellet in der Tasche; c) Abdeckung
des Magnesiumpellets in der Tasche56
Abbildung 63: Magnesiumpellet vor (rechts) und nach der Behandlung
Abbildung 64: Graphitausbildung a) vor und b) nach der Behandlung. (V = 100x)58
Abbildung 65: Grundgefüge a) vor und b) nach der Behandlung. (V = 200x)
Abbildung 66: a) Entschwefelungsmittel und Kupferfitting; b) Kupferfitting; c) Kupferfitting mit
Entschwefelungsmittel gefüllt; d) Kupferfitting mit zusätzlichen Entlüftungsbohrungen 62
Abbildung 67: a) Sechs gefüllte Kupferkringel in der Behandlungspfanne; b) Die Tasche der
Behandlungspfanne wird mit Stahlronden abgedeckt; c) Das flüssige Eisen wird in die Pfanne
eingefüllt; d) Die Behandlung ist abgeschlossen63
Abbildung 68: Graphische Darstellung der Elementgehalte in den verwendeten Magnesiumspänen.
Werte entsprechend Tabelle 2166
Abbildung 69: Verteilung der Korngrößen: Sieblinien verschiedener Mg-Späne-Sorten. A1, B1 und
MSE unbearbeitet; A2 und B2 in Exenterschwingmühle für 15 min bei 1450 U/min gemahlen.
Abbildung 70: Summenverteilung der zuvor beschriebenen Kornverteilungen



Abbildung 71: Mg-Späne vor der Mahlung. Oben (a)) Späne der Fa. Magrec, unten (b)) Späne der Fa. Rauch										
Abbildung 72: Gemahlene Späne der Fa. Magrec (Material A) unter dem Laserscanningmikroskop 69										
Abbildung 73: Gemahlene Späne der FallBauch (Material B) unter dem Laserscanningmikroskon										
Dargestellt ist eine Kombination aus tiefenscharfem Earbhild und Laserscanningaufnahme										
(avakta Bastimmung dar Höhanwarta) Aufganamman wurda die Siehfrektion < 62 um mit										
(exakte Bestimmung der Honenwerte). Aufgenommen wurde die Siebiraktion < 63 $\mu$ m mit										
dem 50-rach Objektiv. Ebene/Glatte Flachen (wie unten Mitte) stellen den Ontergrund dar 70										
Abbildung 74: Nach der Metallstaub-Verpuffung: Abwischbarer grauer Niederschlag an der blau										
lackierten Oberfläche des Satelliten 71										
Abbildung 75: Mahlkugel nach Metallstaubentzündung im Mahlraum. Mahlkörper ist mit heller										
oxidischer Staubschicht überzogen, während nur letzte Kontaktstellen mit anderen										
Mahlkörpern frei von Staub sind										
Abbildung 76: Mg-Weltjahresproduktion und Ländern [2]73										
Abbildung 77: Ablauf der Mg-Herstellung nach dem Pidgeon-Prozess (nach [2])										
Abbildung 78: Ablauf der Mg-Herstellung durch Elektrolyse (nach [2])										
Abbildung 79: Herstellung von Mg im Pidgeon Prozess mittels Umberto modelliert										
Abbildung 80: Massen bzw. Energieanteile bei der Mg-Herstellung im Pidgeon-Prozess [Umberto] 79										
Abbildung 81: Der Kreislauf der Magnesiumlegierungen										
Abbildung 82: Entschwefelungsmittel aus Primärmagnesium										









Tabelle 2: Gesammelte Eigenschaften von Magnesiumspäneproben	28
Tabelle 5: Vergleich der erreichten Dichte mit der theoretischen Dichte der jeweiligen Legierung	gen.
	34
Tabelle 6: Kennwerte der Rauchgasbeprobung	48
Tabelle 7: GC-identifizierte Komponenten im Maschinenrauchgas	48
Tabelle 11: Unterschiede der verschiedenen Gusseisensorten nach (Berns, 2008)	55
Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der warmverpressten Magnesiumspäne*	55
Tabelle 13: Chemische Zusammensetzung der unbehandelten GJL-Schmelze	56
Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung der behandelten GJL-Schmelze nach der Reaktion	56
Tabelle 15: Mechanische Kennwerte	57
Tabelle 16: Metallographische Beurteilung	57
Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung von den FeSiMg Presslingen	60
Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung der ersten unbehandelten GJL-Schmelze	61
Tabelle 19: Gewichte der Kupferkringel	61
Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung der behandelten GJL Schmelze nach der Reaktion	63
Tabelle 21: Elementgehalte der Mg-Späne vor und nach Mahlbehandlung (A Magrec Lackspän	e, B
Rauch-Späne) gemessen mittels Hand-RFA der Fa. Bruker	65
Tabelle 22: Verschiedene Wirkungskategorien aus der Primärmagnesiumherstellung	80
Tabelle 23: Wirkfaktoren der ökobilanziellen Bewertung für 1MWh deutscher Niedervoltstrommix	<b>〈</b> 84
Tabelle 24: Vergleich der Wirkungsfaktoren für Entschwefelungsmittel mit unterschiedlicher Herk	unft
des eingetragenen Magnesiums	85
Tabelle 25: Angaben zu Magnesiumverbrauch als Entschwefelungsmittel verschiedener Hersteller	. 86
Tabelle 26: Abschätzungen: Bedarf Stahlindustrie an Mg-Spänen [5]	86
Tabelle 27: Abschätzung Mg-Spänebedarf verschiedener Legierungen zur Roheisenentschwefel	lung
einer Tonne Roheisen	87
Tabelle 28: Wirkung einer Tonne Späne in Roheisenentschwefelung	88





## 1 Einleitung

Magnesium hat in vielen Bereichen des täglichen Lebens Einzug gehalten. So sind etwa 5 kg Magnesium in modernen PKWs verbaut. Die Stahlindustrie in Deutschland benötigt ca. 10.000 t pro Jahr, welches z.B. als Entschwefelungsmittel eingesetzt wird. Die Magnesiumproduktion liegt weltweit bei etwa 1.000.000 t pro Jahr wobei diese zu 90 % in China hergestellt wird. Die Herstellung von Primär-Magnesium ist sehr energieintensiv, durch Recycling von metallischen Magnesium-Rückständen kann viel Energie eingespart werden.



Abbildung 1: Verfahrensschritte im Projekt HOVEMAS





Das Gesamtziel des Vorhabens besteht in der Entwicklung von Techniken zum Recycling des Magnesiums aus Magnesiumlegierungsspänen. Grundsätzlich werden dabei zwei Nutzungsrouten verfolgt (siehe auch Abbildung 1):

- 1. Einsatz als Magnesium-Lieferant für die Roheisenentschwefelung entsprechend den Vorgaben aus der Eisen- und Stahlindustrie.
- 2. Die Rückführung des Magnesiums als Sekundärmaterial in den Metalllegierungskreislauf durch Umschmelzen.

Mit den Ergebnissen des Vorhabens werden so bisher ungenutzte Sekundärrohstoffpotentiale erstmalig wieder für den Stoffkreislauf erschlossen.

An dem Projekt sind Partner entlang der Wertschöpfungs- bzw. Verfahrenskette beteiligt: Die Firma Magrec bereitet bereits jetzt schon Späne zu Briketts auf und bringt in das Projekt den wichtigen Teil der Beschaffung von Spänematerial sowie zu Daten zu Spänemengen ein. Die Technische Universität Clausthal wird vertreten durch das Institut für Metallurgie (IMET) und befasst sich mit Möglichkeiten für das Teilziel 2 (laut Abbildung 1), der Reinigung und dem Umschmelzen (nach vorheriger Charakterisierung) verschiedener Magnesiumspäneproben. Vorarbeiten zum Thema Magnesiumrecycling sind in (1) hinreichend behandelt. Die Magnesiumströme, die zum Zeitpunkt der Antragstellung noch problematisch erschienen werden mit diesem Projekt behandelt. Das Hauptaugenmerk des Projektes sollte laut Bewilligung auf dem Teilziel 1 liegen, welches gemeinsam von allen Partnern angegangen wurde. Am CUTEC Institut wurden Späneproben, die von Magrec zur Verfügung gestellt wurden, charakterisiert, aufbereitet und brikettiert um anschließend das Entschwefelungspotential in der Industrie durch die Fritz Winter Eisengießerei und SKW prüfen zu lassen.

## Aufbau des Berichtes

Dieser gemeinschaftliche Abschlussbericht bezieht sich auf Arbeiten der Projektpartner

- Clausthaler Umwelttechnik-Institut GmbH, Clausthal-Zellerfeld (CUTEC),
- Magrec Recycling GmbH, Föritz (MAGREC),
- Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG, Stadtallendorf (FW),
- SKW-Stahl-Metallurgie GmbH, Unterneukirchen (SKW).

Das Institut für Metallurgie (IMET) der TU Clausthal - später übertragen auf das Helmholtz-Institut Freiberg für Ressourcentechnologie, Abteilung Metallurgie und Recycling – erstellt einen eigenen Bericht mit den entsprechenden Ergebnissen der Forschung.





Der Aufbau dieses Berichtes orientiert sich entlang des Weges der Magnesiumspäne vom Span bis zur Anwendung des Magnesiums im Produkt. Die Arbeitspakete im Antrag sind zum Teil etwas anders aufgebaut, so dass hier kurz der Bezug zum Arbeitsprogramm dargestellt wird:

## Arbeitspaket 1: Synopsis und Bewertung von Mg-haltigen Sekundärrohstoffpotentialen

Diese Arbeiten finden sich besonders in Kapitel 2 Datensammlung (ab S. 13)wieder und basiert auf Daten die von hauptsächlich von MAGREC ermittelt wurden sowie von SIMET und von CUTEC. Die Mustersammlung wird in Kapitel 3 mit dargestellt.

### Arbeitspaket 2: Mechanische Konditionierung der Mg-Späne

Die Ergebnisse finden sich hauptsächlich in Kapitel 3 Mustersammlung und Charakterisierung (ab Seite 19) mit Ergebnissen des CUTEC wieder, sowie in Kapitel 4 (ab Seite 31) wo es um die Brikettierung (CUTEC, MAGREC) geht. Zerkleinerung durch Mahlung wird in Kapitel 5.3 (ab Seite 64) bei der Herstellung eines Entschwefelungsmittels beschrieben. Das IMET wird im eigenen Bericht darauf eingehen.

## Arbeitspaket 3: Reinigungsverfahren für die Magnesiumspäne

Am CUTEC wurden Reinigungsversuche unternommen, sowie durch den Betrieb des Späneverdichters Daten gewonnen (Kapitel 4, ab Seite 30). Das Thema der Mengen und Brikettierung kühlschmierstoffhaltiger Späne in der Industrie wurde von MAGREC entsprechend bearbeitet (Kapitel 4 ab Seite 29, sowie Kapitel 2 ab Seite 13). Versuche des IMET sind in deren Bericht erläutert.

### Arbeitspaket 4: Verwertungsziel Granalien

Im vorliegenden Bericht wurden die Granalien allgemeiner als Entschwefelungsmittel behandelt. Dies erlaubte die Erweiterung auch durch direkten Späneeinsatz (ohne Heißpresse und Zerspanung). Die Entschwefelungsmittel wurden am CUTEC mithilfe der Industrie (SKW, FW, SIMET) entwickelt (Kapitel 5.2 und 5.3, ab Seite 54) und anschließend getestet (FW: Kapitel 5.2).

### Arbeitspaket 5: Verwertungsziel Granalien

Federführend war hier das IMET (siehe Bericht). Zugeliefert werden konnten die Späne durch MAGREC, heißgepresste Stränge wurden im CUTEC hergestellt.

### Arbeitspaket 6: Schnittstellenoptimierung der Verwertungsroute Legierungsmetall

Da dieses Paket auf AP 5 aufbaut werden im vorliegenden Bericht wenige Daten genannt (siehe IMET-Bericht). Die Verwendung des Magnesiums in der Gießerei wurde im Bericht in Kapitel 5.2 (ab Seite 54) dargestellt und wurde durch Fritz Winter bearbeitet.





## Arbeitspaket 7: Analyse der Ressourcen- und Energieeffizienz

Dieses Arbeitspaket wurde durch CUTEC bearbeitet. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 6 ab Seite 73.

#### Arbeitspaket 8: Szenarienentwicklung zur Markteinführung neuartiger Sekundärmagnesiumprodukte

Im Verlauf der Projektarbeiten haben sich verschiedene Rahmenbedingungen geändert. Magnesiumspäne, die ursprünglich zur Deponierung gingen, konnten bereits während der Projektlaufzeit in das Späne-Recycling aufgenommen werden. Der entwickelte Einsatz als Entschwefelungsmittel als bestmögliche Verwertungsroute bedarf keiner neuen Maschinenstrukturen sondern kann mit einfachen Anpassungen in die Industrie übernommen werden. Die Ergebnisse dieses Arbeitspaketes sind somit bereits in den genannten Arbeitspaketen berücksichtigt und wurden von den Partnern gemeinschaftlich erarbeitet.







## 2 Datensammlung

Umfangreiche Literaturrecherchen zeigten, dass es keine verlässlichen Zahlen über die jährlich anfallende Magnesiumspänemenge gibt. Da Magnesiumspäne nicht als gefährlicher Abfall eingestuft werden und zudem kein eigener Abfallschlüssel für Magnesiumspänen besteht, werden die Stoffströme gemeinsam mit Aluminiumspänen unter einem Abfallschlüssel (AVV 120103) gelistet. Diese Abfalleinstufung gilt für alle Dreh- und Frässpäne, die bei der Bearbeitung von NE-Metallen anfallen und können somit nicht zur Darstellung der Rohstoffpotentiale von Magnesiumspänen herangezogen werden.

Die in der Literatur angegebenen Richtwerte, wonach ca. 5 % Späne bei der Herstellung von Magnesiumbauteilen anfallen, konnten im Laufe der Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die im Bericht als Vergleichsgröße angegebenen Spänemenge wurden mittels der 5 % und der Menge gefertigter Magnesiumbauteile errechnet. Die Produktionsmenge wird quartalsweise von der WVM (Wirtschaftsvereinigung Metalle (2)) veröffentlicht.

Zur Ermittlung aussagefähigeren Daten wurde durch die Firma Magrec Recycling GmbH eine Aufstellung über die Menge, die Legierungen und die Qualität der jährlich anfallenden Magnesiumspäne erstellt. Dies geschah durch Zusammenfügen vorhandenen frei zugänglichen Angaben (z.B. Pressemittelungen, Vorträgen auf Abnehmerseminaren, usw.), durch Angaben der verschiedenen Magnesiumbearbeiter und durch eigene Mengengerüste. Für die Mengendarstellung und Potentialanalyse wurden die Spänemengen ausgewertet, die in der Bundesrepublik Deutschland anfallen.

Soweit bekannt, wurden Spänemengen aus der Schweiz und Österreich, die seit Jahren in der Bundesrepublik, mangels geeigneter Verwertungsmöglichkeiten in den Ursprungsländern, verarbeitet werden, nicht bei den Jahresmengen berücksichtigt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Jahre 2010 bis 2015 dargestellt. Hierbei wurde soweit wie möglich berücksichtigt, dass die anfallen Magnesiumspäne größtenteils mit Kühlschmierstoffen vermischt vorliegen. Sofern Analysen vorlagen wurden die Kühlschmierstoffanteile bei den Jahresmengen dahingehend berücksichtigt, dass die Spänemengen um diesen Betrag reduziert wurden.

Des Weiteren wurden die Magnesiummischspäne, die bei der Produktion eines Magnesiumverbund-Kurbelgehäuses nicht berücksichtigt. Einerseits handelte es sich hierbei um eine Magnesiumsonderlegierung AJ62 und zudem wurde die Produktion dieses Kurbelgehäuses Ende 2014 eingestellt, sodass diese Tonnagen zukünftig nicht zur Verfügung stehen.

Gleichwohl soll hierbei jedoch angemerkt werden, dass während der gesamten Produktionsdauer des Verbundmotores jährlich ca. 2500 bis 3000 t MgAl-Mischbriketts angefallen und einer Verwertung zugeführt worden sind. Anhand unterschiedlicher Fertigungen variierte der Magnesiumanteil in den Briketts zwischen 25 bis ca. 50 %, was zu einer theoretischen Magnesiumausbringung von jährlich ca. 1000 t führte, die in den Kreislauf zurückgeführt werden konnten.

In der folgenden Darstellung (Abbildung 2) ist das Magnesiumspäneaufkommen für die Jahre 2010 bis 2015 zusammengefasst. Wegen des Projektendes in 2015 wurden die Spänemengen des Restjahres 2015 mittels der Mengen der ersten Monate des Jahres hochgerechnet.









Abbildung 2: Gesamt Mg-Späneaufkommen 2010 – 2015 (nach Recherche Magrec)

Bei Spänemengen wurde in Automotiv und Non Automotiv unterschieden. Ferner wurde zum Vergleich das theoretische Späneaufkommen aufgeführt. Dies ließ sich anhand der Jahresmeldungen der Wirtschaftsvereinigung Metall (WVM) über den gemeldeten, produzierten Magnesiumguss und die in der Literatur angegebenen 5 % Späneanfallquote rechnerisch ermitteln.

Mengen, die nicht direkt dem Bereich Non-Automotiv zugerechnet werden konnten (kleinere Gehäuse, Lampengehäuse usw.), wurden bei der Menge Automotiv berücksichtigt.

Die Auswertung ergab, dass die tatsächlichen Magnesiumspänemengen, die erfasst werden konnten, erheblich über den theoretischen Spänemengen aus der 5 % Berechnung lagen.

Beide Anwendungsbereiche Automotiv, wie auch Non-Automotiv konnten von 2010 bis 2015 um ca. 31 % (Non-Automotiv) bzw. 39 % (Automotiv) zulegen. Bei den jährlichen Meldungen der WVM waren im Betrachtungszeitraum jedoch keine wesentlichen Änderungen festzustellen.

Ein Grund für die unterschiedliche Entwicklung könnte darin liegen, dass 2014/15 Bauteile auf dem Markt kamen, bei denen ein erhöhtes Zerspanungsvolumen erzeugt wurde.

Abbildung 3 zeigt, dass sich die Aufteilung in Automotiv und Non-Automotiv über die Jahre 2010 bis 2015 nicht veränderte.



Abbildung 3:Verteilung Mg-Späneaufkommen 2010 – 2015

Bei der Erfassung der Spänemengen wurde darauf geachtet, dass die verschiedenen Magnesiumlegierungen nach Legierungsgruppen erfasst wurden. Hierfür sind die drei Legierungsgruppen AZ/AM, AS und in der dritten Gruppe die Legierung AE, MRI und sonstige Magnesiumlegierungen gebildet worden. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 4 dargestellt.



Abbildung 4:Verteilung Mg-Legierungen 2010 – 2015

Es war festzustellen, dass die Gruppe AZ/AM sich während des Betrachtungszeitraumes um 18 % erhöhte, während hingegen die Gruppe der relativ neuen AS-Legierungen im gleichen Zeitraum um 88 % anstieg. Diese Zunahme war im Wesentlichen in den Jahren 2014 und 2015 festzustellen. Analysen des Bauteilspektrums ergaben, dass die Zunahme auf den Anlauf einer neuen Getriebegehäusefamilie zurückzuführen ist, welche aus der AS31-Legierung gefertigt wird.



Diese neuen Magnesiumgehäuse aus der AS31-Legierung führten dazu, dass das Legierungsverhältnis der beiden Gruppen AZ/AM zu AS von 70,6 zu 29,3 % aus den Jahren 2010 sich auf 59,6 % zu 39,4 % im Jahr 2015 annäherte. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5 aufgeführt.

CUTEC



Abbildung 5: Prozentuale Verteilung Mg-Legierungen 2010 – 2015

Indirekt lässt sich daraus ableiten, dass für die Fertigung der neuen Getriebe- und Kupplungsgehäusegeneration neuerdings nachweislich mehr die Legierung AS31 zum Einsatz kommt.

Die Legierungen der dritten Gruppe, in der die AE, MRI und anderer Magnesiumsonderlegierungen zusammengefasst sind, konnten in den Jahren 2010 bis 2015 nicht wesentlich Marktanteile gewinnen. Grund hierfür könnten wirtschaftliche Überlegungen sein, die insbesondere bei der AE Legierungen, mit dem hohen Anteil an seltenen Erdenmetallen, ein stärkere Anwendung verhinderten.

Neben der Sortenreinheit der Magnesiumspäne spielt für die weitere Verwertung die Spänequalität eine wesentliche Rolle. Hierbei ist besonders wichtig, ob und in welchem Umfang die Späne mit Kühlschmierstoffen behaftet sind, da diese die Qualität und somit die Verwertung der Späne sehr beeinflussen.

Bei der Erfassung der Spänemengen wurden daher nicht nur die unterschiedlichen Legierungen erfasst, sondern es wurde auch berücksichtigt, ob die Späne aus einer Trockenbearbeitung bzw. MMS (Minimalmengenschmierung), aus einer Bearbeitung mit Emulsionen oder aus einer Bearbeitung mit einem öligen Kühlschmierstoff stammten.

In der folgenden Übersicht (Abbildung 6) sind die Ergebnisse zusammengestellt.



Abbildung 6: Verteilung KSS-Einsatz bei der Legierung AZ91 2010 - 2015

Die Auswertungen für die Legierung AZ91 zeigten, dass trotz Probleme beim Einsatz von KKS (Kühlschmierstoffen), zum Beispiel durch die notwendige Entsorgung der Kühlschmierstoffe als gefährlicher Abfall, zusätzliches Reinigen der bearbeiteten Bauteile usw., sich die Trockenbearbeitung/MMS in den letzten Jahren nicht durchgesetzt hat.

Fertigungstechnische Anforderungen z.B. Späneabtransport, Kühlung der Bearbeitungswerkzeuge, Schmierung, Reduzierung von Staubbildung usw. machen den Einsatz von Kühlschmierstoffen notwendig.

Im Betrachtungszeitraum 2010 bis 2015 wurden bei über 99 % der Bearbeitungen (Menge produzierter Mg-Späne) Kühlschmierstoffe eingesetzt. Das Verhältnis von öligen Kühlschmierstoffen und Emulsionen lag bei der Magnesiumlegierung AZ91 über die Jahre hinweg im Durchschnitt bei 53,8 % (Öl) zu 46 % (Emulsion).

Für die Legierungsgruppe AS erübrigt sich eine vergleichend Auswertung, da nach vorliegendem Kenntnisstand alle Serienbearbeitungen der Magnesiumgehäuse aus dieser Legierung ausschließlich mit öligen Kühlschmierstoffen durchgeführt werden. Ausnahmen bilden hierbei Bemusterungen oder Kleinstserien, die jedoch bei den Jahresmengen vernachlässigbar sind.

Den Versuch dennoch eine Prognose und Darstellung in einem Bild über alle vorhandenen Spänemengen zu machen Abbildung 7. Datensätze verschiedener Hersteller und Abschätzungen aus Produktionszahlen kamen zum Tragen. Eine Prognose bzw. einheitliche Darstellung lässt sich jedoch kaum sinnvoll machen.





Abbildung 7: Anfallende Magnesium-Späne-Mengen aus verschiedenen Quellen

Als weitere allgemeine Grundlagen zu Magnesiumlegierungen wurden verschiedene Quellen ausgewertet ( (3), (4), (5), (6)). Zum Thema des Heißverpressens von Magnesium gab es einige Untersuchungen an Spänen ( (7), (8), (9), (10), (3)), während die thermodynamischen Grundlagen verschiedener Magnesiumlegierungen zur Auslegung der Späneverdichterversuche in ( (11), (5), (12), (13), (14), (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21), (22), (23), (24), (25), (26)) nachgelesen werden konnten. Hinzu kommen verschiedene Patente, die sich mit der Kompaktierung von Metallspänen beschäftigen.





## 3 Mustersammlung und Charakterisierung

Magnesiumspäne fallen bei allen spanabhebenden Verfahren an. Entscheidend für die Spanbeschaffenheit sind neben der Legierung vor allem die Art der Bearbeitung (Drehen, Fräsen usw.) und die Geometrie des zu bearbeitenden Bauteils.

Neben diese Haupteinflussgrößen spielen Verunreinigungen mit Kühlschmierstoffen, anderer Werkstoffe und Fremdkörper einen wesentlichen Einfluss auf die Recycelfähigkeit der anfallenden Magnesiumspäne. Für eine wirtschaftliche Verwertung ist es zwingend notwendig sortenreine und möglichst wenig verunreinigte Magnesiumspäne vorliegen zu haben.

Die auf dem Markt befindlichen Späne liegen nicht in homogener Form vor, Es handelt sich vielmehr um verschiedene Spanformen, unterschiedliche Korngrößen und Verunreinigungen durch eingesetzte Kühlschmierstoffe

Die vorliegende Spänesammlung der Firma Magrec deckt einen wesentlichen Teil der vorkommenden Magnesiumspäne ab und steht für über 90 % der in 2014 angefallenen Magnesiumtonnage. Es ist geplant, auch nach Abschluss des Verbundprojektes, die Sammlung fortzuführen.

Teile dieser Spänesorten sind auch dem CUTEC Institut sowie dem Institut für Metallurgie der TU Clausthal zur Verfügung gestellt worden.

Die erste Untersuchung ist rein oberflächlich und zeigt die verschiedenen Späne bei jeweils gleichen Lichtbedingungen, so dass Farben auch wirklichkeitsgetreu wiedergegeben werden. Abbildung 8 zeigt einen ersten Überblick wobei schon deutlich die Vielfalt der zu untersuchenden Späne zu erkennen ist.



Abbildung 8: Verschiedene Späne unter gleichen Bedingungen fotografiert (Seitenlänge Karos: 5mm).

Abbildung 9 zeigt die ersten Proben die von der Firma Magrec zusammengestellt werden konnten. Die Proben sind stark unterschiedlich sowohl was die Farbe als auch die Größe der einzelnen Späne angeht. Zudem zeigen sie unterschiedliche Anteile an Kühlschmierstoffen, die in weiteren Versuchen quantifiziert werden konnten.







Abbildung 9: Unterschiedlichste Magnesiumproben, zur Verfügung gestellt von Magrec. Die Darstellung ist größengleich und farbgetreu, so dass gut erkennbar ist wie unterschiedlich die Späne sind. (Bezeichnung A-H in Lesrichtung)

Abbildung 10 zeigt Proben der Firma MSE, die zunächst bei Antragstellung als Partner dabei waren später jedoch ausgestiegen sind. In dieser Firma werden alle in Brikettform ankommenden Späne vermischt und in 4 Kategorien aufgesiebt. Oben links in Abbildung 10 ist ein einfaches aufgebrochenes Brikett aus der Anlieferung bei MSE dargestellt, rechts daneben der bei Antragstellung noch nicht verwertbare Feinstanteil nach Siebung. In der unteren Reihe sind von links nach rechts der Grob-, Mittel-, und Feinanteil nach Siebung gezeigt. Die Bilder wurden wie zuvor unter gleichen Lichtbedingungen gemacht und sind natürlich mit gleichem Maßstab dargestellt.







Abbildung 10: Proben der Firma MSE.

Die Proben wurden auch mittels Laserscanningmikroskop betrachtet. Exemplarisch zeigen Abbildung 11 und Abbildung 12 die Unterschiede, die sich mit bloßem Auge nicht mehr erkennen lassen. Die Spanform und –oberfläche haben einen klaren Einfluss auf die spätere Verarbeitbarkeit. So ist von der Oberfläche schließlich auch das Benetzungsverhalten abhängig.

So sind in beiden Bildern Riefen zu erkennen, die durch die spanende Bearbeitung verursacht werden. Während sich die Magrec C-Probe (Abbildung 11) als sehr silbrig darstellt sind auf den MSE-Spänen (Abbildung 12) Anlauffarben zu erkennen, die häufig ein Zeichen hoher Temperaturen bei Bearbeitung sind.











Abbildung 11: Laserscanningmikroskopie an Magrec C Magnesiumspänen.



Abbildung 12: Laserscanningmikroskopie an groben MSE Magnesiumspänen.

Die obengenannten Proben liegen nur als Muster in kleinen Mengen vor, für die Versuche mit dem Späneverdichter werden größere Mengen benötigt.





Zum Einfahren der Presse und für spätere Versuche wurden Späne von Magrec (Abbildung 13 linke bzw. rechte Probe und Abbildung 14), MSE (wie Abbildung 10 oben links) und Georg Fischer/Rauch (Abbildung 13 mittlere Probe) in mehreren 200 Liter-Fässern zur Verfügung gestellt.



Abbildung 13: Mg-Späne aus Fässern. Von links nach rechts zur Verfügung gestellt von Magrec (2. Fass), Georg Fischer/Rauch und Magrec (1. Fass).



Abbildung 14: Magnesium-Späne zum Einfahren der Presse von der Firma Magrec zur Verfügung gestellt. In den roten Bestandteilen zeigen sich Lackstückchen, die unter die Späne gemischt sind.





Zusätzlich wurden ebenfalls magnesiumhaltige Proben aus der Bauteilbearbeitung ohne nähere Beschreibung untersucht. Abbildung 15 zeigt wie sich diese Materialien optisch darstellen. Zur Verfügung gestellt wurden diese Proben von der Firma Magrec. Probe 1 (links im Bild) ist ein grobes dunkles Schüttgut, wobei sich die einzelnen groben Partikel (Agglomerate) ohne größeren Aufwand zerkleinern lassen. Probe 2 (rechts im Bild) ist ein feines silberfarbenes Pulver aus vielen einzelnen Partikeln.



Abbildung 15: Magnesiumhaltige Strahlmittel aus der Bauteilbearbeitung (MAGREC)

Die Zusammensetzungen wurden mittels RFA gemessen (CUTEC, Hand-RFA von Bruker), die Gehalte an den Spänen haftenden Kühlschmierstoffe mittels verschiedener Methoden (u.a. Vakuumdestillation) bestimmt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen und Bildern dargestellt.







#### 100 **Anteil des Elements in Messung** 90 80 70 [Masse-%] 60 Zn 50 Mn 40 Si 30 A 20 Mg 10 0 NAGRECA NAGRECB NAGRECC NAGRECE NAGRECE NAGRECE NAGRECH 100 Anteil des Elements in Messung 90 80 70 [Masse-%] 60 Cu Fe 50 Mn 40 Si 30 Al 20 Mg 10 0 MSE **MSE MSE** fein **MSE MSE** grob mittel Feinst vorher

Abbildung 16: RFA-Elementbestimmung an Mg-Späneproben verschiedener Lieferanten (CUTEC Institut)

In Abbildung 16 sind die Messungen, die am CUTEC Institut vorgenommen wurden, dargestellt. Bei den identifizierten Legierungen handelt es sich um AJ62-Späne bei den Proben der Fa. MSE, um AZ91-Späne bei den Proben der Fa. Magrec (B, D, E, H sowie Fässer), sowie um AM50/60-Späne bei den Proben der Fa. Magrec (C und F) sowie den Spänen der Fa. Rauch und um AS31-Späne bei den Magrec-Proben A und G.



Die Schüttdichte der in der CUTEC vorhandenen Späne wurde mittels Stampfvolumeter gemessen. Abbildung 17 zeigt die Ergebnisse der Messungen (die verwendeten Späne sind deutlicher in Abbildung 10 und Abbildung 9 zu sehen, hier von oben links nach unten rechts A-H).



Abbildung 17: Schüttdichten verschiedener Magnesiumproben (Stampfvolumeter, CUTEC Institut).

In der Firma Magrec wurden ebenfalls Schüttdichteuntersuchungen durchgeführt und dies in Abhängigkeit der ermittelten Legierung gesetzt. Abbildung 18 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die Schüttdichte wurde mittels Messreihen über das Volumen und das Gewicht ermittelt. Für die Ergebnisdarstellung wurden die errechneten Mittelwerte weiterverwendet.





Abbildung 18: Schüttdichte verschiedener Mg-Späne (mit Verunreinigungen) [Magrec]

Zur besser Übersicht wurden die Ergebnisse in 4 Gruppen (siehe Abbildung 19), d.h. trockene Späne, ölige AZ91-Späne, ölige AS31-Späne und emulsionshaltige Späne aufgeteilt.



Abbildung 19: Schüttdichte diverser Magnesiumspäne

Da die Späne vor der Ermittlung der Schüttdichte nicht aufbereitet wurden (keine Zentrifugation oder sonstige Abtrennung von Verunreinigungen), weisen die trockenen Mg-Späne erwartungsgemäß die geringsten Dichtewerte auf.





Die ölhaltigen AZ91-Späne fallen seit Jahren an und werden ausschließlich zentrifugiert angeboten. Bei den öligen AS31-Spänen war nach Analyse der vorliegenden Späne festzustellen, dass die hohen Dichteunterschiede darauf zurückzuführen waren, dass einige Magnesium-bearbeiter keine mechanische Abscheidung (Zentrifuge) einsetzten, bevor die AS-Späne zur Entsorgung gelangen. Bei den emulsionshaltigen Spänen ist die hohe Spreizung der Schüttdichte darauf zurückzuführen, dass die Späne schon älter, stark oxidiert und die Emulsionen bereits teilweise verdunstet waren.

In Tabelle 1 sind noch einmal alle Proben mit den ermittelten Eigenschaften dargestellt soweit sie erfasst wurden.

Û																
Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ] (CUTE	0,210	0,161	0,073	0,108	0,123	0,143	0,106	0,414				0,673	0,733	0,653	0,487	0,311
Mg-Gehalt [%-RFA]	94,13	89,33	94,77	91,03	88,83	92,23	90,07	86,17				54,43	57,27	70,33	69,87	62,37
Legierung	AS31	AZ91	AM50	AZ91	AZ91	9M60	AS31	AZ91	AZ91	16ZA	AM50	AJ62	AJ62	AJ62	AJ62	Z9[A
Bild	Abbildung 9	Abbildung 13 Abbildung 14	Abbildung 13	Abbildung 13	Abbildung 10											
Probenbez.	A	в	в	D	ш	ш	IJ	т	Fass mit Lack	neues Fass	Rauch/GF	Fass	Feinst	Grob	Mittel	Fein
Zu Verfügung gestellt von	Magrec	Magrec	Rauch	mse	mse	mse	mse	mse								

Tabelle 1: Gesammelte Eigenschaften von Magnesiumspäneproben.







## 4 Verarbeitung

Nach der Charakterisierung wurden ausgewählte Spänesorten weiterverarbeitet. Dies betrifft zum einen eine Reinigung mit anschließender Klassierung und Verarbeitung aber auch die direkte Verarbeitung im Späneverdichter. Zunächst jedoch müssen die Späne entsprechend den gesetzlichen Vorgaben auch transportiert werden.

## 4.1 Transport

Da nachweislich von den Magnesiumspänen Gefahren ausgehen, gelten bestimmte Regeln im Umgang mit Magnesiumspänen, die bei der Lagerung, dem Transport und der Verwertung/Entsorgung der Späne einzuhalten sind. Wenngleich die Magnesiumspäne in den gleichen Abfallschlüssel wie Aluminiumspäne eingestuft werden, so gelten diese jedoch als Gefahrgut (UN 1869; Stoffnummer, wie auf Transport anzugeben) und unterliegen daher Vorschriften wie gelagert und wie transportiert werden muss.

Um den Fertigungsplanern Richtwerte geben zu können, wurde die Messgröße Fasseinheit (FE) definiert. Neben gefahrgutrechtlich zugelassenen Abfallsonderbehälter (ASB) kommen beim Handling von Magnesiumspänen überwiegend UN-zugelassene 200 l-Stahldeckelfässer zum Einsatz. Für den Fertigungsplaner ist es daher sehr wichtig zu wissen, wie viel Kilogramm Späne pro 200 l-Fass verpackt werden können bzw. wie viel Fässer für 1000 kg Späne eingeplant werden müssen. In den folgenden zwei Darstellungen (Abbildung 20 und Abbildung 21) sind die Schüttgewichte der vier Spänegruppen dargestellt.



#### Abbildung 20: Schüttung div. Mg-Späne pro Fasseinheit

Die Dichtemessungen zeigten, dass bei trockenen Spänen im Mittel nur ca. 18 kg pro Fass verladen werden können, was ungefähr dem Eigengewicht des Stahlfasses entspricht. Bei den kühlschmierstoffbehafteten AZ91-Magnesiumspänen, sowohl bei den ölhaltigen als auch emulsionshaltigen konnten Nettofüllgewichte von ca. 50 kg festgestellt werden. Es ist ferner davon auszugehen, dass auch bei den ölhaltigen AS31 Späne sich der Mittelwert von 77 kg/Fass auf 50 kg/Fass langfristig einstellt.



In der Abbildung 21 ist eine andere Darstellungsform gewählt worden. Diese zeigt dem Produktionsplaner wie viel 200 I–Stahldeckelfässer für die Lagerung/Transport von 1000 kg einer der vier Spänegruppen eingeplant werden müssen.



Abbildung 21: Anzahl Fasseinheiten pro 1000 kg Mg-Späne

## 4.2 Reinigung

Eine Reinigung der Späne kann, muss jedoch nicht vor dem Brikettieren (folgende Abschnitte) erfolgt sein. Hier werden die verwendeten Methoden kurz aufgeführt. Zuvor sollte zur Beurteilung des Reinigungsergebnisses eine Bestimmung der Anteile an Ölen bzw. Emulsionen vorgenommen werden. Diese Untersuchungen werden im Bericht des IMET näher ausgeführt.

Im CUTEC Institut wurden einige einfache Reinigungsversuche unternommen. Abbildung 22 zeigt exemplarisch wie sich die Dichte der Späne nach kalter Pressung verändert durch verschiedene Reinigungsmittel. Es wurde mit der angegebenen Flüssigkeit gewaschen und anschließend getrocknet vor dem Pressen. Es zeigt sich, dass das Kühlschmiermittel hier auch als Verdichtungshilfe fungiert. Die gereinigten Späne lassen sich weniger gut verdichten.



Abbildung 22: Zylinderrohdichte bei verschiedenen Pressdrücken nach unterschiedlicher Spanbehandlung (CUTEC)

## 4.3 Brikettierung – kalt

In der vorliegenden Projektbeschreibung war es unter anderem Aufgabe der Firma Magrec eine Übersicht vorhandener Magnesiumbriketts aufzustellen und deren Eigenschaften aufzuzeigen. Während sich die Firma Magrec eher mit der praktischen Seite der Brikettierung befasst hat (vgl. Abbildung 31), so wurden am CUTEC Institut ein paar grundlegendere Untersuchungen durchgeführt (vgl. Abbildung 23). Zunächst werden die grundlegenden Untersuchungen gezeigt um anschließend auf die technische Praxis überzugehen.







IUTEC



Abbildung 23: Brikettierung klassierter Späne.

### 4.3.1 Brikettierung im Technikum

Im CUTEC Institut ist eine Zylinderpresse vorhanden, mit der es möglich ist mit vielen einstellbaren Parametern zylindrische Proben wie in Abbildung 23 zu pressen. Es gibt Werkzeuge mit den Durchmessern d = 20 mm und d = 40 mm. In den nachfolgenden Versuchen wurden 20 mm Briketts gepresst. Da die Magnesiumspäne häufig sehr voluminös sind wurde die Pressbuchse so voll wie möglich mit Material gestopft um am Ende verwertbare Briketts zu erlangen. Der erste Test, ob sich die Späne verdichten lassen, war erfolgreich, so dass in folgenden Versuchsreihen der Einfluss des Pressdrucks und der Reinigung sowie der Legierung untersucht wurden.

### 4.3.1.1 Parameter: Pressdruck

Die Oberfläche der hergestellten Presslinge in Zylinderform ist dabei an den Seiten (Zylindermantel) sehr glatt und an den Stirnflächen abhängig von der Spänesorte und im Besonderen von der aufgebrachten Presskraft. Abbildung 24 zeigt den Einfluss unterschiedlicher Kräfte auf die gleiche Spänesorte. Es ist besonders in den unteren beiden Bildern deutlich u erkennen, dass mehr Kraft auch eine glattere Oberfläche bedeutet.







Abbildung 24: Gepresste Mg-Späne, zur Verfügung gestellt von der Firma Rauch. Links mit 30% Presskraft, rechts mit 40% Presskraft (Oben Stirnseite, unten doppelt überhöhte 3D-Ansicht der gleichen Fläche) hergestellte zylindrische Presslinge.

Die Unterschiede in der Presskraft zeigen sich natürlich nicht nur optisch sondern lassen sich auch über die erhöhte Dichte nachweisen. Abbildung 25 zeigt das Ergebnis der geometrischen Dichtebestimmung. In grün sind die wie in Abbildung 24 gezeigten Zylinder dargestellt. Auch für andere Spänesorten (in rot: spiralige Späne von Magrec; in blau: MSE Späne aus Fass) ist die erhöhte Verdichtung mit zunehmendem Pressdruck zu erkennen. Mit Ausnahme der Messung von 35 % Presskraft bei den spiraligen Magrec Spänen (rot), wo der erzielte Presszylinder nach der Entlastung aufgeplatzt ist.







Abbildung 25: Zylinderrohdichte nach Rößner-Presse (geometrisch bestimmt).

Die erzielbare Dichte der MSE-Späne-Zylinder liegt deutlich über der anderer Spänesorten. Dies liegt in der Legierung begründet. Die MSE Späne haben, einen im Vergleich zu den anderen Spänesorten, deutlich höheren Aluminium Gehalt, so dass die resultierende Dichte natürlich auch höher sein muss. In Tabelle 2 sind diese Werte noch einmal dargestellt als Verdichtungsgrad, d.h. wieviel Prozent der theoretischen "Legierungsdichte" wurde erreicht.

Zulieferer/Herkunft der Späne	Magr	ec	Rai	uch	MSE		
identifizierte Legierung	AZ9:	1	AM	150	AJ62		
theoretische Dichte der Legierung [g/cm³]	1,81	L	1,	77	1,80		
	Dichte [g/cm³]	Prozent der theo. Dichte	Dichte [g/cm³]	Prozent der theo. Dichte	Dichte [g/cm³]	Prozent der theo. Dichte	
Dichte bei 30 % Presskraft	1,623	89,7	1,625	91,8	1,766	98,1	
Dichte bei 35 % Presskraft	1,526	84,3	1,695	95,8	1,802	100,1	
Dichte bei 40 % Presskraft	1,688	93,3	1,721	97,2	1,824	101,3	

Tabelle 2: Vergleich der erreichten Dichte mit der theoretischen Dichte der jeweiligen Legierungen.

Die Werte der "Prozent theoretischer Dichte" für MSE-Späne erscheinen so hoch und wenig verwertbar, da die MSE Späne mit größerem Anteil an Aluminiumlegierungen versetzt sind und nur die "Hauptlegierung" AJ62 ist.



## 4.3.1.2 Parameter: Pressdruck, Korngröße und Vorbehandlung

## 4.3.1.2.1 Dichte

Eine weitere Untersuchung sollte klären, ob die Korngrößenverteilung der Späne einen Einfluss auf die Verdichtbarkeit und damit häufig auch die Festigkeit der Briketts hat. Zudem fand eine Vorbehandlung der Späne statt vor der der Klassierung. Abbildung 26 zeigt das einfachste Beispiel: Späne der Firma MSE wie sie aus dem Fass kommen (rot) sowie klassierte Späne aus dem Fass (Abbildung 26 a) gegenüber Spänen, die bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank getrocknet wurden (Abbildung 26 b).



Abbildung 26: a) Dichte unbehandelten MSE-Materials und b) Dichte behandelten MSE-Materials nach Korngröße und Pressdruck

Deutlich ist in beiden Graphen zu erkennen, dass sich die Fraktion 0,5-1 mm am höchsten verdichten lässt. Der Einfluss der Trocknung ist nur für die kleinste untersuchte Spanfraktion von 0,125-0,25 mm nachweisbar. Die getrockneten Späne lassen sich etwas schlechter verdichten.

Die gleiche Untersuchung bzw. Darstellung für Späne von Magrec (in Abbildung 25 die roten Balken) ergibt ein etwas anderes Bild (Abbildung 27) und zeigt schön den Einfluss der Spänesorte.



Abbildung 27: a) Dichte unbehandelten Magrec-Materials und b) Dichte behandelten Magrec-Materials nach Korngröße und Pressdruck

In Abbildung 27 lässt sich kaum an der Dichte unterscheiden, welche Fraktion an Spänen verpresst wurde, nur, dass mit steigender Presskraft die Dichte steigt. Im Vergleich zum unbehandelten Material, wo alle Messwerte dicht beisammen liegen (Abbildung 27 a)), streuen die Werte bei dem getrockneten Material deutlich (Abbildung 27 b)).

## 4.3.1.2.2 Festigkeit

Die zuvor auf Dichte vermessenen Briketts wurden in einer Druckfestigkeitsprüfung eingesetzt um den Einfluss von Presskraft (und damit der Dichte) und der Zusammensetzung der Späne auf das Ergebnis zu untersuchen.

Abbildung 28 zeigt das Ergebnis dieser Untersuchungen für die Späne von MSE, Abbildung 29 für die Späne von Magrec. Allgemein lässt sich sagen, dass die Streuung bei den Magrec-Spänen geringer ist als bei den Spänen von MSE, jedoch lässt sich kaum ein eindeutiger Trend nach Fraktionen erkennen.



Abbildung 28: a) Druckfestigkeit unbehandelten MSE-Materials und b) Druckfestigkeit behandelten MSE-Materials nach Korngröße und Pressdruck


Abbildung 29: a) Druckfestigkeit unbehandelten Magrec-Materials und b) Druckfestigkeit behandelten Magrec-Materials nach Korngröße und Pressdruck

Während bei den Spänen der Firma MSE bei der Dichte noch eindeutige Unterschiede nach Fraktionen zu erkennen waren (vgl. Abbildung 26), so verliert sich dieser Effekt bei der Betrachtung der Festigkeit. Insgesamt lässt sich hier kein Effekt der Trocknung auf das mechanische Materialverhalten feststellen.

Bei den Spänen der Firma Magrec (Abbildung 29) ist die Streuung der Festigkeit weniger ausgeprägt als bei den Spänen von MSE, jedoch lässt sich ebenfalls kein Effekt der Spanfraktionen eindeutig zuordnen.

Bringt man die Zylinderhöhe (in Form des Schlankheitsgrades als Quotient aus Zylinderhöhe und – durchmesser), die bei der Prüfung durch Druckfestigkeit einen Einfluss hat mit ein, so ergibt sich Abbildung 30 für beide Materialien.



Abbildung 30: Druckfestigkeit über Schlankheitsgrad (Höhe/Durchmesser) der geprüften Materialien: MSE-Späne a) unbehandelt und b) behandelt; Magrec-Späne c) unbehandelt und d) behandelt.

Es zeigt sich, dass für die MSE-Späne (Abbildung 30 a) und b)) eine große Streuung der Festigkeitswerte besteht. Die Tendenz sagt aber aus, dass je flacher die geprüften Probenzylinder sind, desto höher ist die gemessene Druckfestigkeit. Gleiches, nur mit deutlicherer Tendenz durch weniger Streuung der Messwerte, zeigt sich auch für die Proben aus Magrec-Spänen (Abbildung 30 c) und d)). Zudem kann man extrapolieren, dass die Magrec-Späne deutlich höhere Festigkeiten bei gleicher Zylinderhöhe aufweisen werden als die MSE-Späne.

Dass nicht alle Fraktionen immer in den Messungen vertreten sind liegt daran, dass zum Teil nicht genügend Probenmaterial dieser Fraktion erhalten werden konnte durch die Siebung, so dass keine Pressversuche durchgeführt werden konnten.

### 4.3.1.2.3 Fazit Brikettierung klassierter gereinigter Späne

Insgesamt konnten Vorbehandlung und der Aufteilung der Späne in Fraktionen nicht die erwarteten Verbesserungen von Eigenschaften wie höhere Dichte oder Festigkeit erzielen. Dieses Ergebnis erleichtert die Verarbeitung, da auf die Schritte der (trocknenden) Reinigung sowie der Klassierung verzichtet werden kann.

# 4.3.1.2.4 Fazit kalter Brikettierung

Die Brikettierung ohne Zugabe von Wärme für Schmelz- oder Sintervorgänge ist möglich und wird bereits von der Industrie (siehe auch Brikettierung in der Industrie ab Seite 39) erfolgreich durchgeführt. Es können hohe Verdichtungsgrade erreicht werden.



### 4.3.2 Brikettierung in der Industrie

Abbildung 31 zeigt die gängigsten Abmessungen, die bei der Herstellung von Briketts eingesetzt werden.



Abbildung 31: Beispiel verschiedener Magnesiumbriketts

Links beginnend, handelt es sich um einen Mg-Brikett (d = 40 mm) der für Versuchszwecke im Technikum hergestellt worden ist. Die Brikettabmessungen oval (60 x 40 mm) und rund (d = 75 mm) kommen bei kleineren Spänemengen oder verketteten Anlagen direkt hinter der Bearbeitungsmaschine zum Einsatz. Die Brikettabmessungen (d > 100 mm) werden bei großen Brikettiervolumen eingesetzt , um diese wirtschaftlich verarbeiten zu können. Brikettabmessungen mit Durchmessern > 140 werden nicht bzw. nur sehr selten eingesetzt, da einerseits das zu brikettierende Spänevolumen fehlt, als auch die notwendigen spezifischen Erstarrungsdrücke aufgebracht werden können.

In der folgenden Abbildung 32 sind die Dichtewerte verschiedener Magnesiumbriketts dargestellt, die während der Projektdauer untersucht werden konnten. Mit Ausnahme der Briketts MgAl, die bei Laborpressungen erzeugt worden sind, handelt es sich bei den anderen Briketts ausschließlich um Presslinge, die aus laufenden Fertigungen entnommen wurden und somit einen guten Überblick der erzielbaren Brikettdichten darstellen.



Abbildung 32: Dichtewerte verschiedener Magnesiumbriketts

Da die Magnesiumlegierung und die Qualität der Späne die erzielbaren Dichtewerte der Magnesiumbriketts wesentlich beeinflussen, wurden für die Betrachtung drei Brikettgruppen gegenübergestellt (Abbildung 33).



Abbildung 33: Dichte diverser Magnesiumbriketts (nach Legierung und Kühlschmierstoff)

Diese drei untersuchten Gruppen repräsentieren momentan über 90 % der auf dem Markt verfügbaren Magnesiumbriketts.

In Gruppe 1 sind die Briketts zusammengefasst, die aus emulsionshaltigen Magnesium-spänen mit verschiedenen Abmessungen hergestellt worden sind. Es wurden hierbei Mittelwerte von 1,46 g/cm<sup>3</sup> erzielt, was ca. 80 % der theoretisch erzielbaren Dichte entspricht. Schmelzversuche haben gezeigt,





dass diese Briketts beim Einschmelzen besonders behandelt werden müssen, damit eine wirtschaftliche Ausbeute erzielt werden kann.

Wie seitens der Umschmelzwerke festgestellt wurde ist die Ausbringung bei diesen Brikettqualitäten niedriger als bei ölhaltigen Magnesiumbriketts der gleichen Legierung. Dies ist einerseits auf den höheren Abbrand als auch auf die teilweise schon vorhandene Oxidation der Ausgangsspäne zurückzuführen.

Die nachfolgende Abbildung 34 zeigt Briketts der Gruppe 1, die aus unterschiedlich stark oxidierten und emulsionshaltigen Metallspänen der Legierung AZ91 hergestellt wurden.



Abbildung 34: Beispiel verschiedener Briketts aus emulsionshaltigen AZ91-Spänen

Das Brikett ganz links wurde aus Spänen hergestellt, die gewöhnlich nur noch mittels Verbrennung/Deponierung entsorgt werden konnten.

Durch die optimierte Brikettierung ohne zusätzliche Binder, ist es möglich diese Spänebriketts schmelztechnisch zu verwerten Die Metallausbeute liegt abhängig des eingesetzten Schmelzverfahrens bei 50 - 65%.

Bei Briketts, die aus emulsionshaltigen Magnesiumspänen, direkt und zeitnah hinter der mechanischen Bearbeitung, hergestellt werden, kann die Oxidation nachweislich reduziert werden.

Die nachfolgende Abbildung 35 zeigt zwei Briketts. Das Rechte (dunkle / schwarze Oberfläche) wurde aus zwischengelagerten und teilweise oxidierten Magnesiumspänen hergestellt, während das linke Brikett (helle, glänzende Oberfläche) aus emulsionsbehafteten Magnesiums direkt nach der Bearbeitung hergestellt wurde.









Abbildung 35: Einfluss der Verweildauer emulsionsbehafteter Mg-Späne vor dem Brikettieren

Die Gruppe 2 der ölhaltigen Magnesiumbriketts zeigen Mittelwerte von 1,54 g/cm<sup>3</sup> was 86 % der theoretisch erzielbaren Dichte entspricht. Diese Briketts können problemlos Umgeschmolzen werden. In Abbildung 36 sind Briketts der Legierung AZ91 dargestellt, wie diese bei der Firma Magrec Rohstoff Recycling GmbH seit Jahren erfolgreich hergestellt werden. Um Verwechslungen mit anderen Herstellern zu vermeiden, ist jedes Brikett mit einer Beschriftung versehen (MCI = Magnesium Cylinder Ingot). Aus den so hergestellten Briketts können beim Einsatz geeigneter Schmelztechnik Metallausbeuten von über 90 % erreicht werden.









Abbildung 36: Beispiel verschiedener Briketts aus ölhaltigen AZ91-Spänen (Hersteller Magrec GmbH)

Bei den AS-Legierungen wurden nur die ölhaltigen Briketts untersucht, da bisher keine AS31-Späne zur Verfügung standen, die mit emulsionshaltigen Kühlschmierstoffen benetzt waren.

Der Mittelwert der Briketts der Gruppe3 weisen Dichtewerte von 1,53 g/cm<sup>3</sup> aus. Dies entspricht 86 % der theoretischen Dichte der AS31 Druckgusslegierungen. Die hohe Bandbreite der ermittelten Dichtwerte ist hierbei darauf zurückzuführen, dass bei einigen Herstellern vor dem Brikettieren die Späne mittels Zentrifuge entölt werden und bei einigen diese Entölung nicht stattfindet. Nachfolgende Abbildung 37 zeigt Mg-Briketts, die aus öligen AS31-Spänen hergestellt worden sind.











Abbildung 37: Beispiel verschiedener Briketts aus öligen AS31-Spänen

# 4.4 Brikettierung – heiß / Späneverdichter

Für die Arbeit mit dem Späneverdichter ist die Kenntnis der zu verarbeitenden Legierungen wichtig um die maximale bzw. ideale Arbeitstemperatur zu ermitteln. Dies verhindert, dass das die Maschine beschädigt wird und sollte den Verschleiß minimieren.

Für reine Mg-Al-Zn-Legierungen ließen sich diese Daten - als Liquiduslinien mittels FactSage (27) gezeichnet - finden. Abbildung 38 zeigt dieses Diagramm, wobei sich die in diesem Projekt behandelten Legierungen wie AZ91 unten rechts in dem Diagramm nahe dem Magnesium finden lassen. Dies liefert erste Anhaltspunkte zur Einstellung des Späneverdichters. Da in diesem Projekt Magnesiumspäne aus der Verarbeitung genutzt werden ist die Reinheit bzw. Zusammensetzung der Legierungen nicht immer so eindeutig gewährleistet.



Abbildung 38: Ternäres Diagramm mit Liquiduslinien im System Mg-Al-Zn.

# 4.4.1.1.1 Magnesium-Späneverdichter

Der Späneverdichter wurde, nachdem er bei der fertigenden Firma Rauch unter Anteilnahme der Projektpartner getestet wurde, im CUTEC Institut aufgestellt. Abbildung 39 zeigt den Späneverdichter am Aufstellungsort im Technikum.







Abbildung 39: Späneverdichter am Aufstellungsort im Technikum des CUTEC-Institutes. Von dem Vorratsbehälter (rechts) werden die Späne über eine beheizbare Förderschnecke (mittig, silber) in den Späneverdichter eingebracht. Hier werden sie bei Temperaturen bis zu 550°C mittels hydraulischer Kolbenpresse zu langen Strängen verpresst. Links im Bild ist die Steuereinheit zu erkennen, die in der Nähe der Hydraulikeinheit installiert ist. Der Schutzzaun umschließt den heißen Bereich der Anlage für die Sicherheit der Mitarbeiter.

In Abbildung 40 ist der Späneverdichter aus einer anderen Perspektive gezeigt. Die Funktionsweise erklärt sich wie folgt (auch Anhand der Nummern in Abbildung 40):

Der Späneverdichter besteht aus einem beheizbaren Werkzeug in welches vorgewärmte Späne mittels Zellradschleuse (Nr. 5) eingebracht werden. Der Vorverdichter (Nr. 8) schiebt die dosierte Spänemenge in das "Haupt"-Werkzeug und verschließt es (es ergibt sich eine zylindrische Form). Anschließend verdichtet der Hauptkolben (Nr. 9) die Späne und drückt sie durch eine heiße Düse (Nr. 10) mit einem Durchmesser von 4,5 cm. Beide Kolben ziehen sich wieder in die Ausgangsposition zurück (zunächst der Hauptkolben, dann der Vorverdichter) und es können neue Späne dosiert werden. Bei dem erneuten Pressvorgang werden die neu dosierten Späne an die zuvor verdichteten im Strang gepresst. Das Werkzeug ist am Ende offen und der Strang wird nach und nach herausgepresst.











Abbildung 40: Baugruppen des Späneverdichters

Der Späneverdichter wurde vor Ort mit entsprechenden Feuerlöschern und einer Rauchgasabsaugung versehen, da die Restöle und –KSS an den Proben sowie ein Presshilfsmittel für eine deutliche Rauchentwicklung sorgten. Die entstehenden Rauchgase wurden untersucht um ihr Gefährdungspotential einschätzen zu können.

# 4.4.1.1.2 Aktivkohle-Probe von Gas aus Magnesiumspäne-Verdichter

Am Ausgang des Magnesiumspäne-Verdichters wurde während des Betriebes ein Teilstrom des austretenden Gases (weißer Rauch) auf ein Aktivkohle-Röhrchen, Typ G von Dräger, gezogen. Neben den Magnesiumspänen wurde als Verdichtungsmittel Piston Powder FG (Art.-Nr. 630031) eingesetzt. Die Anlage wurde bei 460 °C betrieben.





Tabelle 3: Kennwerte der Rauchgasbeprobung

Datum der Beprobung	27.02.2014
Uhrzeit (Dauer)	13:27 – 14:54 Uhr (87 min)
Gezogenes Volumen	68,9 NormL
Art der Berpobung	Aktivkohle Typ G (Teilstrom)
Datum der Extraktion	27.02.2014
Extraktionsmittel	Schwefelkohlenstoff
Datum der Messung	27.02.2014
Art der Messung	Gaschromatograph/Massenspektrometer

Bei den identifizierten Komponenten handelt es sich hauptsächlich um Alkane (gesättigte) und Alkene (ungesättigte) Kohlenwasserstoffketten. Des Weiteren finden sich Sauerstoffverbindungen wie Alkohole und Ketone (siehe Tabelle 4 und Abbildung 41).

Tabelle 4: GC-identifizierte Komponenten im Maschinenrauchgas.

Art der Verbindungen	Relativer Anteil
Alkane	48,8 %
(Hauptkomponente: Heptan)	(14,0 %)
Alkene	9,1 %
Alkohole	7,8 %
Ketone / Aldehyde	27,3 %
Essigsäurepropylester (Propylacetat)	1,0 %
Sonstige Verbindungen	5,4 %

Die genauere Zusammensetzung lässt sich aus dem GC-Chromatogramm (Abbildung 41) entnehmen.





Chromatogram 14022703 D:\2014 Projekte\intern\Hovemas\14022703\_A-Kohle\_Dittmar\_1A\_27.02.2014\_4.qgd

Abbildung 41: Chromatogramm Maschinenrauchgas

Die Absaugungsanlage funktioniert gut und transportiert die Rauchgase mit entsprechend großer Luftzahl (zur sicheren Verdünnung) aus der Halle.

### 4.4.1.1.3 Verdichtung durch Späneverdichter

Die ersten Versuche mit dem Späneverdichter sollten für die sichere Handhabung sorgen. Es wurde ein Spänematerial bei unterschiedlichen Temperaturen verdichtet. Die erhaltenen Stränge wurden sorgfältig nach der Behandlungstemperatur getrennt auf die erreichte Dichte der Strangstückchen untersucht.

Abbildung 42 zeigt das Ergebnis für Späne der Firma MSE. Die Messungen weisen eine stärkere Schwankung auf, wie mit den Fehlerbalken angezeigt. Trotz allem lässt sich für diese Spänesorte eine "ideale" Verarbeitungstemperatur um 430 °C erkennen, die Verdichtung ist hier am höchsten, es gibt nur wenig eingeschlossene Luft bzw. Kanäle innerhalb der Probe im Gegensatz zu den Proben bei 360 °C.





Abbildung 42: MSE-Späne in Späneverdichter (gleiche Mengen, unterschiedliche Temperaturen)

Der zweite einstellbare Parameter bei diesem Späneverdichter ist die Menge an aufgegebenen Spänen. Diese Menge ist am ehesten ein Volumen welches sich aus unterschiedlichen häufigen Umdrehungen der Zellradschleuse ergibt und natürlich von der Art der Späne abhängig ist.

In Abbildung 43 ist ein solcher Versuch dargestellt mit zwei verschiedenen Mengen an Spänen (1/2und 1/1-fache Menge). Abbildung 44 zeigt wie sich die Spänestränge optisch darstellen.



Abbildung 43: Magrec-Späne in Späneverdichter. Temperatur und Aufgabemenge variiert.





Abbildung 44: Magrec-Späne bei unterschiedlichen Temperaturen und zwei Zellradumdrehungen.

Es sind in Abbildung 43 und Abbildung 44 zweierlei Dinge zu erkennen. Die Temperatur hat –wie zu erwarten - nicht auf jede Spänesorte bzw. Legierung den gleichen Einfluss. Die Dichte bleibt hier relativ konstant, was im großen Maßstab zu der Empfehlung einer "niedrigen" Verdichtungstemperatur führen würde um Energiekosten so gering wie möglich zu halten. Rein optisch scheint die Temperatur von 430 °C zu besonders gut verdichteten Mg-Strängen zu führen (vgl. Abbildung 44). Des Weiteren zeigt sich in diesem Fall kein Einfluss der eingebrachten Spänemenge auf das Verdichtungsergebnis.

Vergleicht man die Spänedichten für die Späne der Firma Magrec aus Abbildung 46 (heiß-verdichtet) mit den erzielten Dichten für die kalte Brikettierung (Abbildung 27) so zeigt sich, dass schon ohne den hohen Energieeinsatz durch heißes Brikettieren im Späneverdichter hohe Dichten erreicht werden konnten.

Es wurden jedoch weitere Versuche gemacht, die nicht mit einer Dichtemessung zu erfassen waren: Bei großen eingebrachten Spänemengen (z.B. vierfache Zellradschleusfüllung statt nur zweifach) ist es vorgekommen, dass die Vorverdichterkammer übervoll war und sich eine Zellradkammer nicht vollständig entleeren konnte. Dies führte zu verschiedenen Problemen an der Maschine, so dass in späteren Versuchen die Zellradschleusumdrehungen auf maximal "2" begrenzt wurden.

Es ergab sich ein weiteres Problem, bauartbedingt, durch zu große Spänemengen in der Presskammer der Maschine: Im Betrieb werden die neu eingebrachten Späne an den vorhandenen Strang angepresst indem sie in die heiße Zone/Düse des Späneverdichters eintreten. Wird viel Volumen von hinten an den Strang gepresst, so bewegt er sich zügiger durch die heiße Zone und gibt dem Material weniger Zeit durchzuwärmen und zusammenzusintern. Das Material tritt kaum verändert in Form von Spänen vorn aus der Maschine aus. Da die Vorschubgeschwindigkeit des Hauptkolbens nicht angepasst werden kann wurde auch wegen der vorgenannten Gründe die eingeförderte Spänemenge gering gehalten um ein gutes Durchwärmen und Sintern zu gewährleisten. In Abbildung 45 sind zwei Späne Sorten zu erkennen, bei denen die größtmögliche Menge an Spänen an den vorhandenen Strang angepresst wurde.





IUTEC



Abbildung 45: Bei 460 °C mit hohem Zugabevolumen stranggepresste MSE-Späne (links) bzw. Späne, die von Fa. Rauch zur Verfügung gestellt wurden (rechts).

Die Stränge aus MSE-Material (links, Abbildung 45) halten gerade noch zusammen, die Späne der Firma Rauch platzen auf und zeigen im Inneren unveränderte Späne (rechts, Abbildung 45).

Das Einbringen von Spänen in die Presskammer des Späneverdichters ist natürlich auch stark abhängig von der Erscheinungsform der Späne. Die MSE-Späne erwiesen sich als gut rieselfähig mit kurzen Spänen. Eine andere Sorte Späne stellte sich als kleine Spiralen dar, die aus der drehenden Bearbeitung eines Werkstücks kamen. Diese Späne lassen sich aufgrund ihres federnden Verhaltens schwieriger in den Späneverdichter einbringen. Hierfür wurde ein Shredder zur zusätzlichen Zerkleinerung angeschafft.

Abbildung 46 und Abbildung 47 zeigen noch einmal drei verschiedene Spänesorten bei gleichem eingebrachten Volumen (2 Zellradumdrehungen) und unterschiedlichen Verdichtungstemperaturen. Zum Vergleich ist in Abbildung 46 noch die zuvor ermittelte Schüttdichte der Ausgangsspäne einer Sorte dargestellt. Es zeigt sich, dass das Volumen auf ein Drittel verringert werden konnte.









Abbildung 46: Vergleich der Dichte verschiedener Spänesorten nach Behandlung im Späneverdichter bei unterschiedlichen Temperaturen.



Abbildung 47: Proben aus MSE-Spänen (links) bzw. Rauch-Spänen (rechts) bei zwei Zellradumdrehungen bei 360 °C.

Je nach Temperatur und Material gestaltete es sich schwierig einen nahezu endlosen Strang zu pressen. Dieser würde allerdings zu einer spanenden Nachbearbeitung nötig sein, damit die entsprechende Fräse nicht dauernd mit zu kurzen Endstücken aufgehalten wird.

Es wurden Stränge des heißgepressten Magnesiums an den Projektpartner SKW übergeben, der damit Zerspanungsversuche durchführen wollte um gleichmäßige Granalien zu erhalten für ein rieselfähiges Granulat. Zudem wurden heißgepresste Stränge aus Magnesiumlegierungen an das IMET für Umschmelzversuche weitergeleitet.





# 5 Verwendung der Magnesium Späne

# 5.1 Umschmelzen

Im IMET wurden Versuche zum Umschmelzen gemacht. Dies geschah sowohl für Presslinge aus dem Späneverdichter also auch mit losen Spänen. Die Ergebnisse hierzu werden in dem entsprechenden Bericht des IMET beschrieben.

# 5.2 Gießerei

In Zusammenarbeit mit dem Vorhabenspartner Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG wurden Spänemischungen zur Entschwefelung von Gusseisen im 100 kg Maßstab entwickelt (Ergebnisse siehe Abschnitt Gießerei, unten). Der Einsatz von Spänepresslingen (erstellt von dem CUTEC Institut) aus 100 % Magnesiumlegierungsspänen führte zu einer heftigen und nicht beherrschbaren Reaktion beim Übergießen mit der Eisenschmelze. Des Weiteren sind die hohen Al-Gehalte im Gusseisen unerwünscht. Durch Anwendung einer Mischung aus 83 % FeSi, 12 % CaO und 5 % Späne konnte die Reaktion kontrolliert und eine Entschwefelung erreicht werden.

Für die Verwendbarkeit der erhaltenen Magnesiumbriketts oder gereinigten Magnesiumspäne wurden entsprechende Produkte an den Projektpartner Fritz Winter Eisengießerei übergeben. Für Gusseisen bzw. in den Vorgaben der Firma gibt es bestimmte Anforderungsprofile an einzusetzende Materialien

### 5.2.1 Vorüberlegungen und Vorgaben

Die bedeutendsten Gusseisensorten sind:

- GJL: Gusseisen mit Lamellengraphit, einfachste Gusseisensorte
- GJS: Gusseisen mit Kugelgraphit (Sphaeroguss)
- GJV: Gusseisen mit Vermiculargraphit (Wurmgraphit), von den Eigenschaften

zwischen den beiden anderen Sorten einzuordnen

Gießereien benötigen für die Entschwefelung von Kupolofeneisen und für die GJV- und GJS-Herstellung Magnesium. Bei dem Entschwefelungsprozess wird der Schwefelgehalt von 0,1 % auf 0,01 % abgebunden. Dieses entschwefelte Eisen dient als Basisschmelze für die GJV- und GJS-Herstellung.

Bei der GJV-, bzw. GJS-Herstellung wird die Viskosität der Eisenschmelze soweit verändert, dass der Kohlenstoff von der lamellaren Form in vermiculare Form, bzw. kugelige Form überführt wird. Das GJS zeichnet sich durch eine hohe Duktilität, sowie durch eine hohe Zugfestigkeit aus. GJV vereinigt die Eigenschaften von GJL und GJS und hat eine gute Wärmeleitfähigkeit, bei einer guten Zugfestigkeit und Duktilität.

Die Werkstoffsorte GJV findet Anwendung im Motorenbau und bei rotationsbeanspruchten Bauteilen.





 Tabelle 5: Unterschiede der verschiedenen Gusseisensorten nach (28)

Vorteile GJV gegenüber GJL	Vorteile GJV gegenüber GJS				
<ul> <li>höhere Festigkeit</li> </ul>	höhere Wärmeleitfähigkeit				
höhere Duktilität	<ul> <li>geringerer Ausdehnungskoeffizient</li> </ul>				
• geringere Wanddickenabhängigkeit der	<ul> <li>niedrigerer E-Modul</li> </ul>				
Eigenschaften	<ul> <li>geringere Verzugsneigung</li> </ul>				
<ul> <li>höhere Oxidationsbeständigkeit</li> </ul>	<ul> <li>besseres D\u00e4mpfungsverm\u00f6gen</li> </ul>				
• geringere Neigung zum Wachsen im	bessere gießtechnologische				
Warmbetrieb	Verarheitharkeit				

GJV zählt dabei zu den neueren und aufwendig herzustellenden Werkstoffen und ermöglicht die Herstellung höchstwertiger Bauteile.

### 5.2.2 Versuche und Ergebnisse

In Rahmen des Vorhabens wurden zusammen mit den Projektpartnern und der Fritz Winter Eisengießerei GmbH & Co. KG Spänemischungen zur Entschwefelung von Gusseisen entwickelt, die dann im 100 kg Maßstab im Technikum von Fritz Winter getestet wurden. Beim ersten Versuch kamen Spänepresslinge (erstellt von der CUTEC GmbH) aus 100 % Magnesiumlegierungsspänen zum Einsatz und führten zu einer heftigen und nicht beherrschbaren Reaktion beim Übergießen mit der Eisenschmelze. Im zweiten Versuche kam eine Mischung aus 83 % FeSi, 12 % CaO und 5 % Mghaltiger Späne zu Anwendung. Damit konnte die Reaktion kontrolliert und die gewünschte Entschwefelung erreicht werden.

Nachfolgend wird der Aufbau und die Durchführung der beiden Versuche im Technikumsmaßstab detailliert beschrieben:

# 5.2.2.1 Versuch 1: Entschwefelung mit Hilfe von warmverpressten Magnesiumspänen am 19.12.2013 Untersuchungsgrund

Bei diesem Versuch sollte eine Graugussschmelze mit Hilfe von warmverpressten Magnesiumspänen entschwefelt werden. Grund hierfür ist die Herstellung von einer GJV – Basisschmelze mit niedrigem Schwefelgehalt. Die warmverpressten Magnesiumspäne hatten folgende chemische Zusammensetzung (siehe dazu Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der warmverpressten Magnesiumspäne\*

%Mg	%Al	%Si	%Mn	%Fe	%Ti	%V	%Cr	%Ni	%Zn
70	25	3,3	0,43	0,25	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07	< 0,07

\*Chemische Elemente wurde mittels Hand RFA der Fa. Bruker bestimmt

### 5.2.2.1.1 Versuchsablauf

Für diesen Versuch stand ein MF–Induktionstiegelofen zur Verfügung in dem 230 kg flüssiges Eisen hergestellt wurden (siehe dazu Abbildung 48). Zur Bestimmung von der Graphitausbildung und mechanischen Kennwerte wurde ein Probestab gegossen.





Abbildung 48: a) MF Induktionstiegelofen; b) Ofenbühne; c) Behandlungspfanne

Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurde ein Analysenplättchen gegossen. Die GJL–Schmelze hatte folgende chemische Zusammensetzung (Tabelle 7):

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der unbehandelten GJL-Schmelze

%C	%Si	%Mn	%V	%S	%Cr	%Mg	%AI	%Ni	%Ti	%Zn
3,53	1,64	0,605	0,0077	0,093	0,221	<0,001	0,0029	0,049	0,0052	0,0018

Anschließend wurden 0,088 kg von den warmverpressten Magnesiumspäne in die Tasche einer Behandlungspfanne gegeben. Die Abdeckung der Magnesiumpellets erfolgte mit Gussspänen und einer Stahlronde (siehe dazu Abbildung 49).



Abbildung 49: a) Tasche in der Behandlungspfanne; b) Magesiumpellet in der Tasche; c) Abdeckung des Magnesiumpellets in der Tasche

Die flüssige Schmelze (T = 1515 °C) wurde in die Behandlungspfanne gegossen. Nachdem die 230 kg Eisen in der Behandlungspfanne gefüllt wurden, startete eine sehr heftige Reaktion mit dem Magnesium. Nach weiteren 5 Sekunden war die Reaktion so heftig dass das Magnesiumpellet aus der Schmelze herausgeschleudert wurde. Im Anschluss wurden erneut ein Probestab und ein Analyseplättchen gegossen.

Das herausgeschleuderte Magnesiumpellet wurde zurückgewogen und hatte ein Gewicht von 0,058 kg. Nachfolgende Tabelle 8 gibt die Zusammensetzung der GJL-Schmelze nach der Reaktion wieder:

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung der behandelten GJL-Schmelze nach der Reaktion

%C	%Si	%Mn	%V	%S	%Cr	%Mg	%AI	%Ni	%Ti	%Zn
3,49	1,65	0,593	0,0077	0,093	0,219	0,0014	0,0044	0,048	0,0052	0,0016





Abbildung 50 stellt das herausgeschleuderte Magnesiumbrikett im Vergleich zu vor der Behandlung dar.



Abbildung 50: Magnesiumpellet vor (rechts) und nach der Behandlung.

### 5.2.2.1.2 Beurteilung des Entschwefelungsversuchs

Anhand der Zugfestigkeit und Härte sowie der Schliffbeurteilung wurde der Entschwefelungsversuch beurteilt. Die mechanischen Kennwerte sind der Tabelle 9 zu entnehmen.

Probe	Zugfestigkeit (N/mm²)	Streckgrenze Rp <sub>02</sub> (N/mm <sup>2</sup> )	Dehnung A (%)	Härte HB (5/750) Kern
Vor der Behandlung	246,0	244,2	0,2	215 - 219
Nach der Behandlung	248,8	-	-	224 - 229

Tabelle 9: Mechanische Kennwerte

#### Die metallographische Beurteilung ergab folgende Kennwerte (Tabelle 10):

Tabelle 10: Metallographische Beurteilung

Probe	Graphitausbildung	Grundgefüge
Vor der Behandlung	A 3–7 mit 10 % D+E	100 % Perlit
Nach der Behandlung	A 3–7 mit 10 % D+E	100 % Perlit

Die Schliffbilder vor und nach der Behandlung sind in Abbildung 51 bis Abbildung 52 dargestellt:











Abbildung 51: Graphitausbildung a) vor und b) nach der Behandlung. (V = 100x)



Abbildung 52: Grundgefüge a) vor und b) nach der Behandlung. (V = 200x)

# 5.2.2.1.3 Zusammenfassung

Die Zugabemenge von den Magnesiumspellets betrug 0,038 % (0,088 kg). Beim Kontakt mit der flüssigen Schmelze wurden 0,025 % (0,058 kg) heraus geschleudert. Verantwortlich hierfür ist der hohe Dampfdruck von zwölf Bar, der bei einer Eisentemperatur von 1515 °C entsteht. Die restlichen 0,013 % (0,030 kg) sind bei der heftigen Reaktion verdampft. Anhand der Schliffbilder (Abbildung 51 und Abbildung 52) ist ersichtlich, dass die metallographische Struktur des Eisens nicht verändert wurde. Bei einer wirksamen Magnesiumbehandlung wäre die lamellare Graphitform in eine vermiculare bzw. spärolithische Graphitform überführt worden. Diese Ergebnisse werden in Tabelle 10 dargestellt. Des Weiteren sind in Tabelle 9 die mechanischen Kennwerte aufgeführt. Hierbei ist ersichtlich, dass sich die Zugfestigkeit nicht verändert hat. Normalerweise wären die Zugfestigkeit und die Dehnung nach der Magnesiumbehandlung angestiegen. Eine Entschwefelung konnte bei diesem Versuch nicht erreicht werden. Die Magnesiumpellets sind so für das Überschüttverfahren nicht geeignet.





### 5.2.2.2 Versuch 2: Entschwefelung mit Hilfe von FeSiMgCaO Pulver am 02.03.2015

#### 5.2.2.1 Untersuchungsgrund

Bei diesem Versuch sollte eine Graugussschmelze mit Hilfe von FeSiMg–Pulver entschwefelt werden. Ein Zusatz von CaO sollte die Entschwefelungswirkung erhöhen. Grund hierfür ist die Herstellung von einer GJV – Basisschmelze mit einem niedrigen Schwefelgehalt. Der Zusatz von CaO soll einen Teil von dem Magnesium ersetzen, und somit die Reaktion der Behandlung abschwächen. Vorherige Versuche haben gezeigt, dass das FeSiMg Gemisch zu frühzeitig reagiert, damit eine Entschwefelungswirkung erzielt wird. Aus diesem Grunde wurde das FeSiMgCaO-Pulver in einen Kringel Kupferfittinge (Abbildung 54 c)) gefüllt um den Start der Reaktion zu verzögern. Die Kupferfittinge erhielten zusätzlich 3 mm Bohrungen (Abbildung 53 d)), die zur Entlüftung dienen sollten. Die Kupferfittinge hatten die Werkstoffnummer: Cu–DHP–CW024 A mit mindestens 99,9 % Cu.

Die Späne (AM50-Legierung) wurden zermahlen und anschließend mit CaO und FeSi vermischt. Es wurde folgende Mischung hergestellt:

- 5 % Magnesium
- 12 % CaO
- 83 % FeSi

Die genaue Analyse der FeSiMg-Presslinge ist Tabelle 11 zu entnehmen:







Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung von den FeSiMg Presslingen

	iv. Indernati koral.	SON von Al	NDERANA oteilung SC-0	ALYSE QM/WE	P	RegNr.: 007/2015		
Eingangsdatur 12.01.2015	n:	Auf	traggeber: J. B Abteilung: SC	TelNr.: Fax-Nr.:				
		Pr	obenbezeichr	nung:				
	Mater	al zur Ents	chwefelung mi	t 5 % Mg	, Fa	CUTEC		
	Gru	ind bzw. A	Art(Prüfmerkn	nal) der /	Ana	lyse		
			chem. Analys	e				
			Analysenergel	onis				
	FW-Analyse Probe 1		FW-Analyse Probe 2			Angaben aus Anschreiben Fa. CUTEC		
Si-Gehalt (%)	6	2,4	61	61,1				
Fe-Gehalt (%)	1	31	1/	2				
$\rightarrow$ CaO-Gehalt (%)	13.03	,	12.9	-		12		
Al-Gehalt (%)	0	.53	0,5	2		0,6		
Mn-Gehalt (%)	0	,08	0,	1				
Mg-Gehalt (%)		3,5	4,2	6		5		
Ti-Gehalt (%)	0	,03	0,0	4				
C-Gehalt (%)	0	,16	0,1	8				
S-Gehalt (%)	0,	013	0,0	32				
unlösl. Bestandteile(%)	1	,46	2,0	8				
Rückstellmuster vorh	anden		Ja	Nein X				
Datum: 23.01.15		Name/Unt	terschrift: Ch. El	msheuser		TelNr.: 341		

### 5.2.2.2.2 Versuchsablauf

Für diesen Versuch stand ein MF – Induktionstiegelofen zur Verfügung in dem 96 kg flüssiges Eisen hergestellt wurden. Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung wurden zwei Analysenplättchen gegossen. Die GJL – Basis Schmelze hatte folgende chemische Zusammensetzung (Tabelle 12):







%C	%Si	%Mn	%V	%S	%Cr	%Mg	%Al	%Ni	%Ti	%Zn
3,95	1,62	0,545	0,0123	0,125	0,155	<0,001	0,008	0,111	0,0005	0,001
3,98	1,57	0,548	0,0124	0,123	0,153	<0,001	0,009	0,120	0,0038	0,0011

Es wurden sechs Kupferkringel in die Tasche der Behandlungspfanne gelegt. Die gefüllten Kupferkringel hatten folgende Gewichte (Tabelle 13):

Tabelle 13: Gewichte der Kupferkringel

Nr.	Gesamtgewicht (kg)	Gewicht Entschwefelungsmittel (kg)
1	0,587	0,256
2	0,593	0,262
3	0,608	0,277
4	0,576	0,245
5	0,579	0,248
6	0,585	0,254
1-6	3,528	1,542

Abbildung 53 zeigt das Entschwefelungsmittel, das in das Kupferfitting, welches mit einer Entlüftungsbohrung versehen wurde, eingefüllt wurde.







IUTEC



Abbildung 53: a) Entschwefelungsmittel und Kupferfitting; b) Kupferfitting; c) Kupferfitting mit Entschwefelungsmittel gefüllt; d) Kupferfitting mit zusätzlichen Entlüftungsbohrungen

Vor der Behandlung wurde die Tasche mit 4,0 kg Stahlronden abgedeckt, damit eine Verzögerung der Reaktion erzeugt wurde. Anschließend wurde die flüssige Schmelze (T = 1550 °C) wurde in die Behandlungspfanne gegossen. Nachdem die 96 kg Eisen in die Behandlungspfanne gefüllt wurden, startete die Reaktion moderat mit dem Magnesium. Im Anschluss wurden zwei Analysenplättchen gegossen. Abbildung 54 zeigt die Versuchsdurchführung.









Abbildung 54: a) Sechs gefüllte Kupferkringel in der Behandlungspfanne; b) Die Tasche der Behandlungspfanne wird mit Stahlronden abgedeckt; c) Das flüssige Eisen wird in die Pfanne eingefüllt; d) Die Behandlung ist abgeschlossen.

### Tabelle 14 zeigt die Analyse der gegossenen Analyseplättchen.

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung der behandelten GJL Schmelze nach der Reaktion

%C	%Si	%Mn	%V	%S	%Cr	%Mg	%Al	%Ni	%Ti	%Zn
3,82	2,20	0,500	0,0116	0,077	0,146	0,006	0,010	0,108	0,0118	0,0011
3,83	2,21	0,501	0,0112	0,084	0,147	0,006	0,010	0,110	0,0115	0,0010

### 5.2.2.3 Zusammenfassung

Bei diesem Versuch konnte eine Entschwefelungswirkung nachgewiesen werden. Der Schwefelgehalt konnte von 0,124 % auf 0,08 % reduziert werden, der Magnesiumgehalt wurde auf 0,006 % erhöht. Hieraus ergab sich eine Ausbringung von 37,81 % (mit CaO gerechnet), wird das CaO unberücksichtigt steigt die Ausbringung auf 70,68 %.

Das Verhältnis von Mg zu CaO betrug 1: 2,95, dieses Verhältnis wurde stöchiometrisch berechnet. 1 kg Magnesium bindet 1,279 kg Schwefel, 1 kg CaO bindet 0,434 kg Schwefel.

Der Aluminium – Gehalt wurde bei der Behandlung um 0,001 % erhöht.







# 5.3 Stahlwerk

### 5.3.1 Verwendung des Feinanteils

Es wurden Überlegungen angestellt, was mit dem Feinanteil, der immer bei Zerkleinerung und Transport entsteht, geschehen soll. Um genügend Probenmaterial zur Verfügung zu haben wurde ein künstlicher Feinanteil durch Mahlung erzeugt. Gleichzeitig konnte der Einfluss der Mahlung auf die Kornform dargestellt werden.

Als Feinanteil wurde hier alles kleiner 500 µm definiert.

### 5.3.1.1 Mahlung von hochmagnesiumhaltigen Spänen in der Exenterschwingmühle

Magnesium, besonders in einer feinen staubförmigen Form, ist als gefährlich bekannt. Die Mahlung mit der Exzenterschwingmühle sorgt für einen hohen Anteil an diesem gefährlichen Feinanteil. Neben der Bereitstellung des Feinanteils für Versuche zur Entschwefelungswirkung bzw. Verwendbarkeit in einem Fülldraht, konnte gleichzeitig in sicherer Umgebung die Gefährlichkeit getestet werden.

### 5.3.1.1.1 Probenmaterial:

- A Magrec
- B Rauch

### 5.3.1.1.2 Vorgehen:

- Bestimmung der Elementgehalte vor (beide Proben) und nach der Mahlung mittels RFA.
- Mahlung jeweils 15 min bei 1450 U/min im Satelliten der Exenterschwingmühle. Manuelle Entnahme der Probe (Mahlgut abkühlen lassen, Satellit von Hauptmühle abschrauben, öffnen, Kugeln entnehmen, Mahlgut entnehmen). Sieblinien für dieses Mahlgut wurden erstellt.
- Massenmahlung mit dem Ziel mindestens 500 ml Feinanteil (< 500 μm) zu erhalten. Mahlung im Satellit, automatische Entleerung (Auslaufventil auf, Mahlgut in Auffangbehälter fließen lassen), Siebung auf < 500 μm, Überkorn zusammen mit ungemahlener Probe in Satelliten füllen, erneute Mahlung bis genug Probenmaterial.

# 5.3.1.1.3 Ergebnisse/Beobachtungen

Die Elementgehalte wurde mittels Hand-RFA der Fa. Bruker bestimmt. Es zeigten sich für alle Proben Magnesiumgehalte von mehr als 90 %. Alle Proben zeigen die Messung eines Haufwerks aus Spänen, wie auch in Abbildung 58 dargestellt. Bei den Proben B1.3 und B1.4 wurde abweichend hiervon je ein großer einzelner Span gemessen. Abbildung 55 zeigt die Elementverteilung einmal graphisch aufgetragen. In größeren Anteilen kommen neben Magnesium (Achtung: y-Achse zeigt nur Ausschnitt ab 86 % Mg) noch Aluminium und Zink (nur deutlich in B Rauch-Späne) vor. Tabelle 15 führt die Elementegehalte etwas detaillierter auf, so dass auch Mangan, Silicium oder Eisen erkennbar werden. Der Wert für Silicium ist stark fehlerbehaftet und könnte auch das Material des Probenhalters (Glasschale) darstellen, der eventuell mitgemessen wurde. In dem Eisengehalt spiegelt sich die Behandlung in der Exenterschwingmühle (Abrieb von Mahlkörpern aus Eisen) wieder, da nach dem Mahlen ein 10facher Gehalt an Eisen gegenüber dem Ausgangsmaterial ermittelt werden konnte.





Tabelle 15: Elementgehalte der Mg-Späne vor und nach Mahlbehandlung (A Magrec Lackspäne, B Rauch-Späne) gemessen mittels Hand-RFA der Fa. Bruker

Name Probe	Elementgehalt in Prozent					
	Mg	Al	Si	Mn	Fe	Zn
B1.1 Rauch ungemahlen	93,0	5,07	0,0229	0,0329	0,0019	1,32
B1.2 Rauch ungemahlen	92,4	5,63	0,0212	0,0323	0,0019	1,21
B1.3 Rauch ungemahlen	95,7	3,23	0	0,0355	0,0015	0,0626
B1.4 Rauch ungemahlen	96,2	2,87	0	0,0327	0,0018	0,0521
A1.1 Magrec Lack ungemahlen	92,9	5,97	0	0,0636	0	0,0073
A1.2 Magrec Lack ungemahlen	94,0	5,46	0	0,0474	0	0,0065
A1.3 Magrec Lack ungemahlen	94,1	5,33	0	0,0453	0,0016	0,0052
A1.4 Magrec Lack ungemahlen	93,7	5,56	0	0,044	0,0022	0,0067
B2.1 Rauch gemahlen	91,5	6,31	0,0177	0,0355	0,0145	1,29
B2.2 Rauch gemahlen	92,2	5,63	0,0284	0,0337	0,014	1,23





UTFC



Abbildung 55: Graphische Darstellung der Elementgehalte in den verwendeten Magnesiumspänen. Werte entsprechend Tabelle 15.

Material A Magrec ist deutlich spröder als Material B Rauch. Der Feinanteil nach der Mahlung ist bei A sehr viel höher als bei B, bzw. die "Hauptkorngröße" liegt bei A bei kleineren Korngrößen als bei B. Abbildung 56 zeigt die prozentuale Verteilung der Kornklassen, Abbildung 57 die zugehörige Summenkurve. Alle Materialien wurden mittels Siebturm (8 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, Boden) automatisch gesiebt und ausgewogen. Der Feinanteil (< 500  $\mu$ m) der Proben A2 und B2 wurde getrennt verpackt und später noch einmal nachgesiebt (0,5 mm, 0,250 mm; 0,125 mm; 0,063 mm) und in die Kurven eingerechnet.





Abbildung 56: Verteilung der Korngrößen: Sieblinien verschiedener Mg-Späne-Sorten. A1, B1 und MSE unbearbeitet; A2 und B2 in Exenterschwingmühle für 15 min bei 1450 U/min gemahlen.



Abbildung 57: Summenverteilung der zuvor beschriebenen Kornverteilungen.

Während Material A gleichmäßige flache Plättchen nach Mahlung zeigt (Ausgangsmaterial: spiralförmige Späne), so zeigt Material B (Ausgangsmaterial längliche Streifen und deren Abschnitte)





in gleichen Anteilen plättchenförmige und nadelige Späne nach Mahlung. Abbildung 58 zeigt das Material vor der Mahlung.



Abbildung 58: Mg-Späne vor der Mahlung. Oben (a)) Späne der Fa. Magrec, unten (b)) Späne der Fa. Rauch.

Unter dem Laserscanningmikroskop lässt sich erkennen, dass auch die kleinsten Teilchen immer noch ausgefranste, scharfe Kanten aufweisen. Abbildung 59 zeigt dies für Material A (Magrec), Abbildung 60: Gemahlene Späne der Fa. Rauch (Material B) unter dem Laserscanningmikroskop. Dargestellt ist eine Kombination aus tiefenscharfem Farbbild und Laserscanningaufnahme (exakte Bestimmung der Höhenwerte). Aufgenommen wurde die Siebfraktion < 63  $\mu$ m mit dem 50-fach Objektiv. Ebene/Glatte Flächen (wie unten Mitte) stellen den Untergrund dar.Abbildung 60 für Material B.









Abbildung 59: Gemahlene Späne der Fa. Magrec (Material A) unter dem Laserscanningmikroskop









Abbildung 60: Gemahlene Späne der Fa. Rauch (Material B) unter dem Laserscanningmikroskop. Dargestellt ist eine Kombination aus tiefenscharfem Farbbild und Laserscanningaufnahme (exakte Bestimmung der Höhenwerte). Aufgenommen wurde die Siebfraktion < 63 µm mit dem 50-fach Objektiv. Ebene/Glatte Flächen (wie unten Mitte) stellen den Untergrund dar.

### 5.3.1.1.4 Problematische Entwicklung von feinstem Metallstaub

Wird die Mühle automatisch entleert (die Mahlkörper bewegen sich/mahlen weiterhin während das Material aus dem Satelliten fließt) kann es zu einem Durchbrennen kommen. Die Metallkugeln erzeugen durch Kollision hohe Temperaturen/Funken, die zur Entzündung des feinen Metallstaubes führen. Der Ausschluss von Luftsauerstoff ist bauartbedingt nicht möglich, so dass stets Sauerstoff zur Verbrennung zur Verfügung steht. Dies ist beim Ablassen aus der Mühle geschehen. Kurz vor Ende des Ablassvorgangs zündete das Restmetallstaub-Luft-Gemisch innerhalb des Satelliten durch. Durch den Ablass erfolgte ein Druckstoß (deutlich außerhalb des geschlossenen schallisolierten Mühlenraumes zu hören), der auch entzündetes Material herausschleuderte, jedoch nicht mehr in der Lage war das bereits ausgeschleuste Material zu entzünden. Abbildung 61 zeigt den Satelliten an der Exenterschwingmühle nach der Explosion. Ausgetreten ist durch den Druck der Explosion eine brennende Wolke aus Mg-Staub-Luft-Gemisch, die schnell verlöschte und den "Mg-Ruß" an der Mühle hinterließ.









Abbildung 61: Nach der Metallstaub-Verpuffung: Abwischbarer grauer Niederschlag an der blau lackierten Oberfläche des Satelliten.

Nach Öffnung des Satellitenbehälters war deutlich im Inneren der helle Staub des Mg-Oxids zu erkennen. Abbildung 62 zeigt eine Mahlkugel, die von hellem Staub überzogen ist. Nur an den Stellen, an denen es zu Kontakt mit anderen Kugeln (in den verbleibenden Momenten vor der Abschaltung der Mühle) ist die silbrige Oberfläche des eigentlichen Mahlkörpers zu erkennen.









Abbildung 62: Mahlkugel nach Metallstaubentzündung im Mahlraum. Mahlkörper ist mit heller oxidischer Staubschicht überzogen, während nur letzte Kontaktstellen mit anderen Mahlkörpern frei von Staub sind.

### 5.3.1.2 Test des Feinmaterials als Entschweflungsmittel in Stahlindustrie

Durch die Firma SKW wurden gemeinsam mit dem Unterauftragnehmer SIMET Tests durchgeführt bzw. in Auftrag gegeben, die sich mit der Verwendbarkeit des Feinanteils beschäftigten. Hier ging es zum einen um die Rieselfähigkeit um eine Förderung zu gewährleisten und zum anderen um das geeignete Abbrennverhalten des Magnesiums.

Die Tests ergaben, dass grundsätzlich die Feinanteile zur Nutzung in Fülldrähten zur Entschwefelung genutzt werden können. Um das Abbrennverhalten zu optimieren müssten noch weitere Stoffe wie z.B. Kalk hinzugefügt werden. Im Gegensatz zu der Gießerei sind die Anforderungen an die Zusammensetzung der Späne, besonders deren Aluminiumgehalt, bei der Verwendung im Stahlwerk deutlich geringer.

In kommerziellen Entschwefelungsmitteln ist bereits Kalk enthalten, so dass die Zugabe zu dem Magnesium-Span-Entschwefelungsmittel keine Mehrkosten für den Hersteller bedeuten würde. Aus den Versuchen mit der Gießerei (siehe Abschnitt 5.2 Gießerei ab Seite 54) wurde bereits mit der Rezepturentwicklung für Entschwefelungsmittel erfolgreich gearbeitet. Die hier verwendeten Daten wurden ebenfalls für die nachfolgenden ökologischen und ökonomischen Betrachtungen berücksichtigt.




## 6 Analyse der Ressourcen und Energieeffizienz

Zur Analyse der Ressourcen und Energieeffizienz der entwickelten Verfahren ist es notwendig die Basisprozesse zu kennen, in diesem Fall die Primärmagnesiumherstellung. Mit Kenntnis dieser Prozesse können die zusätzlichen Aufwendungen zur Aufbereitung der Sekundärmaterialien mit den ökologisch wegfallenden Aufwendungen der Primärherstellung verglichen werden. Beim Einsatz von Magnesiumspänen sind beispielsweise die Reinheit der des Metalls, welches häufig als Legierung vorliegt, zu berücksichtigen. Auch eventuell an den Spänen anhaftende Kühlschmierstoffe können zusätzliche Reinigungsschritte erfordern. Bei der Verwendung von Primärmagnesium entfallen diese zusätzlichen Aufwendungen, allerdings ist die Primärherstellung aus den Rohstoffen bereits äußerst energieintensiv. Laut Stihl, einem bedeutenden Magnesiumdruckgießer der ebenfalls über eine hohe Recyclingquote verfügt, liegt der Primärenergieeinsatz zur Herstellung von Magnesium bei ca. 13 kWh pro kg Magnesium; beim Wiedereinschmelzen hingegen nur bei 1 kWh/kg<sub>Mg</sub> (29).

#### 6.1 Herstellung von Primärmagnesium

Für die Herstellung von Primärmagnesium sind derzeit nur zwei Verfahren von Bedeutung. Diese sind zum einen die thermische Herstellung mittels Pidgeon-Prozess und zum anderen die Herstellung mittels Schmelzflusselektrolyse.

Beiden Prozessen kommt je nach Zeitalter unterschiedliche Bedeutung zu: Bis in die 1980er war die Elektrolyse das vorherrschende Verfahren zur Magnesiumgewinnung (1989: 75 %). Die steigenden Produktionskapazitäten in China seit den 1990er Jahren hat das Verhältnis gedreht und Magnesium wird überwiegend durch den Pidgeon-Prozess gewonnen. (30)



US Geological Survey

Abbildung 63: Mg-Weltjahresproduktion und Ländern (30)





#### 6.1.1 Magnesiumgewinnung im Pidgeon-Prozess. (31)

Dieser thermische Prozess ist mit einem Marktanteil von über 80 % mittlerweile der bedeutendste. Als Rohstoffquelle für die Produktion dient dabei Magnesiumcarbonat, wie beispielsweise aus Dolomit. Für die Gewinnung wird der Dolomit gebrannt, dann mit einer äquivalenten Menge an Ferrosilicium (Fe<sub>2</sub>Si) vermischt und in einen Chrom-Nickel-Reaktor eingebracht. Nach dem Entfernen der darin enthaltenen Luft wird das Gemisch auf 1160 °C erhitzt, wobei sich das Magnesiumoxid mit dem Silicium zu Siliciumdioxid und Magnesium, das Calciumoxid mit dem Siliciumdioxid zu Calciummetasilicat reagiert. Das bei dieser Temperatur gasförmige Magnesium kann an einem wassergekühlten Kopfstutzen außerhalb der Sinterzone kondensiert werden. Vorteile dieses batchweise betriebenen Prozesses sind, dass im Vorfeld keine Abtrennung des Calciums erfolgen muss sowie die erreichbaren Produktqualitäten.

Chemie des Pidgeonprozesses:

- 1. Brennen des Dolomits:
- $(Mg|Ca)(CO_3)_2 \rightarrow MgO + CaO + 2 CO_2 \uparrow$
- 2. Reduktion von MgO, Verschlackung von CaO:
- 2 MgO + CaO + Fe<sub>2</sub>Si → 2 Mg  $\uparrow$  + CaSiO<sub>3</sub> + 2 Fe

Als vereinfachtes Blockfliessbild stellen sich die Verfahrensschritte wie folgt dar (Abbildung 64):



Abbildung 64: Ablauf der Mg-Herstellung nach dem Pidgeon-Prozess (nach (30))

## 6.1.2 Magnesiumgewinnung durch Schmelzflusselektrolyse in der Downszelle (31)

Als Rohstoff wird bei diesem Verfahren vorwiegend Magnesiumchlorid eingesetzt. Dieses kann beispielsweise großtechnisch direkt aus Meerwasser gewonnen werden, eine Herstellung aus Magnesiumoxid durch Umsetzen mit Kohlenstoff und Chlor ist aber ebenfalls möglich. Für die Herstellung aus Magnesiumoxid wird z.B. Dolomit zunächst gebrannt, wobei ein Gemisch aus Calciumoxid und Magnesiumoxid entsteht. Durch Zusatz von Magnesiumchlorid-Lösung scheidet sich das Magnesium infolge des geringeren Löslichkeitsproduktes zuerst als Hydroxid ab, während das Calcium als Calciumchlorid in Lösung verbleibt. Das Magnesiumhydroxid wird dann abfiltriert und abermals gebrannt, wodurch Magnesia (Magnesiumoxid, MgO) entsteht. Da zur Elektrolyse wasserfreies Magnesiumchlorid benötigt wird (und sich Magnesiumchlorid-Lösung durch einfaches Eindampfen nur unter Zersetzung entwässern lässt), wird das Magnesiumoxid unter Zusatz von Koks im Chlorstrom in dieses übergeführt.

# 1. Brennen des Dolomits:

 $(\mathsf{Mg}|\mathsf{Ca})(\mathsf{CO}_3)_2 \rightarrow \mathsf{MgO} + \mathsf{CaO} + 2 \ \mathsf{CO}_2 \ \uparrow$ 

## 2. Separieren des Magnesiums als Magnesiumhydroxid:

 $\mathsf{CaO} + \mathsf{MgO} + \mathsf{MgCl}_2 + 2 \ \mathsf{H_2O} \rightarrow \mathsf{Ca_2}^+ + 2 \ \mathsf{Cl} - + 2 \ \mathsf{Mg(OH)}_2 \downarrow \downarrow$ 



### 3. Brennen des Magnesiumhydroxids zu Magnesia:

#### $Mg(OH)_2 + 77,8 \text{ kJ/mol} \rightarrow MgO + H_2O \uparrow$

4. Reduzierende Chlorierung der Magnesia zu wasserfreiem Magnesiumchlorid:

 $MgO + C + Cl_2 \uparrow MgCl_2 + CO\uparrow + 150,2 \text{ kJ/mol}$ 

Das wasserfreie Magnesiumchlorid wird dann bei 800 °C und einer Zersetzungsspannung von 5 bis 7 V in einer Downs-Zelle zu Magnesium elektrolysiert, wobei es flüssig obenauf schwimmt. Da Mg bei dieser Temperatur sofort wieder zu Oxid und Nitrid verbrennen würde, muss unter einer Argon-Atmosphäre gearbeitet werden.

Als vereinfachte Blockfließbild stellen sich die Verfahrensschritte, auf Basis des Einsatzes von Magnesiumchlorid aus der Meerwasserentsalzung, wie folgt dar (Abbildung 65):



Abbildung 65: Ablauf der Mg-Herstellung durch Elektrolyse (nach (30))

#### 6.2 Bewertung Ressourceneffizienz der Primärherstellung

Die Primärherstellung kann mit dem LCA-Programm Umberto, sowie der Prozessdatenbank ecoinvent 3.1, nachgebildet werden. Für die detaillierte Betrachtung ist es notwendig, auch die





Vorketten der Magnesiumgewinnung, beziehungsweise die Aufwendungen zur Herstellung oder zum Abbau der Einsatzstoffe, zu berücksichtigen.

Wird der Pidgeonprozess, unter Berücksichtigung der Herstellung der wesentlichen Einsatzstoffe, nachgebildet, zeigt sich ein Stoffstromnetz wie in Abbildung 66 zu sehen ist. Dabei wurden nur die Herstellungsverfahren der mengenmäßig relevanten Stoffe Dolomit, Ferrosilicium und Koks detaillierter betrachtet. Die Modellierung aller genutzten Einsatz und Hilfsstoffe gestaltet sich dementsprechend weitaus komplexer. Für eine detaillierte Betrachtung ist ein umfangreicher Cradle-to-Gate-Ansatz allerdings erforderlich.











Abbildung 66: Herstellung von Mg im Pidgeon Prozess mittels Umberto modelliert.





Mit Hilfe des Stoffstromnetzes ist ebenfalls die Darstellung der mengenbezogenen Massen und Energiebilanzen des Systems, wie in Abbildung 67 gezeigt, möglich. Deutlich ist zu erkennen, dass viel Energie (orange) benötigt wird um Primärmagnesium zu erzeugen. Als Rohstoff geht in großen Mengen natürlich der Dolomit ein, der bei der Calcinierung auch über das dabei entstehende CO<sub>2</sub> für einen Großteil der klimaschädlichen Emissionen verantwortlich ist.



Abbildung 67: Massen bzw. Energieanteile bei der Mg-Herstellung im Pidgeon-Prozess [Umberto]





IUTEC

Mit den vollständigen Bilanzen des Herstellungsprozesses ist nicht nur das Global-Warming-Potential 100a in  $CO_2$ -Equivalenten zu bestimmen, sondern auch alle weiteren eventuell relevanten Wirkungskategorien. Ein Auszug ist in Tabelle 16 gezeigt.

Tabelle 16: Verschiedene Wirkungskategorien aus der Primärmagnesiumherstellung

			Elekt	rolyse	Pidgeon	
pro Tonne Mg			Rest of World	Israel	Rest of World/ China*	
Kennwort (En	glish/Deutsch)	Einheit	RoW	IL	RoW/CN	Me tho de
climate change, GWP	GWP CO <sub>2</sub> - Equivalent	[kg CO₂-Eq]	19403,4	19626,2	29993,6	IPCC 2007
agricultural land occupation	(Acker)flächen- bedarf	[m²a]	94,61	97,58	396,32	
climate change	GWP CO <sub>2</sub> - Equivalent	[kg CO <sub>2</sub> -Eq]	19353,29	19576,18	29690,91	
fossil depletion	Öl-Equivalent	[kg oil-Eq]	7525,86	7615,15	9144,42	
freshwater ecotoxicity	Wasser- Ökotoxizität	[kg 1,4-DCB-Eq]	12,35	4,76	34,10	
ionizing radiation	Ionisierende Strahlung	[kg U235-Eq]	134,34	141,95	225,71	
marine ecotoxicity	Meeres- Ökotoxizät	[kg 1,4-DCB-Eq]	5,77	3,83	15,91	(H
marine eutrophication	Meeres- Eutrophierung	[kg N-Eq]	1,31	1,31	2,96	point (
metal depletion	Metall-Verlust	[kg Fe-Eq]	228,96	234,95	636,89	e Mid
ozone depletion		[kg CFC-11Eq]	0,0037	0,0039	0,0023	ReCiP
particulate matter formation	Feinstaubent- wicklung	[kg PM10-Eq]	17,3	17,0	154,73	
terrestrial acidification	Bodenver- sauerung	[kg SO2-Eq]	57,83	54,76	112,55	
terrestrial ecotoxicity		[kg 1,4-DCB-Eq]	0,30	0,20	0,97	
urban land occupation	Urbaner Flächenbedarf	[m²a]	37,48	38,79	243,23	
water depletion	Wasserverlust	[m³]	52,25	52,78	53,73	
*China bestreitet 85 % der Weltproduktion						



Es zeigt sich, dass der Pidgeon-Prozess ein deutlich höheres GWP hat – etwa 50 % höher als die elektrolytische Gewinnung - jedoch ist es, aufgrund der bereits erwähnten Vorteile, der Prozess mit dem der Großteil des weltweit verwendeten Magnesiums produziert wird.

CUTEC

#### 6.3 Verwertung von Magnesiumspänen

Während der Verfahrensentwicklung wurden verschiedene Möglichkeiten zur Verwendung der Magnesiumspäne betrachtet. Ein Ziel des Projektes war die Ziel war dabei die Substitution von Primärmagnesium im Bereich der Roheisenentschwefelung. Abbildung 68 zeigt auf, welchen Weg ein Magnesiumbauteil zunächst nimmt bevor es sich in einem Recyclingprozess zu Spänen umwandeln kann. Natürlich entstehen auch bei der Bauteilfertigung bereit Späne jedoch können diese häufig als Eigenschrotte verwendet werden. In der Abbildung ist der Inhalt/Vorgehensweise des Projektes noch einmal anders vereinfacht dargestellt (vgl. Abbildung 1). Der offene Anfang zeigt, dass einiges einfließt in die Produktion des Primärmagnesium (vgl. Abbildung 66), während die offenen Enden wie Gießerei oder Stahlerzeugung einen Abfluss von Magnesium aus diesem Magnesiumkreislauf bedeuten.



Abbildung 68: Der Kreislauf der Magnesiumlegierungen.

Nicht alles Magnesium was für verschiedenste Anwendungen benötigt wird kann aus Magnesiumspänen günstig bezogen werden. Stahlwerk oder Gießerei beziehen auch Entschwefelungsmittel, die mit Primärmagnesium hergestellt wurden. Wird also eine Nutzungsphase eines magnesiumhaltigen Bauteils übersprungen vereinfacht sich die Abbildung von oben zu Abbildung 69:



Abbildung 69: Entschwefelungsmittel aus Primärmagnesium.

### 6.4 Betrachtung der Ressourceneffizienz mittels funktioneller Einheit

Um die Umweltauswirkungen bzw. Einsparpotentiale erkennen zu können sollen verschiedene Szenarien betrachtet werden. Durch die Definition von funktionellen Einheiten können im Vergleich Kosten und Nutzen für die Umwelt direkt dargestellt werden. Nicht jeder Lösungsweg ist dabei für jedes Produkt gleichermaßen geeignet. Unterschieden werden muss zwischen verschiedenen Verfahrensrouten.

- a) Herstellung von Sekundärmagnesiumgranalien zum direkten Einsatz als Entschwefelungsmittel
- b) Herstellung von Material zur Herstellung von Fülldrähten zur Entschwefelung

Zum Vergleich der jeweiligen Verfahren mit den Produkten der Primärherstellung wird als funktionelle Einheit die Entschwefelungsleistung herangezogen. In Untersuchungen des Projektpartners IMET wurde das Umschmelzverhalten als weiterer Verwertungsweg untersucht, jedoch wird es in diesem Teil des Berichtes nicht berücksichtigt.

Die Herstellung von Sekundärmagnesiumgranalien erwies sich früh im Projektverlauf als nicht optimal und wurde durch den Einsatz des Magnesiums aus Spänen in Fülldrähten ersetzt.





#### 6.4.1 Ökologische Bewertung: Herstellung von Granalien zur Entschwefelung

Durch den direkten Einsatz der Legierungsspäne als Entschwefelungsmittel ist ein ebenfalls direkter ökobilanzieller Vergleich möglich. Bei der Verwendung von Sekundärmagnesium entfällt die gesamte Primärherstellung. Dafür müssen diese für ihren Einsatz im Entschwefelungsmittel, vor ihrer Verwendung zunächst transportiert und anschließend per Mahlung mit den weiteren Zusatzstoffen intensiv gemischt werden. Vereinfacht dargestellt müssen die ökologischen Auswirkungen der Primärherstellung mit denen der ggf. zusätzlichen Logistik und der Verarbeitung bei der Sekundärverwertung verglichen werden.

Um eine Tonne Entschwefelungsmittel aus Legierungsspänen herzustellen und mit dem Einsatz von Primärmagnesium zu vergleichen werden einige Annahmen getroffen:

- Die notwendige Zerkleinerung des Primärmagnesiums für das Entschwefelungsmittel wird mit dem Aufwand für einen Transport der Magnesiumspäne gleichgesetzt (und geht nicht in die Betrachtung ein).
- Die intensive Mischung mit Zerkleinerung in einer Exzenterschwingmühle wird mit folgenden Faktoren angenommen:
  - o Durchsatz der Exzenterschwingmühle im kontinuierlichen Betrieb ca. 120 Liter/h
  - Die Dichte des Mahlgutes wird mit 1,84 kg/Liter angenommen (Dichten von Kalk (3,37 g/cm<sup>3</sup>), Magnesiumspänen (1,758 g/cm<sup>3</sup>) und FeSi (3,1 g/cm<sup>3</sup> nach Herstellerangaben); das Mischungsverhältnis kombiniert ergibt eine mittlere Dichte von 3,06 g/cm<sup>3</sup>, als Schüttdichte mit mittlerem Füllungsgrad von 0,6 den verwendeten Wert)
- Umgerechnet ein Verbrauch von rund 80 kWh/t Entschwefelungsmittel
  - 1 MWh Energie bedingt im deutschen Niedervoltstrombereich einen Ausstoß von 670,2 kg CO<sub>2</sub> (siehe Tabelle 17 (32))
  - $_{\odot}$  Die Herstellung einer Tonne Entschwefelungsmittel mittels Mahlung trägt somit mit 53,6 kg CO\_2/t\_{Entschwefelungsmittel} zum GWP bei

In Tabelle 17 sind die für die Berechnungen herangezogenen Umweltauswirkungen aus der ecoinvent 3.1 Datenbank dargestellt, in Tabelle 18 findet sich die Verrechnung der entsprechenden Werte.







deutsch	Strommix pro MWh			
Kennwort (English/Deutsch)		Einheit	Deutschland	Methode
climate change, GWP	GWP CO <sub>2</sub> - Equivalent	[kg CO <sub>2</sub> -Eq]	670,20	IPCC 2007
agricultural land occupation	(Acker)flächen- bedarf	[m²a]	48,12	
climate change	GWP CO <sub>2</sub> - Equivalent	[kg CO <sub>2</sub> -Eq]	669,50	
fossil depletion	Öl-Equivalent	[kg oil-Eq]	178,19	
freshwater ecotoxicity	Wasser- Ökotoxizität	[kg 1,4-DCB-Eq]	0,19	
ionizing radiation	Ionisierende Strahlung	[kg U235-Eq]	42,83	
marine ecotoxicity	Meeres-Ökotoxizät	[kg 1,4-DCB-Eq]	0,28	t (H)
marine eutrophication	Meeres- Eutrophierung	[kg N-Eq]	0,07	idpoint
metal depletion	Metall-Verlust	[kg Fe-Eq]	27,34	iPe M
ozone depletion		[kg CFC-11Eq]	0,00	ReC
particulate matter formation	Feinstaubent- wicklung	[kg PM10-Eq]	0,36	
terrestrial acidification	Bodenver-sauerung	[kg SO2-Eq]	0,98	
terrestrial ecotoxicity		[kg 1,4-DCB-Eq]	0,07	
urban land occupation	Urbaner Flächenbedarf	[m²a]	2,79	
water depletion	Wasserverlust	[m³]	5,38	

Tabelle 18 zeigt noch einmal ausgewählte Wirkfaktoren für die Herstellung eines Entschwefelungsmittels aus Primärmagnesium (Pidgeon-Prozess) bzw. aus Magnesiumspänen nach obengenanntem Rechenbeispiel. Die Ersparnis in den einzelnen Faktoren ist prozentual (Basis ist Primärmagnesiumherstellung) ebenfalls aufgeführt.





Tabelle 18: Vergleich der Wirkungsfaktoren für Entschwefelungsmittel mit unterschiedlicher Herkunft des eingetragenen Magnesiums

Methode	pro Tonn	e Entschwefelung	Späneauf bereitung mit Mahlung	5 % Mg aus Pidgeon- Prozess	Ersparnis bezogen auf primär	
	Kennwort (Engl	ish/Deutsch)	Einheit	sekundär	primär	%
IPCC 2007	climate change, GWP CO <sub>2</sub> - GWP Equivalent		[kg CO <sub>2</sub> -Eq]	53,62	1499,68	96,42
	agricultural land occupation	(Acker)flächen -bedarf	[m²a]	3,85	19,82	80,57
	climate change	GWP CO <sub>2</sub> - Equivalent	[kg CO <sub>2</sub> -Eq]	53,56	1484,55	96,39
	fossil depletion	Öl-Equivalent	[kg oil-Eq]	14,26	457,22	96,88
	freshwater ecotoxicity	Wasser- Ökotoxizität	[kg 1,4-DCB-Eq]	0,02	1,71	99,11
(	ionizing radiation	Ionisierende Strahlung	[kg U235-Eq]	3,43	11,29	69,64
oint (F	marine ecotoxicity	Meeres- Ökotoxizät	[kg 1,4-DCB-Eq]	0,02	0,80	97,18
Midpo	marine eutrophication	Meeres- Eutrophierung	[kg N-Eq]	0,01	0,15	96,22
Ре	metal depletion	Metall-Verlust	[kg Fe-Eq]	2,19	31,84	93,13
eCi	ozone depletion		[kg CFC-11Eq]	0,00	0,00	100,00
R	particulate matter formation	Feinstaubent- wicklung	[kg PM10-Eq]	0,03	7,74	99,63
	terrestrial acidification	Bodenver- sauerung	[kg SO2-Eq]	0,08	5,63	98,61
	terrestrial ecotoxicity [k		[kg 1,4-DCB-Eq]	0,01	0,05	88,45
	urban land occupation	urban land Urbaner [m²a]		0,22	12,16	98,16
	water depletion	Wasserverlust	[m³]	0,43	2,69	83,98

Der Vergleich zum Pidgeon-Prozess schafft eine CO<sub>2</sub>-Ersparnis von bis zu 96,42 % durch die Verwendung von aufbereiteten Magnesiumspänen gegenüber Primärmagnesium im Entschwefelungsmittel.

#### 6.4.2 Funktionelle Einheit: 1 Tonne Roheisen entschwefeln

Wieviel Späne (legierungsabhängig) bzw. Primärmagnesium werden benötigt um eine Tonne Roheisen zu entschwefeln und welche Verarbeitungsschritte sind nötig? Die folgenden Versuchsalternativen sollen näher ausgeführt werden:

• Späne mit Kalk vermischen, konditionieren, einbringen





UTFC



• Entschwefelungsmittel aus Primärmagnesium

In den zur Verfügung stehenden Datenbanken von Umberto/Ecoinvent gab es keine explizite Nennung von Magnesium bzw. den genutzten Mengen als Entschwefelungsmittel. Für die Abschätzungen wurden ideale Werte aus dem Internet nach dem Verfahren von Siemens-Feldhaus bis zu den experimentell ermittelten Werten von Fritz-Winter Eisengießerei verwendet. Diese beschreiben den besten bzw. den optimierbaren Fall sehr gut (vgl. Tabelle 19).

Taballa 10. Anarahan	Manage a strugger og als ager og be	ula Eustaaluu afaluu aanaittal	
100000 19° Anoonen 70	winnnesiumvernrauch (	115 Entschweteilinnsmittei	verschienener Hersteller
rubene 15.7 inguben zu	in agricolarit ci bi aacii (	is Encochine cjerangonnecer	versenieuener merstener

Firma	Verfahren	Jahr	Mg pro Tonne Stahl/Gusseisen	sonstiges pro Tonne Stahl	Quelle
Siemens/ ArcelorMittal	Siemens- Feldhaus- Verfahren	2013	700 g	3 kg Kalk	(33)
Versuche bei Fritz Winter	Versuch Gusseisen von 0,1 auf 0,01 % S	2014	1,66 kg (noch optimierbar)	FeSi, Kalk	Kapitel Gießerei5.2 Gießerei

Aus mündlicher Mitteilung des Projektpartners SKW, sowie einer Auflistung von Mg-Verbrauch in Entschwefelungsmitteln des Projektpartners IMET, können alle anfallenden Mg-Späne für die Entschwefelung von Roheisen genutzt werden. Es muss sogar immer noch Primärmagnesium zugesetzt werden. Die Menge der verfügbaren Späne unterschreitet den Bedarf der denkbaren Verwertungsrouten (vgl. Tabelle 20).

#### Tabelle 20: Abschätzungen: Bedarf Stahlindustrie an Mg-Spänen (34)

	Welt 2011	EU 2011	Deutschland 2011	
Produktion Roheisen	1085 10 <sup>6</sup> t	93 10 <sup>6</sup> t	27,5 10 <sup>6</sup> t	
Bedarf	2.17 10 <sup>6</sup> t	186000 t	55000 t	
Entschwefelungsmittel	,			
Magnesium in	130000 + *)	37200 + **)	11000 + **)	
Entschwefelungsmittel	1300001	572001	11000 ( )	
Späne verfügbar			4700 t	
gesamt			47001	
Spänefraktion geeignet 2000 t ***)				
*) gesamtes Magnesium für Entschwefelung				
**) Magnesium für Entschwefelung, wenn alle Entschwefelungsmittel Magnesium enthalten würden				

\*\*\*) geschätzte geeignete Spänefraktion verfügbar für Entschwefelung

Um die Eingangsfragen zu beantworten soll folgende Tabelle 21 dienen. Annahmen: Alles Primärmagnesium eines Entschwefelungsmittels kann durch Mg-Späne ersetzt werden. Die Aufbereitungsprozesse sowie Materialzugaben (Kalk, Ferrosilicium) sind für beide Arten Fülldraht gleich und bleiben annährend die gleichen.



Entschwefelung	Primärmagnesium		Mg-Späne nach Legierung (Rein-Mg-Gehalt in		
1 t Roheisen			Gew%)		
	Rein-Mg-	GWP dieser	AZ91	AM50	AJ62
Verfahren	Bedarf	Menge Mg	(90,21 % Mg)	(94,81 % Mg)	(63,33 % Mg)
	[kg]	[kg CO <sub>2</sub> ]		Spänebedarf [kg]	
nach Siemens	0,70	20,996	0,78	0,74	1,11
nach FW	1,66	49,789	1,84*	1,75	2,62*
*) für die Fritz Winter Eisengießerei kommt nur AM50 aus dieser Späneauswahl in Frage durch Begrenzung des erlaubten Aluminiumgehaltes					

Tabelle 21: Abschätzung Mg-Spänebedarf verschiedener Legierungen zur Roheisenentschwefelung einer Tonne Roheisen.

Die angegebenen Mengen Magnesium die für die Entschwefelung einer Tonne Roheisen nötig sind sollen als Grenzwerte dienen. Im Idealfall können 1,66 kg Magnesium gespart werden, mindestens aber 0,7 kg. Dies entspricht einer CO<sub>2</sub>-Einsparung von **21 – 50 kg pro Tonne Roheisen**. Auf die deutsche Jahresproduktion von Stahl (rund 43 Mio.-Tonnen Rohstahl 2014 in Deutschland (35)) gerechnet ergibt sich somit eine Einsparpotential von rund **903.000 – 2.150.000 Tonnen CO**<sub>2</sub> pro Jahr in Deutschland. Für die Weltweit erzeugten Mengen Stahl von 1668 Mio.-Tonnen (2014, weltweit (35)) ergeben sich somit Einsparpotentiale von entsprechend **35 – 83,4 Mio.-Tonnen CO**<sub>2</sub> pro Jahr weltweit.

Wie Tabelle 20 jedoch schon gezeigt hat kann nicht alles Magnesium in Entschwefelungsmitteln durch Späne ersetzt werden, da die anfallenden Mengen nicht ausreichend sind. Es ist jeweils der Zusatz von Primärmagnesium nötig und die CO<sub>2</sub>-Bilanz kann sich nicht ganz so positiv entwickeln. Hinzu kommt, dass eine Gießerei nur Späne mit bestimmter Güte einsetzen kann. Jedoch kann die Stahlindustrie alle Späne hinreichend verwerten, so dass für höherwertige Verwertung wie in der Gießerei oder als Legierungsmetall dann Primärmagnesium genutzt werden kann, sollte und muss.

#### 6.4.3 Funktionelle Einheit: Wirkung von 1 Tonne Spänen

Eine weitere Herangehensweise ist: Wieviel kann mit einer Tonne Mg-Späne legierungsabhängig erreicht werden?

- Späne A können X t Roheisen entschwefeln
- Späne B können Y t Roheisen entschwefeln
- Primärmagnesium kann Z t Roheisen entschwefeln

Die Wirkung einer Tonne Magnesiumspäne ist zum Teil der Umkehrschluss der vorherigen Rechnungen. Dargestellt ist wieviel Roheisen erzielt werden kann durch den Einsatz verschiedener Legierungsspäne als Magnesiumquelle; Primärmagnesium ist zum Vergleich mit dargestellt.



Tabelle 22: Wirkung einer Tonne Späne in Roheisenentschwefelung

Wirkung 1 Tonne Mg-Späne	Roheisen entschwefeln [t RE]
Primärmagnesium	600 - 1430
AZ91	543 - 1282
AM50	571 - 1351
AJ62	382 - 901

Eine ökonomische Bewertung erscheint aufgrund der vielen Annahmen und der Diversität der einsetzbaren Späne als nicht zielführend. In der Industrie können stets effektivere Maschinen genutzt werden als in einem Technikum oder Labor, mit zunehmendem Umsatz und Automatisation lassen sich auch die entsprechenden Personalkosten deutlich günstiger darstellen in der Industrie.







## 7 Fazit

Erklärtes Ziel der Verfahrensentwicklung seitens CUTEC sollte es sein, Magnesiumspäne für die Entschwefelung nutzbar zu machen. Der erste Schritt bestand darin die Späne, die unterschiedlichste Kornformen aufzeigten, zu vereinheitlichen indem zunächst ein Strang aus den jeweiligen Spänen dicht zusammengesintert wurden und in einem zweiten Schritt zu gleichmäßigen Granalien zerspant werden sollten. Bereits früh im Projektverlauf zeigte sich, dass die Verwertung der Magnesiumspäne nach dieser Verfahrensroute nicht optimal ist. Die Verdichtungsleistung konnte nicht mit ökonomisch und ökologisch vertretbarem Aufwand hinsichtlich einer optimalen Zerspanbarkeit eingestellt werden. Zusätzlich zum limitierten Durchsatz des Verdichters zeigte sich noch, dass die thermodynamischen Eigenschaften einiger Legierungsspäne so deutlich von denen reinen Magnesiums abwichen, dass eine praktische Anwendbarkeit in der Industrie, ohne eine vorgeschaltete und zuverlässige Spänesortierung, nicht praktikabel ist.

Die Nutzbarmachung der Magnesium-Späne als Entschwefelungsmittel ließ sich jedoch nach intensiven Untersuchungen auf eine andere Weise realisieren. Um die Späne für die Entschwefelung verfügbar zu machen wurde eine weitere Variante, die Route über die Nutzung eines Fülldrahtes, entwickelt. Hierzu wurden Mischungen aus magnesiumhaltigen Spänen mit Zuschlagstoffen wie Kalk, der gleichzeitig eine Inertisierung und Reinigungsleistung zusammen mit der Verstärkung des Entschwefelungseffektes ermöglicht, und Ferrosilicium entwickelt. Dieser Verfahrensweg konnte hinsichtlich seiner Ressourceneffizienz als sehr positiv bewertet werden. Der Ersatz von Primärmagnesium durch Magnesium-Späne nahezu unabhängig von der Legierung ist in Entschwefelungsmitteln für die Stahlindustrie machbar. Ökologisch können auf diese Weise über 90 % an CO<sub>2</sub> durch die Primärmagnesiumsubstitution eingespart werden. Dies stellt neben der Einsparung an Primärmagnesium einen deutlichen Beitrag zur Nachhaltigkeit dar.

Das Umschmelzen als weiteres Ziel des Projektes wurde vom Institut für Metallurgie verfolgt. Es konnte gezeigt werden, dass Späne verschiedenster Legierung mit unterschiedlichem Wirkungsgrad erneut in Legierungen eingebunden werden konnten.

Die Feststellung, dass auf dem Markt weniger Magnesiumspäne angeboten werden als für die verschiedenen Verfahren verwendet werden könnten, lässt die Überlegung zu, wo die Späne mit dem geringsten Aufwand mit der höchsten Effizienz eingesetzt werden könnten. Zum Zeitpunkt des Projektendes ist dies in der Roheisenentschwefelung mittels Fülldraht zu sehen, wobei selbst hier für ausreichende Mengen noch Primärmagnesium genutzt werden muss. Zusätzlich sind die konditionierten Späne bei entsprechender Qualität (z.B. niedriger Aluminiumgehalt) in der Gießereindustrie einsetzbar. Alle weiteren Anwendungen, wie die Herstellung von Legierungen können so von der hohen Reinheit des Primärmagnesiums profitieren.

Das Projekt kann mit dem äußerst positiven Ergebnis abgeschlossen, dass keine Mg-Späne ungenutzt bleiben, zuvor zu deponierende Späne verwendet werden können und eine wertstoffgerechte hochwertige und effiziente Nutzung möglich ist.





### 8 Literaturverzeichnis

- 1. Andre Ditze, Christiane Scharf. *Reycling of Magnesium*. Clausthal-Zellerfeld : Papierflieger Verlag GmbH, 2008.
- 2. **WVM.** Wirtschaftsvereinigung Metalle. [Online] Oktober 2015. http://www.wvmetalle.de/die-ne-metalle/.
- 3. *Microstructure evolution of hot pressed AZ91D alloy chips reheated to semi solid state.* **Xu, Hong-yu, et al., et al.** 2012, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Bd. 22, S. 2906-2912.
- 4. **Vogel, Michael.** *Mikrostruktur und Kriechverhalten von Magnesium-Druckgusslegierungen im System Mg-Zn-Al-Ca.* Universität Stuttgart. 2002.
- 5. *Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Al-Mg-Zn system.* Liang, P., et al., et al. 1998, Thermochimica Acta, Bd. 314, S. 87-110.
- 6. *Vacuum distillation refining of AM60B magnesium alloy.* **Inoue, Makoto, et al., et al.** 5, 2001, Journal of Japan Institute of Light Metals, Bd. 51, S. 285-289.
- 7. Compaction Forming of Mg Industrial Waste Chips and Their Recycling Process. Hibino, Atsushi und Iwatsubo, Hiroshi. 5, 2011, J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, Bd. 58, S. 265-274.
- 8. Compaction Forming and Melting Experiment in Molten Aluminum of Mg Machine Waste Chips by mixing of Mg Chips, Al Chips and Aluminum Melting Flux. **Hibino, Atsushi, Iwatsubo, Hiroshi und Kawajiri, Hidekazu.** 12, 2008, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Bd. 55, S. 813-822.
- 9. Effect of Compaction Temperature on Sinterability of Magnesium and Aluminum Powder Mixtures by Warm Compaction Method. Iwaoka, Taku und Nakamura, Mitsuru. 5, 2011, Materials Transactions, Bd. 52, S. 943-947.
- Consolidation of Mg Alloy Chips by Hot-extrusion and their Mechanical Properties. Murakoshi, Yoichi, Hatsukano, Kanichi und Matsuzaki, Kunio. 9, 2007, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, Bd. 54, S. 653-657.
- 11. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the Al-Mg, Al-Sr, Mg-Sr, and Al-Mg-Sr Systems. Chartrand, P. und Pelton, A.D. 6, 1994, Journal of Phase Equilibria, Bd. 15, S. 591-605.
- 12. *The Al-Mg (Aluminum-Magnesium) System.* **Murray, Joanne L.** 1, 1982, Bull, Bd. 3, S. 60-74. National Bureau of Standards.
- 13. *The Ag-Mg (Silver-Magnesium) System.* Nayeb-Hashemi, A.A. und Clark, J.B. 1984, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Bd. 5, S. 348-358.
- 14. *Mg-Si (Magnesium-Silicon).* **Okamoto, H.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 229-230. Supplemental Literature Review: Section III.
- 15. *Al-Cu-Fe-Mg-Ni-Si* (*Aluminum-Copper-Iron-Magnesium-Nickel-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 223-225. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 16. *Al-Cu-Fe-Mg-Si* (*Aluminum-Copper-Iron-Magnesium-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 218-220. Section II: Phase Diagram Evaluations.





- Al-Cu-Mg-Sc-Zn-Zr (Aluminum-Copper-Magnesium-Scandium-Zinc-Zirconium). Raghavan, V. 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 226-227. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 19. *Al-Cu-Mg-Si* (*Aluminum-Copper-Magnesium-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 198-200. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 20. *Al-Cu-Mg-Zn (Aluminum-Copper-Magnesium-Zinc).* **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 211-212. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 21. *Al-Fe-Mg-Mn-Si* (*Aluminum-Iron-Magnesium-Manganese-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 221-222. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 22. *Al-Fe-Mg-Si* (*Aluminum-Iron-Magnesium-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 213-214. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 23. *Al-Mg-Mn (Aluminum-Magnesium-Manganese)*. **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 201-202. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 24. *Al-Mg-Si* (*Aluminum-Magnesium-Silicon*). **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 189-191. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 25. *Al-Mg-Zn (Aluminum-Magnesium-Zinc).* **Raghavan, V.** 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 203-208. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- Phase Diagram Evaluations, General References, Ternary and Higher Order Aluminum Phase Diagram Updates. Raghavan, V. 2, 2007, Journal of Phase Equilibria and Diffusion, Bd. 28, S. 172-173. Section II: Phase Diagram Evaluations.
- 27. FactSage. [Online] 09 2015. http://www.factsage.com/.
- 28. Berns, Hans. Stahl und Gusseisen. Berlin : Springerverlag, 4. Auflage, 2008.
- 29. Stihl. Stihl Ihr Hersteller für Motorgeräte und Motorsägen. [Online] Stihl. http://www.stihl.de/.
- 30. **Hasenberg, Volker.** Werkstoff Forum intelligenter Leichtbau. [Online] 24. 04 2012. http://files.messe.de/abstracts/47630\_14\_00\_2012424\_MagnesiumVortrag\_Hannover\_.pdf.
- 31. Wikipedia-Magnesium. www.wikipedia.de. [Online]
- 32. Datenbank ecoinvent 3.1. 2015.
- 33. ArcelorMittal, Siemens. Deutsche Mittelstands Nachrichten. [Online] 2013. http://www.deutsche-mittelstands-nachrichten.de/2013/01/49393/.
- 34. A. Ditze, C. Scharf, S.Ohmann. Leichtmetall-Fachausschuss der GDMB am 12.-13.5.2014. 2014.
- 35. **Stahl, Wirtschaftsvereinigung.** Wirtschaftsvereinigung Stahl. [Online] stahl-online. http://www.stahl-online.de/index.php/statistiken/2/#stahlmarkt\_d.
- 36. Kammer, Catrin. *Magnesium Taschenbuch*. Düsseldorf : s.n., 2000.





37. An Experimental Technique for the Rapid Determination of Binary Phase Diagrams: The Al-Mg System. Goel, N.C., Cahoon, J.R. und Mikkelsen, B. 1989, Metallurgical Transactions A, Bd. 20A, S. 197-203.