

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



FONA
Ressourceneffizienz

BMBF

Jörg Woidasky, Katrin Ostertag, Christian Stier (Herausgeber)

Innovative Technologien für Ressourceneffizienz in rohstoffintensiven Produktionsprozessen

Ergebnisse der Fördermaßnahme r²



FRAUNHOFER VERLAG

**Innovative Technologien für Ressourceneffizienz
in rohstoffintensiven Produktionsprozessen**

2.1.4 Innovative Gewinnung von Wertmetallen aus Kupferschiefer-Halden des ehemaligen Mansfelder Bergbaudistriktes, Sachsen-Anhalt

Andreas Kamradt (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Gregor Borg (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Michael du Bois (NMB mbH, Helbra), Marco Fiedler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Bernd Friedrich (RWTH Aachen), Ralf Gorny (CONMET GmbH, Aachen), Stefanie Kruse (RWTH Aachen), Henning Morgenroth (UVR-FIA GmbH, Freiberg), Phillip Romm (RWTH Aachen), Juliane Schaefer (UVR-FIA GmbH, Freiberg), Hermann Wotruba (RWTH Aachen)

2.1.4.1 Stand zum Vorhabensbeginn

In der Region des Mansfelder Landes (Sachsen-Anhalt) befinden sich umfangreiche Altablagerungen aus den historischen Aktivitäten des Bergbaus und der Verhüttung, u. a. Bergematerial aus der Kupferschiefergewinnung, welche ein beachtliches Rohstoffpotenzial beinhalten.

Dem stetig wachsenden Metallbedarf der Weltwirtschaft steht eine Rohstoffverknappung in Bezug auf preisgünstige Marktverfügbarkeit gegenüber, der durch Einsparungsmaßnahmen und Reststoffminimierung einerseits, sowie durch Ausnutzung bereits vorhandener mineralischer Ressourcen andererseits begegnet werden kann. Den hohen Kosten der Metall- bzw. Rohstoffgewinnung aus primären Lagerstätten stehen die derzeit ungenutzten sekundären Ressourcen der ehemaligen Berg- und Hüttenindustrie gegenüber. Das derzeit im Mansfelder Bergbaurevier lagernde Haldenmaterial, insbesondere das der seinerzeit aus wirtschaftlichen und technischen Gründen ungenutzten Armerzhalden aus unterschiedlichen Zeitepochen, muss heute nicht mehr bergmännisch erschlossen und kann durch die bereits existente Infrastruktur schnell der Verarbeitung zugeführt werden.

In früheren Untersuchungen konnte bisher kein ganzheitliches Verfahren zur gezielten Gewinnung und Metallausbringung der Kupferschiefer-Armerze entwickelt werden, so dass die Haldenkörper nur potenzielle Rohstoffquellen ohne Nutzungs- und Verwertungsoption im Mansfelder Land darstellten. In der Vergangenheit sind umfangreiche Untersuchungen durchgeführt worden, um das Risiko der Umweltbelastung zu minimieren, nie wurde jedoch die Zielsetzung verfolgt, eine wirtschaftliche Aufbereitung und Rohstoffgewinnung mit gleichzeitiger Reststoffverwertung der Halden zu verknüpfen [ARGE TÜV Bayern 1991]. Die innovative Herangehensweise des Forschungsverbundes beschreitet hier neue Wege, insbesondere in der Wertstoffgewinnung von Cu, Ag, Zn und Pb einerseits und der weitestgehenden Vermeidung neuer Abfallströme andererseits („Zero waste strategy“).

Die Haldenkörper im Mansfelder Land beinhalten hauptsächlich Teile des Kupferschieferflözes und dessen Nebengesteine. Der Kupferschiefer, einer in dieser Region zwischen 0,2 bis 0,4 m mächtigen feingeschichteten, kohlig-bituminösen, sulfidführenden Tonmergel- bis Mergelsteinschicht, aber z. T. auch die hangenden Zechstein-Kalke und die unterlagernden Weißliegend-Sandsteine (siehe Abbildung 20) sind durch das signifikante Auftreten von Vererzungen mit nachfolgender Erzparagenese charakterisiert:

- Bornit (Buntkupferkies) Cu_5FeS_4 (bis 63 % Cu)
- Chalkopyrit (Kupferkies) CuFeS_2 (bis 35 % Cu)
- Chalkosin (Kupferglanz) Cu_2S (bis 80 % Cu)
- Covellin (Kupferindig) CuS (bis 66 % Cu)
- Tennantit (Arsenfahlerz) Cu_3AsS_3 (bis 53 % Cu)
- Galenit (Bleiglanz) PbS
- Sphalerit (Zinkblende) ZnS
- Pyrit und Markasit (Schwefelkies) FeS_2 .

In Regionen, wo rotgefärbte Zechsteinbasissedimente (Fazies der sogenannten „Roten Fäule“) auftreten, fehlen die Buntmetallsulfide weitgehend und es tritt eine sekundäre Hämatitvererzung auf. Diese wechselnden sapropelitischen (chemisch reduzierten) sowie oxidierenden Ablagerungsbedingungen für die Buntmetalle führen zu einer entsprechend deutlichen Differenzierung der Erzmineralisation an der Zechsteinbasis. Dementsprechend unterscheiden sich auch die mineralogisch-geochemischen Erzzusammensetzungen an den verschiedensten Haldenstandorten in der Mansfelder Montanregion.



Abbildung 20: Typisches Kupferschiefer-Haldenmaterial im ehemaligen Mansfelder Bergbau, welches hauptsächlich aus Kupferschiefer, Kalkstein und Sandsteinen zusammengesetzt ist (Foto: G. Borg)

Je nach Vorherrschen der Hauptmetalle lassen sich in Abhängigkeit von den Eh-pH-Werten eine oxidierte Fazies der sog. „Roten Fäule“ ($\text{Eh} < 0$, mit feindispersen Hämatit und ohne Cu-Sulfide) sowie eine reduzierte Kupferschieferfazies ($\text{Eh} = 0$) und eine Blei-Zinkschieferfazies ($\text{Eh} > 0$) im Lagerstättenfeld unterscheiden. Diese vor allem diagenetisch bedingte regionale Verteilung zeigt eine gesetzmäßige Zonalität, die im Wesentlichen tektonisch und nur unter-

geordnet lithofaziell bzw. hydrodynamisch im jeweiligen Lagerstättenbereich kontrolliert worden ist [Borg et al. 2012]. Die durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des Kupferschiefers im Mansfeld-Sangerhäuser Revier kann vereinfacht wie folgt angegeben werden:

- ca. 50 bis 55 % Quarz und Serizit,
- ca. 30 % Karbonate (Calcit und Dolomit),
- ca. 10 % Bitumen und
- ca. 5 bis 10 % Metallsulfide.

Darüber hinaus enthalten die Gesteine der Armerz-Halden neben den ökonomisch relevantesten Metallen Kupfer und Silber auch gewinnbare Mengen an Blei sowie Zink und eine Reihe von Neben- und Spurenelementen, die für eine ökonomische Betrachtung ebenfalls von Bedeutung sind. Dazu zählen u. a. Co, Ni, V, Mo, Se, Ti und Au.

2.1.4.2 Ziel des Vorhabens

Der Fokus des multi-disziplinären Forschungsprojekts lag auf der Entwicklung eines technisch erfolgreichen und wirtschaftlich tragfähigen Konzepts zur Nachnutzung der in der mitteldeutschen Region des Mansfelder Landes durch den industriellen Kupferschiefer-Bergbau hinterlassenen Armerz- bzw. Bergehalden. Hierzu wurde die Gewinnung von Metallen und mineralischen Nebenprodukten in der 3-jährigen Projektlaufzeit intensiv und umfassend untersucht.

Die Aufbereitung des Mansfelder Kupferschiefers stellt seit jeher eine große aufbereitungstechnische Herausforderung dar, da die besonders fein verteilten Erzminerale in $C_{org.}$ -reichen Wirtsgesteinen große aufbereitungstechnische Probleme bereitet [Babiński et al. 1973] [Zönnchen 1977] [Hammami 1980]. Auf Grund der ökonomischen und rohstoffpolitischen Entwicklungen der letzten zehn Jahre stellen die auf Halden gelagerten Armerze mit ihrem Kupfergehalt von durchschnittlich 0,8 % eine abbauwürdige Ressource dar. Zudem bergen die Armerze ökonomisch relevante Mengen an Ag, Zn, Pb, Mo, V, Au u.a. [Fiedler et al. 2010] [Fiedler & Borg 2012].

Der Forschungsverbund hatte sich zum einen die Aufgabe gestellt, mit innovativen Lösungen eine wirtschaftliche Gewinnung der Bunt- und Technologiemetalle zu ermöglichen und dabei auch Bergematerial und restliche Prozessabgänge einer nachhaltigen Verwertung zu zuführen. Zum anderen diente das Projekt aber auch einer exemplarischen Verfahrensentwicklung, die die Gewinnung von Metallen aus Schwarzschieferabraum andernorts ermöglichen kann. Im Laufe des Projektes hat sich zudem eine Vielzahl weiterer, im Vorfeld nicht absehbarer, „Spin-off“-Fragestellungen und -Untersuchungen ergeben, die z. T. ganz erhebliche und ursprünglich nicht erwartete Energiespar- und Nutzungspotenziale aufgezeigt haben.

Für die Entwicklung bzw. Anpassung eines möglichst zielgerichteten und effizienten Aufbereitungsverfahrens waren eingangs umfangreiche rohstoffkundliche Untersuchungen der Ausgangsstoffe zur geologischen, mineralogischen und petrographischen Charakterisierung und Erkundung der Haldenrückstände des Projektpartners EPRU der Universität Halle-Wittenberg, vorgeschaltet.

Zur technischen Gewinnung metallischer Wertkomponenten aus den Halden ist zunächst die passende Zerkleinerung, d. h. Mahlung der durch den Projektpartner AMR mittels sensorgestützter, automatisierter Sortierverfahren gewonnenen Vorkonzentrate notwendig, um die äußerst fein verwachsenen Erzminerale ausreichend gut aufzuschließen. Aus den Mahlprodukten werden anschließend durch Flotation bzw. Ultraflotation Erzmineralkonzentrate gewonnen, die durch den Projektpartner IME hydrometallurgisch weiterverarbeitet werden können.

Übergreifendes Ziel des Projektes ist vorrangig die Erzeugung von wirtschaftlich marktfähigen Produkten und Konzentraten, die in vorhandene Gewinnungsprozesse eingeschleust werden können, und nur in zweiter Linie eine direkte, d. h. eigenständige Metallerzeugung, falls ein Einsatz über konventionelle, bereits bestehende Nutzungsströme nicht möglich ist.

Neben der Gewinnung von Wertmetallen aus den Haldenmaterialien steht aber auch die innovative Methodenentwicklung und deren anschließende Vermarktung in Vordergrund des Projektes. Die grundlegende Problematik, sehr feinkörniges, $C_{org.}$ -reiches und zumeist makroskopisch nicht als metall-führend erkennbares Material auszuwählen und einer Prozessaufbereitung zuzuführen, ist bis heute nicht oder nur in unbefriedigender Weise gelöst. Dies trifft sowohl auf die hier untersuchten Gesteine des Kupferschieferbergbaus wie auch auf vergleichbare Erze anderer Bergbauregionen Deutschlands, Europas und der Welt zu. So sind z. B. die Erze und Haldengesteine des zambisch-zairischen Kupfergürtels den Gesteinen der Kupferschiefervererzung sehr ähnlich und o. g. Problem besteht auch hier.

2.1.4.3 Methoden und Verfahren

Im Zuge einer Vereinbarung mit der *Gesellschaft zur Verwahrung und Verwertung von stillgelegten Bergwerksbetrieben mbH*, Sondershausen, wurden neun Kupferschiefer-Halden in der Region Eisleben-Mansfeld-Hettstedt für Forschungsarbeiten des Projektverbundes zugänglich gemacht. Die Flachhaldenkörper wurden zunächst durch den Einsatz von mobiler Röntgenfluoreszenz-Analytik oberflächennah geochemisch untersucht und geologisch sowie lithotyp-spezifisch kartiert. Im Verlauf des Forschungsprojektes konzentrierten sich die Untersuchungen insbesondere auf zwei spezielle Haldenkörper, welche im Zeitraum von 1870 bis 1930 abgelagert wurden. So wurde die Theodorschacht-Halde bei Klostermansfeld, eine der ältesten industriell geförderten Haldenkörper in der Region, und der Flachhaldenteil des Fortschrittschachts I bei Eisleben, welche eine der jüngsten Flachhalden im ehemaligen Mansfelder Revier darstellt, detailliert untersucht. Für Forschungszwecke wurde das Haldenmaterial zum Einen großtechnisch im Tonnen-Maßstab für die aufbereitungsrelevanten Untersuchungen von den Flachhalden beprobt, zum Anderen wurden die Flachhalden in Bezug auf die geochemische und mineralogische Charakterisierung mittels Handstück-, Schurf- und Bohrproben (Bulksamples ~80 kg) beprobt. Um Informationen über den vertikalen Aufbau beider Halden zu gewinnen, wurden auf der Theodorschacht-Halde fünf Bohrungen und auf der Fortschrittschacht I-Halde zwei Bohrungen im trockenen Schneckenbohrverfahren mit 40 cm Bohrdurchmesser abgeteuft. Insgesamt wurden dadurch 110 m Haldenmaterial erbohrt, aus welchem Teilproben im 1 Meter-Intervall entnommen wurden. Um eine möglichst umfassende dreidimensionale Beprobung der Haldenkörper zu gewährleisten, wurde ein Beprobungsmuster entwickelt, das die oberflächennahe Beprobung und die Probengewinnung aus dem Haldeninneren durch Schürfe und Bohrungen mit einschließt.

Die mineralogische Charakterisierung des Haldenmaterials, insbesondere die mineralogisch-chemische Bindungsform der Wertmetalle, wurde phasenanalytisch mit Auf- und Durchlichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Geochemische Untersuchungen mittels nachweissensitiver chemischer Analytik (ICP-MS) wurden von einem international zertifizierten Labor erbracht. Zudem wurde eine umfassende geochemische Datenbank durch den Einsatz mobiler Röntgenfluoreszenz-Analytik (Niton) aufgebaut, wobei die Analysen der mobilen Analytik mittels ICP-MS-Analysen kalibriert wurden. Mineralogische Untersuchungen, vor allem von Nebengestein und sekundären, auf bzw. in den Halden gebildeten Phasen, wie auch die spektrale Diskriminierung der Haldengesteine (Schwarzschiefer, Kalkstein, Sandstein) erfolgten zusätzlich mit tragbarer kurzwelliger Infrarot-Spektroskopie (ASD TerraSpec).

Für die Trennung von tauben Nebengestein und ökonomisch verwertbarem Armerz wurden verschiedene sensorgestützte Sortierverfahren getestet und entsprechend ihrer Selektivität auf Gesteinstypen und optimaler Wertstoffausbringung untersucht. Dabei gab es verschiedene Ansätze. Zum einen wurde die Sortierung nach Lithotypen angewendet, unter der Maßgabe, den Materialstrom in verschiedene erzführende Gesteinstypen aufzuteilen, um in der nachfolgenden Zerkleinerung und Flotation die Erzminerale aus spezifischen Wirtsgesteinen leichter zu gewinnen. Um den Massenstrom des Haldenmaterials in Kalkstein, bituminöser Mergel und Sandstein aufzutrennen umfasste die Auswahl sensorgestützter Sortiermethoden die Sortierung mittels optischer CCD-Sensoren, welche das Material auf Grund von Helligkeitsunterschieden trennt, die Sortierung nach lithotyp-spezifischen Absorptionsverhalten, vor allem der unterschiedlichen Gangart der drei Hauptgesteinstypen im Haldenmaterial, im kurzwelligen Infrarot mittels NIR-Sensorik, aber auch neueste Entwicklungen in der Sensortechnik wurden implementiert. Dazu wurde das Haldenmaterial mittels Röntgenfluoreszenz-Sensoren nach Elementgehalt, hier mit Fokus auf das Wertmetall Kupfer, sortiert. Um eine Aufkonzentration der Wertmetalle bei gleichzeitiger Selektivität der Gangart zu erzielen, ist es notwendig, die genannten Sortiermethoden optimal zu verknüpfen.

Das durch die Vorsortierung entstandene, an Wertmetallen angereicherte Material wurde für die weitere Aufbereitung zerkleinert bzw. gemahlen. Um die feinst verwachsenen Sulfide im Zerkleinerungsprozeß für die nachfolgende Hydrometallurgie freizulegen, wurden klassische wie auch für Erze völlig neuartige Mahlverfahren gewählt. Durch die feine Verwachsung der Metallsulfide liegen die flotierbaren Korngrößen deutlich unter 100 µm, was generell mit einem hohen Energieverbrauch bei der Zerkleinerung verbunden ist. Nach Vorbrechen des Materials mit Backenbrecher wurde es mit traditionellen Kugelmöhlen auf die geforderte Flotationsfeinheit gemahlen. Alternativ dazu wurden Großversuche mit einer Vertikalwälmühle, welche derzeit vor allem in der Zementindustrie eingesetzt wird, unternommen. Die Flotationsversuche wurden mit Flotationsmaschinen (Typ FIA und Typ DENVER) sowohl im Labor- als auch im halbtechnischen Maßstab durchgeführt. Zudem kam eine halbkontinuierlich betriebene Säulenflotationsanlage im Labormaßstab (MICROCEL™) zum Einsatz. Durch zahlreiche Versuche mit Laborflotationsmaschinen (Rührwerksapparate) wurde ein passendes Reagenzsystem und die erforderlichen Betriebsbedingungen zur Flotation von Mansfelder Kupferschiefer entwickelt. Dabei wurde eine vierstufige Flotation (Grundflotation plus drei Reinigungsstufen) unter Einbringen von vorsortiertem, angereichertem Material gefahren bzw. wurde unsortiertes Haldenmaterial in einem halb-

technischen Versuch im Technikum prozessiert. Um die Feinstkornflotation im halbkontinuierlichen Betrieb durchführen zu können, wurde eine Laborsäulenflotationsanlage (MICROCEL™) entsprechend ausgerüstet und betrieben.

Um nachfolgend selektiv Metallkonzentrate zu gewinnen, galt es, einen optimierten hydro-metallurgischen Verfahrensweg mittels Laugung hinsichtlich folgender Parameter zu entwickeln: Lösungsmittel und deren Konzentration, Temperatur, Laugungszeit, Fest/Flüssig-Verhältnis sowie eine thermische Vorbehandlung bzw. die Zugabe von Oxidationsmittel. Die Laugungsversuche wurden im Labormaßstab durchgeführt. Der Schritt der Extraktion wurde durch die Zementation von Kupfer mit Eisen realisiert, ein lange bekannter und ausgereifter Prozess, der durch die experimentell modifizierte Zugabe an Eisen und durch Variation der Versuchsdauer für das Kupferschiefer-Haldenmaterial angepasst wurde.

Die Verknüpfung der von den Verbundpartnern entwickelten Prozessschritte zu einem einheitlichen Verfahrensschema bzw. deren Illustration erfolgte über ein Fließschema. Daraus ist mit Hilfe einer mengenmäßigen und ökonomischen Modellierung eine ganzheitliche Bilanz erstellt worden, die die Anreicherung und Ausbringung der Metalle sowie mögliche Verluste im Verfahrensgang verfolgt. So konnte eine ganzheitliche Bewertung des Verfahrens, auf Basis der kumulierten Kosten, verglichen mit dem Wert des Metallinhaltes im Mansfelder Kupferschiefer Haldenmaterial, kalkuliert werden.

2.1.4.4 Wichtigste Ergebnisse

Der Forschungsverbund hat im Zuge der Projektlaufzeit ein ganzheitliches innovatives Verfahren entwickelt, welches die allumfassende Nutzung der Mansfelder Kupferschiefer-Halden beinhaltet.

Als konkrete Ergebnisse stehen zum einen die chemisch-mineralogische Charakterisierung der Haldenkörper im Mansfelder Raum, die bislang nur durch unzureichende und sporadische Datendokumentation bekannt war, und nun durch intensive und umfassende Probenahme, Analysen und Kartierungen in einen gesicherten Datenstand gehoben wurde. Dazu waren vor allem die qualitative Anpassung und der Einsatz von präziser und dabei mobiler geochemischer Analytik erfolgreich. Der Forschungsverbund hat zum anderen offengelegt, dass Spuren- und Edelmetallgehalte, insbesondere High-Tech-Metalle wie Germanium oder Indium, wie in früheren Publikationen angenommen, nicht in wirtschaftlich gewinnbaren Mengen in den Mansfelder Halden vorkommen [Knitzschke 1966] [Hammer et al. 1988]. Dafür sind die Gehalte an Kupfer oder Silber, gemessen an ihrem Weltmarktwert und im Vergleich zu anderen, heute im Abbau stehenden Primärlagerstätten, z. T. höher als erwartet und als wirtschaftlich bedeutend einzustufen. Die geochemischen Untersuchungen zeigten ebenfalls, dass kupferhaltiges Armerz nicht nur im mergeligen Schwarzschiefer (dem Kupferschiefer sensu stricto) vorkommt, sondern dass auch Anteile der Werra-Kalksteine und Weißliegend-Sandsteine signifikante Vererzungen aufweisen [Fiedler & Borg 2012]. Durch die Untersuchung des Haldenmaterials mittels kurzweiliger Infrarot-Spektroskopie konnte herausgestellt werden, dass die das Haldenmaterial aufbauenden Gesteinstypen spektral unterschieden werden können. Damit wurde die Grundlage für eine lithologische Selektion der Haldengesteine in der Mineralaufbereitung geschaffen, welche durch den Einsatz entsprechender Sortier-Sensorik umgesetzt werden konnte. Durch mineralogische Untersuchungen an den Haldengesteinen wurde auch deren in-situ-Verwitterungsgrad

charakterisiert, mit dem Ergebnis, dass nur geringe Anteile (< ca. 10 %) des primären sulfidischen Erzminerale in sekundäre amorphe bis kryptokristalline Phasen umgewandelt worden sind, welche hydroxilierte Kupfersulfate und -karbonate, aber auch Gips und Eisenhydroxide umfassen. Dies bedeutet, dass die Haldenkörper seit ihrer z. T. mehr als 100-jährigen potenziellen Verwitterungszeit kaum durch meteorische Einflüsse verändert worden sind, und somit die Gewinnbarkeit der Wertmetalle z. B. durch randliche oder vollständige Sulfidoxidation, wenig beeinflusst wird [Kamradt & Borg 2010] [Kamradt & Liebetrau 2012].

Durch den Einsatz von sensorgestützter Sortierung konnte zudem eine signifikante Voranreicherung des Erzes erreicht werden. Dabei war ein Ansatzpunkt, nach vorgeschalteter Klassierung eine lithologische Trennung des Grobkornmassenstroms in ein Sandstein-Produkt und in das verbleibende Karbonatgestein und Kupferschiefer zu realisieren, bei dem nachfolgend eine getrennte und effizientere Kupferflotation von vererzten Sandsteinen mit hohen Ausbringungsraten erfolgt [Gramala & Skorupska 2010]. Durch den Einsatz verschiedener Sensoren (CCD, NIR, RFA) konnte durch eine zweistufige NIR-Sortierung die höchste Selektivität erreicht werden, welche die Abtrennung von 95 % des vorhandenen Sandsteins bei einer Abreicherung des organischen Kohlenstoffs von 98 % ermöglicht [Romm et al. 2012]. In Kombination mit einem neuartigen Röntgenfluoreszenz-Scanner (TiTech x-tract XRF) konnte dadurch eine 100 %-ige Erhöhung (Verdoppelung) des Kupfergehaltes im vorsortierten Material erreicht werden.

Um die Flotationsfeinheit des vorsortierten Haldenmaterials zu erreichen, wurde sowohl die klassische Zerkleinerung des Materials durch Kugelmühlen als auch die Mahlung durch Vertikalwälmühlen, welche im Bergbaubereich bisher kaum Einsatz finden, angewandt. Entsprechend der jeweiligen Vorgabe, 90 % des Aufgabematerials (d_{90}) auf den Korngrößenbereich <40 bzw. <100 μm zu mahlen, ist festzustellen, dass das Kugelmühlenprodukt mit 92 % mehr Feinstkornanteil <40 μm liefert, welcher sich in der Flotation negativ auswirken kann. Im oberen Vorgabebereich bei 100 μm ist das Mahlprodukt gleichwertig. Insgesamt liegt jedoch der Masseanteil der betrachteten Siebfraction bei der Wälmühlenerkleinerung bei 43 % und damit 11 % höher als der Anteil der Kugelmühlenerkleinerung [Lennartz 2012]. Neben einem besseren Mahlverhalten bzgl. der gewünschten Zielkorngröße ist vor allem der energieeffizientere Einsatz der Vertikalwälmühle herauszustellen, wodurch nach Bond-Index fast 50 % (!) des Energieaufwandes im Vergleich zur Kugelmühle eingespart werden können. Zusätzlich werden beim Einsatz der Vertikalwälmühlentechnik die Oberflächen des äußerst feinverteilten Sulfiderzes besser freigelegt, was sich positiv auf die Ausbringung der nachgeschalteten Flotation auswirkt.

Eine vorgeschaltete Bitumenflotation scheiterte an zu hohen Kupferverlusten im Bitumenkonzentrat. Somit konnte mit einer vierstufigen Flotation (eine Grundflotation mit drei Reinigungsstufen) unter Einsatz von vorsortiertem Material (Kupfergehalt ca. 2 %) ein Kupferkonzentrat mit 9,4 % Kupfer bei einem Ausbringen von 70 % erreicht werden. Bei einem entsprechenden halbtechnischen Versuch im Technikum mit nicht vorsortiertem Haldenmaterial konnte das Kupfer nur auf 2,4 % angereichert werden. Es ist bei beiden mehrstufigen Versuchen jedoch eine etwa vierfache Anreicherung des Kupfergehaltes zu verzeichnen. Bei vergleichenden Flotationsversuchen von Mahlprodukten aus der Kugelmühle und der Wälmühle zeigte sich bei verschiedenen Körnungen tendenziell eine selektivere Flotation der Kupferminerale beim Wälmühlenprodukt. Bei Versuchen der Säulen-

flotation (Abbildung 21) stellten sich der Waschwasserdurchsatz und der Luftvolumenstrom als die kritischen Betriebsparameter bei der Flotation des Mansfelder Haldenmaterials heraus.

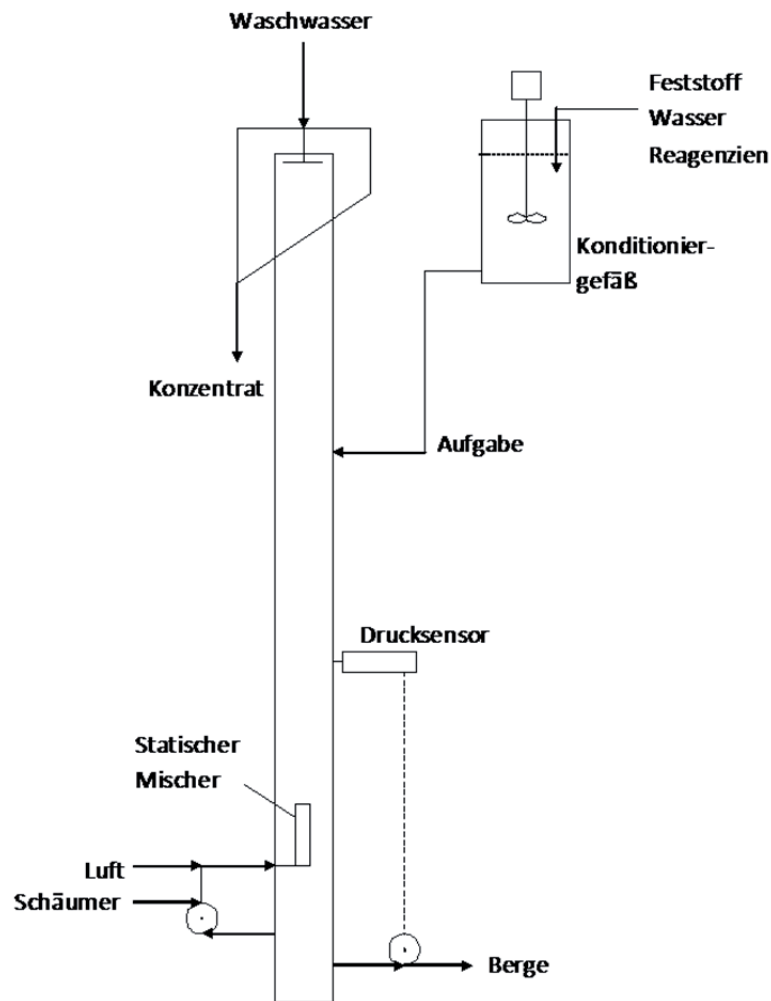


Abbildung 21: Schema zur Säulenflotation (UVR-FIA GmbH 2013)

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass mit der einstufigen Säulenflotation ein Schaumprodukt mit einem Kupfergehalt von 3,75 % bei einem Wertstoffausbringen von allerdings lediglich knapp 15 % erreicht werden kann. Dies entspricht einem Anreicherungsfaktor von 5,7. Auch mit der Säulenflotation ist ein Wertstoffausbringen von knapp 80 % erreichbar, dies jedoch nur mit einer 3,8-fachen Anreicherung. Der mit der einstufigen Säulenflotation erzielte Anreicherungsfaktor kann – wie sich im halbertechnischen Versuch zeigte – bei der Flotation mit Rührwerksapparaten nur über eine mehr als vierstufige Reinigungsflotation erlangt werden. Dieser Tatsache wurde bei dem Entwurf des Verfahrensschemas zur technischen Aufbereitung Rechnung getragen, indem die Grund- und Kontrollflotation in mechanischen Rührwerksmaschinen und die Reinigungsstufen in hochselektiv arbeitende Flotationssäulen vorgesehen ist, wodurch eine signifikante Energie- und Materialeinsparung erreicht werden kann [Schaefer & Morgenroth 2013].

Somit hat die Bestimmung der optimalen Flotationsparameter gezeigt, dass sich der hohe organische Kohlenstoffanteil und die feinen, im Durchschnitt nur einige 10-er Mikrometer großen Sulfidpartikel limitierend auf die Masseausbringung des Wertstoffes auswirken, wobei sich die einstufige Säulenflotation zur Herstellung eines Vorkonzentrates als energie-

effizienteste und ressourcenschonendste Methode im Sinne des Verbrauches von Flotationsreagenzien erwiesen hat.

In der Weiterverarbeitung des Kupfer-Vorkonzentrats zum Metallkonzentrat wurden hydro-metallurgische Laugungsversuche mit verschiedenen Reagenzien unternommen. Dabei wird die höchste Konzentration an Kupfer in der Lösung durch den Einsatz von Schwefel- bzw. Salzsäure erzielt. Zur Erhöhung der Ausbeute hat sich gezeigt, dass das Vorkonzentrat sinnvollerweise zunächst bei 450°C geröstet wird, wobei die Sulfide in Sulfate umgewandelt werden, welche besser gelöst werden können als Oxide, welche bei noch höheren Rösttemperaturen um 900°C entstehen würden.

Durch den Einsatz von Abfallsäure aus der Photovoltaik-Industrie als Lösungsmittel wurde die höchste Ausbeute (89 %) an ungeröstetem Vorkonzentrat erzielt. Die Altsäure (HNO₃) ist zwar ein kostengünstiges und ressourcenschonendes Lösungsmittel, aber sie verursacht durch eine starke exotherme Reaktion mit dem Vorkonzentrat nitrose Gase, welche durch ihre umwelt- und gesundheitsschädigende Wirkung einen Einsatz im technischen Maßstab verhindert. So wurden aus Laugungsversuchen von ungeröstetem Material mit Schwefelsäure Zementationsraten durch Zugabe von Eisenspänen ermittelt. Eine stöchiometrische Zugabe des Eisens bewirkt eine Austauschrate von 88 %. Diese kann bis auf nahezu 100 % gesteigert werden. Somit sollte zur technischen Umsetzung eine 3-stufige Laugungskaskade mit vorgeschaltetem Röstschritt implementiert werden

Aus der Marktanalyse und Bilanzierung der Gesamtheit der Prozesse lässt sich am Beispiel der Fortschrittschacht-Halde bei Eisleben folgendes Vermarktungspotenzial umreißen: Nach den Ergebnissen der besten Laborversuche können aus 100.000 m³ niedrig vererzten Kupferschiefer 900 t Cu und 5 t Ag in einer Rohlegierung, 600 t Zink sowie 500 t Bleikonzentrat gewonnen werden. Das Rohkupfer und das Blei-Konzentrat können an europäische Hüttenindustrie verkauft werden. Das Zink wird direkt an die Endverbraucher verkauft. Der gesamte erzielbare Erlös für die Pilothalde kann auf 10 Mio € geschätzt werden [Kamradt et al. 2012].

Besonders zu betonen ist, dass diese Ergebnisse im globalen Kontext übertragbar bzw. dort sogar noch effektiver umsetzbar sind und sich auf Schwarzschiefer-Halden mit ähnlichen lithologischen Charakteristika und assoziierten Metallgehalten anwenden lassen. Dabei ist der Technologietransfer auf die ungenutzten Haldenkörper der weltweit bedeutenden kupferführenden Schwarzschiefer-Lagerstätten (u. a. in Polen, Sambia, Zaire, Nord-Amerika, China und Kasachstan) ein konsequenter Schritt zur Nachnutzung von Rohstoffressourcen, die durch früher entstandene und heute nicht mehr relevante Abbaukosten und gute logistische Erreichbarkeit im Zuge der Weltmarktpreisentwicklung an Attraktivität gewinnen werden.

2.1.4.5 Zielerreichung

Der Forschungsverbund „Gewinnung von Metallen und mineralischen Produkten aus deponierten Reststoffen der ehemaligen Montanindustrie im Mansfelder Gebiet“ hat in der Projektlaufzeit in vielerlei Hinsicht die gesteckten Ziele verwirklichen können. Durch den holistischen Untersuchungsansatz aller Verfahrensschritte entlang der gesamten Bearbeitungs- und damit Wertschöpfungskette ergaben sich eine Vielzahl von Ansatzpunkten, an denen Effektivitätssteigerungen einzelner Prozessschritte oder die Möglichkeit der Gewinnung neuer mineralischer Wertstoffe realisiert werden konnten.

Dabei wurde bereits am Haldenmaterial selbst, durch die Kombination von hochsensitiver Nachweisanalytik für Spurenmetalle und schneller, präziser „On-site“-Analytik besonders in Bezug auf die Buntmetalle eine umfassende geochemische Charakterisierung des Haldenmaterials möglich. Vor allem das geochemische „Screening“ mittels portablen Röntgenfluoreszenz-Analysator ermöglicht eine schnelle und zuverlässige Bewertung der Metallgehalte und führt zu einer erheblichen Reduzierung kosten- und zeitintensiver laborativer Nachweisverfahren. Bei den mineralogischen Untersuchungen des Haldenmaterials konnten Sulfidparagenesen, Gangart und sekundär, d. h. seit der Aufhaldung des Materials gebildete Phasen vollständig identifiziert werden. Zudem wurden Informationen über Korngröße und –form sowie den Verwachsungsgrad von primären und sekundären Phasen herausgearbeitet, so dass eine schlüssige Integration der mineralogischen und geochemischen Untersuchungsergebnisse besonders in Bezug auf mineralogische Bindungsformen der Wertmetalle erarbeitet wurde. Diese petrologischen Vor- und Begleituntersuchungen sind für sämtliche nachfolgenden Aufbereitungs- und Extraktionsschritte unabdingbare Voraussetzung um zielgerichtet Wert- von Nebenmineralien zu trennen und beide Materialien einer möglichst optimalen Nachnutzung zuzuführen.

In erster Linie war es das Ziel des Verbundprojektes, wirtschaftlich marktfähige Materialien zu generieren und so die Rohstoffeffizienz umfassend zu steigern. Dabei ist oberstes Ziel, die Wertstoffe erster Ordnung, d. h. die Metalle, zu extrahieren und zu vermarkten, die Wertstoffe zweiter Ordnung, d. h. Nebenbestandteile wie Kalk- und Sandstein sowie Konglomerat als Rohstoffe für die Baustoffindustrie zu produzieren und Wertstoffe dritter Ordnung, wie das bei der Aufmahlung und Flotation anfallende Nebengesteinsmehl durch die Zementindustrie einer zumindest kostenneutralen Nachnutzung zuzuführen.

Der Einsatz von sensorgestützter Sortierung bei der Wiederaufbereitung des Haldenmaterials verbessert die Wirtschaftlichkeit des Gesamtprozesses erheblich und hat ein großes Einsparungspotenzial für wichtige Ressourcen wie Energie und Wasser, aber auch für den Verbrauch an Chemikalien und Reagenzien nachfolgender Prozessketten. Durch die selektive Separation des Materialstroms durch NIR-Sortierung und nachgeschaltetem XRF-Scanner ist zum einen die lithotyp-spezifische Aufkonzentrierung der Wertmetalle erreicht worden, zum anderen sind die Anteile von unvererztem Haldenmaterial vor der Mahlung und Flotation bzw. Laugung abgetrennt worden. Grobe Abgänge können zudem wesentlich kostengünstiger und mit weniger Umweltgefahren als z. B. feinkörnige, halbflüssige Flotationsabgänge abgelagert werden, und können als relativ hochwertige Baumaterialien oder Baustoffsubstitute genutzt werden, wie ebenfalls in dem Projekt gezeigt werden konnte [Nell 2012].

Die Anforderungen an die Flotierbarkeit von Kupferschiefer-Material sind besonders hoch, da die Oberfläche der sehr feinkörnigen und stark miteinander verwachsenen Sulfidpartikel, oftmals $< 70 \mu\text{m}$, zunächst durch die Mahlung freigelegt werden müssen, um ein „Andocken“ der Reagenzien zu ermöglichen und um in der Flotation ausgebracht werden zu können. Hier konnte im technischen Maßstab gezeigt werden, dass die Mahlung des vorsortierten Materialstroms durch den Einsatz einer Vertikalwälmühle (Abbildung 22) zur Erreichung der Zielkorngröße bei einhergehender selektiverer Flotation des Mahlgutes bei erhöhten Ausbringungsraten weitaus weniger Energie aufgewandt werden muss, woraus indirekt zu schließen ist, dass der Aufschlussgrad der Wertminerale ebenso verbessert wurde. Die mineralogischen Aufschlussuntersuchungen gaben Hinweis darauf, dass nicht ein unter-

schiedlicher Aufschlussgrad, sondern die mineralogische Verwachsungsform der nicht vollständig aufgeschlossenen vorliegenden Kupfersulfidminerale mit phyllosilikatischen und tonigen Mineralen für das schlechtere Flotationsergebnis des Kugelmühlenproduktes ausschlaggebend zu sein scheint.



Abbildung 22: Wälzmühlenbett einer Vertikalwälzmühle der Fa. Loesche GmbH (Foto: Loesche GmbH)

Auf Grund der hydrometallurgischen Untersuchungen konnte für die technische Umsetzung ein Extraktionsverfahren ermittelt werden, das eine 3-stufige Laugungskaskade mit vorgeschaltetem Röstschrift vorsieht und woraus ein marktfähiges Rohkupferpulver gewonnen werden kann.

Über die o. g. Nutzungsmöglichkeiten des gesamten Haldenmaterials in den verschiedenen Wertstoffkategorien hinaus konnte zudem gezeigt werden, dass auch die innovative Nutzung externer Prozesschemikalien wie Säuren zur anorganischen Laugungsextraktion einen signifikanten Beitrag zur Steigerung der industriellen Rohstoffeffizienz leisten können. So konnte demonstriert werden, dass Abfallsäuren regional benachbarter Industriezweige wie z. B. Mischsäuren der Solarindustrie einerseits als Extraktionsagenzien für die Metallgewinnung genutzt werden können und andererseits vor, während und nach ihrem Einsatz zu eigenen marktfähigen Produkten separiert und recycelt werden können.

2.1.4.6 Forschungsbedarf

Die ursprünglich im Antrag formulierten Untersuchungsansätze sind nahezu vollständig zu zufriedenstellenden Abschlüssen gebracht worden. Im Zuge der Forschungsarbeiten sind lediglich Erkenntnisdefizite zur der Flotierbarkeit des Materials zu Tage getreten. Hier ist weitere Forschungsarbeit zur Entwicklung eines selektiv wirkenden „Drückers“ zur Vermeidung einer Kohlenstoffanreicherung im Kupferkonzentrat notwendig. Im Hinblick auf die Flotieretechnik ist es außerdem erforderlich, das Luftdispergiersystem der Säulenflotation zur Erzeugung kleinerer Bläschen mit enger definiertem Größenspektrum bei höheren Luft-

volumina zu optimieren. Über die ursprünglich beabsichtigten Untersuchungen hinaus, haben sich diverse Innovationspotenziale aus zusätzlichen Kooperationen mit peripheren „Spin-Off-Partnern“ ergeben. So wurde mit der Arbeitsgruppe "Recycling" am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität die Verwertung von Schieferreststoffen als mineralische Baurohstoffe erforscht. Dabei wurde durch die bauphysikalische Prüfung von Schiefer- und Bergematerial zur Verwertung in der Baustoffindustrie erfasst und die Nutzung des Bergematerials zur Herstellung von Blähgranulat untersucht. Zur schnellen, zerstörungsfreien geochemischen Analyse von Großproben (> 20 kg), wurde am Forschungszentrum Jülich, Arbeitsbereich „Nukleare Entsorgung und Reaktorsicherheit (IEK-6)“, eine Pilotstudie zur geochemischen Charakterisierung mittels schneller Gamma-Neutronenaktivierungsanalyse (PGNAA) durchgeführt, welche vielversprechende Ergebnisse für die chemische Bilanzierung der enthaltenen Metalle zeigt. Anders als bei der mobilen in-situ-Analytik werden hierbei nicht nur Oberflächenkonzentrationen sondern die Konzentrationen der Gesamtprobe gemessen, wobei zudem die ansonsten für Laboranalytik übliche, zeitaufwändige Probenpräparation entfällt. Um die Nachweisgrenzen weiter zu reduzieren und das Anlagenkonzept für die mineralische Rohstoffcharakterisierung zu verbessern, wird es notwendig sein, das MEDINA-System (Multi-Element Detection based on Instrumental Neutron Activation) weiter anzupassen und zu optimieren [Huber 2013] [Havenith & Mauerhofer 2013].

Neben dem Einsatz von seit langem etablierten Zerkleinerungssystemen wie Kugelmöhlen wurde auch der alternative Einsatz von Vertikalwälmöhlen getestet. Hierbei konnte demonstriert werden, dass diese im Erzbergbau noch unüblichen Möhlen ca. 44 % weniger Energie zur Aufmahlung von Schwarzschiefer benötigen und somit weitere Untersuchungen zum Mahlverhalten, auch anderer Erztypen, initialisiert worden sind.

Alternativ zur klassischen Hydrometallurgie wurde an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Arbeitsbereich Geomikrobiologie, ein mikrobiologisches Laugungsverfahren an Kupferschiefer-Armerzen getestet. In den Laugungsexperimenten wurden Ausbringungsraten von bis zu 95 % für die Buntmetalle insgesamt, besonders aber für Kupfer und Zink, erzielt [Kamradt et al. 2012]. Weitere Studien zu mikrobiellen Laugungsverfahren wurden mit der Jacobs Universität Bremen, Bereich Geochemie, initiiert, wo zur metallspezifischen Laugung von Haldenmaterial unter Einsatz von Siderophoren untersucht wird.

Inzwischen ist von einigen der Verbundpartner ein nachfolgender Förderantrag zur Biolaugung von Kupferschiefererzen (Kurztitel: EcoMetals) im Rahmen der BMBF-Förderung der wissenschaftlich-technologischen Zusammenarbeit zwischen Deutschland und Frankreich zu nachhaltigen Technologien zur Gewinnung, Verarbeitung und Substitution wirtschaftsstrategischer Rohstoffe gestellt worden.

2.1.4.7 Ressourceneffizienzpotenzial

In der Prozesskette der Aufbereitung und Extraktion von Mansfelder Kupferschiefer-Haldenmaterial befinden sich mehrere Teilprozesse, in denen grundlegende Ressourcen wie Wasser und Energie, aber auch der Verbrauch von Prozesschemikalien, besonders stark in die Gesamtbilanz der Metallgewinnung eingehen. Besonders ressourcenschonende Verfahren sind damit von entscheidender Bedeutung für die Marktfähigkeit des Endproduktes bzw. hier-

durch kann mittels innovativer Verfahrensentwicklung bzw. –anpassung ein Marktvorteil in ökonomischer Hinsicht erreicht werden.

In der Aufbereitung der Mansfelder Kupferschiefer-Halden konnte durch den Einsatz kombinierter sensorgestützter Sortierung der Massenstrom vom Haldenkörper lithologisch separiert werden und die vorsortierten Gesteinsarten in taube und erzführende Routen getrennt werden. Dies führt zum einen zur Aufkonzentrierung des weiter zu verarbeitenden Materials, und durch gangartspezifische Verfahrensrouten für die Flotation und hydrometallurgische Extraktion werden bedeutende Mengen an nicht oder zu schwach vererzten Material aus der Prozesskette ausgeschleust. Diese können einer Nachnutzung in der Baustoffindustrie zugeführt werden, wo unter Berücksichtigung der Anforderungen an mineralische Reststoffe, gemäß den rechtlichen Rahmenbedingungen, eine Nutzung des Bergematerials z. B. als Zuschlagsstoff oder als Gesteinskörnung für den Straßenbau ermöglicht wird. Dies erfüllt auch die „Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen“ (LAGA M20), Reststoffe einer Verwertung zuzuführen und damit natürliche Ressourcen zu schonen. Der größte Energieverbrauch im Gesamtprozess der Aufbereitung des grobkörnigen Haldenmaterials besteht in der Reduzierung der Korngröße auf Flotationsfeinheit durch den Mahlprozess. Hier hat der erstmalige Einsatz von Vertikalwälzbettmühlen gezeigt, dass, im Gegensatz zur klassischen Mahlung mittels Kugelmühlen, der Energiebedarf auf die Hälfte reduziert wird. Dieser innovative Wechsel der Zerkleinerungstechnik stellt sicher den überraschendsten und größten Einzelbeitrag zur Effizienzsteigerung bzw. Energieeinsparung dar. Zudem wird durch dieses in der Bergbauindustrie bisher kaum eingesetzte Mahlverfahren ein erhöhter Aufschlussgrad der gemahlene Metallsulfid-Partikel erreicht, was sich positiv auf die Flotierbarkeit und die Wertstoffausbringung auswirkt.

Die Untersuchung der Stoff- und Energieströme durch das Institut für Industriebetriebslehre und Industrielle Produktion (IIP) des KIT und den Lehrstuhl für Bauphysik (LBP) der Universität Stuttgart haben erhebliche Einsparpotenziale durch die Implementierung der Forschungsergebnisse in den gesamten Gewinnungsprozess von Kupfer, Zink, Blei, Silber und mineralische Reststoffe aus den Kupferschiefer-Halden aufgezeigt. Die Bilanzierung, unter der Annahme konservativer marktwirtschaftlicher und technischer Kenngrößen (z. B. USD/EUR-Wechselkurs, Anlagenkapazität, Materialverfügbarkeit) stellt für den gesamten Aufbereitungsprozess vom Haldenkörper hin zu absetzbaren Metallkonzentraten (Cu, Pb, Zn, Ag) fest, dass bei einer Aufbereitung von 831.250 t/a Haldenmaterial 17.000 t marktfähige Metallprodukte auf Verbundebene generiert werden können. Durch die innovative Auslegung der Aufbereitungsmethoden ergibt sich, hauptsächlich durch die sensorgestützte Sortierung, eine Reduzierung des durch Flotation und metallurgische Extraktion zu verarbeitenden Massenstroms um 263.475 t/a. Damit einhergehend verringern sich der jährliche Energieverbrauch um 75.490 MWh und die CO₂-Emissionen um 16 Mt/a in den Prozessketten. Dabei wird das ökonomische Potenzial auf jährlich 1,5 Mio. € geschätzt. Hier zeigt sich vor allem die Hebelwirkung, die durch intelligente Vorsortierung des Haldenmaterials und durch die Anwendung eines energieeffizienteren Mahlverfahrens erreicht wird, d. h. es muss weniger, höher vererztes Material mit erheblich weniger Energie zerkleinert werden.

2.1.4.8 Ansprechpartner

Prof. Dr. Gregor Borg (gregor.borg@geo.uni-halle.de, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Economic Geology and Petrology Research Unit, 06099 Halle (Saale))

Prof. Dr.-Ing. Hermann Wotruba (wotruba@amr.rwth-aachen.de, RWTH Aachen, Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung mineralischer Rohstoffe, Lochnerstr. 4-20, Haus C, 52064 Aachen)

Dr. Michael du Bois (m.dubois@servatrix.de, Neue Mansfelder Bergwerkschaft GmbH & Co. KG, An der Hütte 6, 06311 Helbra)

Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich (bfriedrich@ime-aachen.de, IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling, RWTH Aachen, 52056 Aachen)

Dr.-Ing. Henning Morgenroth (morgenroth@uvr-fia.de, UVR-FIA GmbH, Chemnitzer Str. 40, 09599 Freiberg)

Dr.-Ing. Ralf Gorny (ralf.gorny@zincdust.eu, CONMET GmbH, Juelicher Straße 336, 52070 Aachen)

2.1.4.9 Veröffentlichungen des Verbundforschungsvorhabens

Borg, G., du Bois, M., Gorny, R., Friedrich B., Wotruba, H. & Morgenroth, H., 2011: An Integrated Process for Innovative Extraction of Metals from Mine Dumps, Abstract Achema 2012, Frankfurt.

Fiedler, M. & Borg, G., 2012: Noble metals and selected trace elements of the Kupferschiefer-type mineralization of the former Mansfeld District. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 80, p 48, ISBN 978-3-510-49228-2.

Fiedler, M., Kamradt, A. & Borg, G., 2010: Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Halden des Kupferschieferbergbaues des Mansfelder Distriktes; erste Ergebnisse, Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft fuer Geowissenschaften, 68, p. 168-169, ISBN 978-3-510-49219-0.

Fiedler, M., Romm, Ph., Raßler, St., 2012: Representative sampling of dump material with Kupferschiefer-type mineralization of the former Mansfeld District (Germany). Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 80, p 49, ISBN 978-3-510-49228-2. ISBN: 978-3-940276-44-5.

Kamradt A. & Borg G., 2010: Combined use of portable on-site exploration tools; application of handheld XRF-analyzer and shortwave infrared spectrometer on Kupferschiefer mine dumps, Mansfeld District, Germany, Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft fuer Geowissenschaften, 68, p. 285, ISBN 978-3-510-49219-0.

Kamradt, A. & Liebetrau, N., 2012: In-situ weathering of low-grade Kupferschiefer ore dumps, Mansfeld mining district, Germany. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 80, p 51, ISBN 978-3-510-49228-2.

Kamradt, A., Borg, G., Schaefer, J., Kruse, S., Fiedler, M., Romm, P., Schippers, A., Gorny, R., Bois, M., Bielick, C., Liebetrau, N., Nell, S., Friedrich, B., Morgenroth, H., Wotruba, H. and Merkel, C., 2012: An Integrated Process for Innovative Extraction of Metals from Kupferschiefer Mine Dumps, Germany. *Chemie Ingenieur Technik*, 84: 1694–1703, doi: 10.1002/cite.201200070.

Morgenroth, H. & Schaefer, J., 2011: Aufbereitung von Mansfelder Haldenmaterial. In: *Tagung Aufbereitung und Recycling 2011*, Freiberg, p. 45. (<http://www.uvr-fia.de/download/kurzfassungen/kurzfassung11.pdf>).

Romm Ph., Steppuhn Ch., Korsten, Ch. & Wotruba, H., 2012: Separation of Kupferschiefer lithology with near infrared sorting, in: *Sensor Based Sorting 2012*, Schriftenreihe der Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e.V., 128, p 63-64.

2.1.4.10 Quellen

- [ARGE TÜV Bayern/L.U.B. 1991] ARGE TÜV Bayern/L.U.B.: Umweltsanierung Mansfelder Land. Abschlußbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben "Umweltsanierung Mansfelder Land". Eisleben, 1991.
- [Babiński et al. 1973] Babiński, W.; Madej, W. & Bortel, R.: Erfüllungsbericht betreffend den 1. Teil der Untersuchungen über die Entwicklung eines Aufbereitungsverfahrens für Kupfererze aus Feld 1 der Lagerstätte Spremberg-Graustein – DDR. Instytut Metali Niezależnych, Gliwice, 1973.
- [Borg et al. 2012] Borg, G.; Piestrzyński, A.; Bachmann, G.; Püttmann, W.; Walther, S. & Fiedler, M.: An Overview of the European Kupferschiefer Deposits. *Economic Geology, Spec. Publ.* 16, 2012, S. 455-486.
- [Fiedler & Borg 2012] Fiedler, M. & Borg, G.: Noble metals and selected trace elements of the Kupferschiefer-type mineralization of the former Mansfeld District. *Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 80, 2012, S. 48.
- [Fiedler et al. 2010] Fiedler, M.; Kamradt, A. & Borg, G.: Geochemische und mineralogische Charakterisierung von Halden des Kupferschieferbergbaues des Mansfelder Distriktes; erste Ergebnisse. *Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 68, 2010, S. 168-169.
- [Hammer et al. 1988] Hammer, J.; Rösler, H. J.; Niese, S.: Besonderheiten der Spurenelementführung des Kupferschiefers der Sangerhäuser Mulde und Versuche ihrer Deutung. *Z- Angew. Geologie* 34, 11, 1988, S. 339-343.
- [Hammimi 1980] Hammimi, R.: Beitrag zur Aufbereitung sehr fein verwachsener bitumenhaltiger Cu-Zn-Erze, Typ Kupferschiefer. Dissertation, TU Clausthal, 1980.
- [Havenith & Mauerhofer 2013] Havenith, A. & Mauerhofer, E.: Multi Element Detection based on Instrumental Neutron-Activation-Analysis for the Characterization of Radioactive Waste Packages. Präsentation SAAGAS24, TU München, 2013.
- [Huber 2013] Huber, M.: Charakterisierung von geologischen Proben mittels PGNA, REM und ICP-MS. BSc-Arbeit, Lehrgebiet Nuklearchemie, FH Aachen, 2013, 48 S.
- [Gramala & Skorupska 2010] Gramala, J. & Skorupska, B.: The studies into enrichment of the ore of Lusatia copper deposit, Final IMN Report Nr 6925/10 . Annex Nr 1 Final IMN Report Nr 6925/10, Gliwice, 2010, 114 S.

- [Kamradt & Borg 2010] Kamradt A. & Borg G.: Combined use of portable on-site exploration tools; application of handheld XRF-analyzer and shortwave infrared spectrometer on Kupferschiefer mine dumps, Mansfield District, Germany. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 68, 2010, S. 285.
- [Kamradt & Liebetrau 2012] Kamradt, A. & Liebetrau, N.: In-situ weathering of low-grade Kupferschiefer ore dumps, Mansfeld mining district, Germany. Schriftenreihe der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 80, 2012, S. 51.
- [Kamradt et al. 2012] Kamradt, A.; Borg, G.; Schaefer, J.; Kruse, S.; Fiedler, M.; Romm, Ph.; Schippers, A.; Gorny, R.; Bois, M.; Bieligk, C.; Liebetrau, N.; Nell, S.; Friedrich, B.; Morgenroth, H.; Wotruba, H. and Merkel, C.: An Integrated Process for Innovative Extraction of Metals from Kupferschiefer Mine Dumps, Germany. Chemie Ingenieur Technik, 84, 2012, S. 1694–1703.
- [Knitzschke 1966] Knitzschke, G.: Zur Erzmineralisation, Petrographie, Hauptmetall- und Spurenelementführung des Kupferschiefers im SE-Harzvorland. Freib.Forsch.H., 1966, C 207, 147 S.
- [Lennartz 2012] Lennartz, J.: Vergleichsstudie zur Untersuchung der Mahlprodukte von einer vertikalen Wälzmühle zur konventionellen Kugelmühle. BSc-Arbeit, Institut für Aufbereitung mineralischer Rohstoffe, RWTH Aachen, 2012, 44 S.
- [Nell 2012] Nell, S. E.: Nutzbarmachung von Rohstoffen des ehemaligen Kupferschieferbergbaus in der Region Mansfeld. Diplomarbeit. Institut für Aufbereitung mineralischer Rohstoffe, RWTH Aachen, 2012, 77 S.
- [Romm et al. 2012] Romm Ph.; Steppuhn Ch.; Korsten, Ch. & Wotruba, H.: Separation of Kupferschiefer lithology with near infrared sorting. in: Sensor Based Sorting 2012, Schriftenreihe der Gesellschaft für Bergbau, Metallurgie, Rohstoff- und Umwelttechnik e.V., 128, 2012, S. 63-64.
- [Schaefer & Morgenroth 2013] Schaefer, J. & Morgenroth, H.: Schlussbericht zum Projekt Nr. 9010 „Gewinnung von Metallen und mineralischen Produkten aus deponierten Reststoffen der ehemaligen Montanindustrie im Mansfelder Gebiet“. Interner Bericht, UVR-FIA GmbH, Freiberg, 2013.
- [Zönnchen 1977] Zönnchen, W.: Einsatz spezieller chemischer Verfahren in Aufbereitungsprozessen. Interner Bericht, Forschungsinstitut für Aufbereitung Freiberg, 1977.