

# Rückstandsfreie Aufarbeitung von Schlacken der ehemaligen Mansfelder Kupferschieferverhüttung

Leila Miganei, Eberhard Gock, Lutz Koch, Horst Zobel und Jörg Kähler

1.	Anlass.....	1
2.	Stand der Kenntnis .....	3
3.	Charakterisierung der Schlacken.....	5
4.	Versuche zur Aufarbeitung .....	8
4. 1.	Hydrometallurgische Aufarbeitung von Kupferschlacke .....	9
4. 2.	Verfahrenskonzept .....	10
4. 3.	Reaktionskinetik .....	12
5.	Produkte .....	15
6.	Ökonomische Bewertung .....	19
7.	Zusammenfassung .....	20
8.	Literatur .....	21

## 1. Anlass

Der Kupferschieferbergbau im Mansfelder Land gehört zu den ältesten Bergbaurevieren der Welt. In ca. 800 Jahren wurden rund 2,6 Mio. Tonnen Kupfer und 4300 Tonnen Silber gewonnen. Bis zum Zeitpunkt der Schließung im Jahre 1990 betrug die zum Bergbau gehörende Belegschaft bis zu 16.000 Mitarbeiter. Die nachfolgenden Angaben stammen aus einem Kompendium von 1995 [1].

Der Kupferschiefer ist ein polymineralisches Erz, das in Form eines Flözes mit durchschnittlich 35 bis 40 cm Mächtigkeit in bis zu 1000 m Teufe angetroffen wird. Durch

mikroskopische Gefügeunterschiede gliedert sich das Kupferschieferflöz in Feine Lette, Grobe Lette, Kammschale, Schieferkopf und Schwarze Berge mit unterschiedlichem Ton- und Bitumengehalt. Der Kupfergehalt liegt zwischen 0,23% (Schwarze Berge) und 2,9% (Grobe Lette).

Von Insgesamt 46 Mineralen seien die sulfidischen Erzminerale: Bornit ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), Chalkosin ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), Chalcopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ), Sphalerit ( $\text{ZnS}$ ), Galenit ( $\text{PbS}$ ), Covellin ( $\text{CuS}$ ), Digenit ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), Tennantit ( $\text{Cu}_3\text{AsS}_{3,25}$ ), Tetraedrit ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_{3,25}$ ), Idait ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_6$ ), Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), Molybdänit ( $\text{MoS}_2$ ), Millerit ( $\text{NiS}$ ), Kobaltpentlandit ( $\text{Co, Ni, Fe}_9\text{S}_8$ ) genannt.

Der Verwachsungsgrad von Erzmineralen und Nebengestein befindet sich im submikroskopischen Bereich, sodass eine klassische Aufbereitung z. B. durch Flotation nicht möglich ist. Die metallurgische Aufarbeitung musste daher im Schmelzfluss nach Reduktion mit Koks im Schachtofen erfolgen, ohne dass zuvor die Entfernung des Bitumens und des Kohlenstoffs vorgenommen wurde.

Die metallhaltige Kupferschlacke, die seit 1860 fast 100 Jahre lang als Mansfelder Pflastersteine verwertet wurde, liegt gegenwärtig mit einer Gesamtmenge von ca. 66 Mio. Tonnen auf drei Großhalden bei Eisleben, Helbra und Vatterode. Daneben gibt es die Bergbauhalden mit im Wesentlichen taubem Gestein und Kupferschieferresten.

Ogleich die abgelagerten Schlacken aufgrund ihrer mineralogischen Zusammensetzung aus Calcium- Magnesium- Aluminium- Eisensilikaten eine hervorragende Eignung als Baustoffe besitzen, steht ihrer Verwertung ein kumulativer Schwermetallgehalt von ca. 5% entgegen, wobei die Gehalte von Zink 1,2%, Kupfer 0,23%, Kobalt 0,013%, Nickel 0,0118% und Molybdän 0,052% betragen. Die abgelagerten Schlacken stellen keine Gefährdung der Umwelt durch Metallelution und Radioaktivität dar. Die Metalle sind in der Schlacke immobilisiert.

Mit dem Ziel der nasschemischen Metallextraktion zur Gewinnung und Grenzwertregulierung hat die GbR Projekt-service Eisleben ein vom BMBF im Rahmen der r<sup>3</sup>-Initiative gefördertes Verbundvorhaben Ressourceneffizienz mit dem Titel "Metalle aus Mansfelder Kupferschlacke" (FKZ033RK017B) veranlasst. Partner sind das Institut für

Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal und die Loser Chemie GmbH. Die hier vorliegende Veröffentlichung stellt das Konzept der TU Clausthal vor.

## **2. Stand der Kenntnis**

Recherchen zum Einsatz- und den Verwertungsmöglichkeiten für die weltweit anfallenden Kupferschlacken führten im Auftrag der GbR GmbH zum Aufbau der "Datenbank Mansfeld Kupfer" (DMK), die ein mannigfaltiges Profil aufweist [2].

Mit dem Einsatz von Kupferschlacke für die Immobilisation von Schwermetallen in MVA-Flugaschen und für die Herstellung von Alinitzement befasst sich Tewelde [3]. Mit Hilfe von Mischungen aus Mansfelder Kupferschlacke mit MVA-Flugaschen, REA-Gips und Kalksteinmehl können synthetische Speicherminerale, insbesondere Chlorellestadit durch Brennen bei 900 bis 1000°C erzeugt werden. Elutionsuntersuchungen weisen nach, dass nach TA-Siedlungsabfall eine obertägige Deponierung möglich ist. Noch anspruchsvoller ist die vom gleichen Autor aus Mansfelder Kupferschlacke entwickelte Herstellung von Alinitzement. Durch Synthetisierung von Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl wurde ein Zementrohstoff mit der Hauptphase Alinit und den Nebenphasen Chlorellestadit und Chloromayenit gebildet. Nach thermischer Behandlung bei 900°C werden die zulässigen Eluatkriterien für Schwermetalle erfüllt. Hydraulisch erreicht das Produkt die Eigenschaften von Portlandzement.

Der teilweise Ersatz von Flusssand bei der Beton- bzw. Mörtelherstellung durch Kupferschlacke ist Gegenstand anderer Studien. Es wurden erfolgreiche Margen von bis zu 50% genannt. Hervorgehoben wird die Verringerung der Wasseraufnahmefähigkeit von mit Kupferschlacke versetztem Beton und die Erhöhung der Festigkeit, wenn der Anteil an Kupferschlacke nicht über 80% beträgt [4, 5, 6].

Eine relativ neue technologische Methode ist die Verwendung von Kupferschlacke für selbstverdichtenden Beton in der Bauindustrie. Damit können Mängel in Bezug auf Haltbarkeit und Langlebigkeit von Baukonstruktionen reduziert werden. Die Wirksamkeit von Kupferschlacke ist hier im Wesentlichen in ihrer günstigen Dichte begründet, die mit  $< 2,7 \text{ g/cm}^3$  deutlich über der von herkömmlichem Beton mit ca.  $2 \text{ g/cm}^3$  liegt [7].

Als weiteres Einsatzgebiet von Kupferschlacke kommt die Sicherung expansiver Untergründe beim Straßenneubau in Betracht. Bei veränderlichen Feuchtigkeitsbedingungen können sich Stabilitätsprobleme z. B. für Beleuchtungseinrichtungen, Gehwege, Stützmauern, Kanalwände, Straßendecken u. a. ergeben. Über brauchbare Ergebnisse wird durch den Einsatz von Kupferschlacke im Gemisch mit Flugasche als Sicherungsmaßnahme berichtet [8].

Kupferschlacken bieten sich weiterhin als Additiv beim Instandhaltungsbau von Straßen und zur Fahrbahnerneuerung an. Hierbei spielen die hervorragenden physikalischen und mechanischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle [9].

In einer Studie von Biswas und Satapatha [10] wird Kupferschlacke als Füllstoff in Glas-Epoxid-Verbundstoffen eingesetzt. Die Glasverbundwerkstoffe zeichnen sich durch die Erhöhung des Zugmoduls (bei max. 10% Zugabe), der Biegefestigkeit, der Scherfestigkeit und der Schlagzähigkeit aus.

Als weiteres Anwendungsfeld für den Einsatz von Kupferschlacke sei auch die Herstellung von Isoliermaterialien z. B. von Steinwolle genannt. Neben vulkanischem Basalt wird Kupferschlacke zugesetzt und zu Wärmeisoliermatten versponnen [11].

Eine bereits praktizierte attraktive Anwendung für Kupferschlacke ist die Verwertung als Strahlmittel für die Metalloberflächenbehandlung, das Entrostungsstrahlen von Brücken und Schiffsrümpfen, für Dentalarbeiten sowie Kunstguss- und Präzisionsguss-Erzeugnissen. Es sind zurzeit mehrere Hersteller von Strahlmitteln u.a. auf der Basis von Kupferschlacke tätig. Angeboten werden verschiedene Kornklassen zwischen 0,2 und 2mm. Aufgrund des hohen Zerkleinerungsaufwandes sind hohe Kilopreise gerechtfertigt [12].

Vielen genannten potenziellen Anwendungsfällen für die Verwertung von Kupferschlacke außer von Strahlmitteln steht als Hinderungsgrund die Metallfracht entgegen, für die es bis heute keine wirtschaftliche Grenzwertregulierung durch Extraktion gibt.

Weltweit sind eine Reihe von Verfahren zur Extraktion von Metallen aus Kupferschlacken unterschiedlicher Herkunft entwickelt worden [13-17].

Die hydrometallurgische Aufarbeitung durch Laugung mit Schwefelsäure, Ammoniak und Salzlösungen setzt grundsätzlich die kostenintensive Feinstmahlung voraus. Bei der Laugung von silikatischen Kupferschlacken mit Schwefelsäure wird amorphes  $\text{SiO}_2$  in Kieselsäuregel ( $\text{H}_2\text{SiO}_4$ ) überführt, das mitgelöste Wertmetalle absorbiert und die Filtration des Laugungsrückstandes erschwert [18]. Die oxydierende schwefelsaure Drucklaugung scheidet aus wirtschaftlichen Gründen bei sehr niedrigen Metallgehalten der Kupferschlacke aus [19]. Bei der offenen schwefelsauren Laugung unter Verwendung von  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen als Oxidationsmittel wird erst nach einer Laugedauer von 24 Stunden ein vollständiges Kupferausbringen erreicht [20].

Ein interessanter Verfahrensvorschlag wurde für die Aufarbeitung der Kupferschlacke der Kupferhütte Lubumbashi/Kongo mit einer Gesamtmenge von 14 Mio. Tonnen entwickelt [21]. Durch Kombination von schwefelsaurem Aufschluss ungemahlener Kupferschlacke (100% <10 mm mit 1,35% Cu, 0,86% Co, 12,53% Zn, 100 ppm Ge) und Nachröstung bei 600°C lassen sich die hierdurch oxidierten Metalle mit Wasser laugen. Bei der Röstung wird Schwefel als Brennstoff zugesetzt. Mit Hilfe eines internen Kreislaufes werden die  $\text{SO}_2$ -Abgase nach dem Bleikammerverfahren in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  überführt. Das Ausbringen liegt bei 95% Cu, 90% Co und 90% Zn. Die Aufarbeitung der schwefelsauren Lösungen erfolgt durch Solventextraktion. Aus der Bilanzierung der Massenströme des Prozesses geht hervor, dass pro Tonne Schlackenmaterial 925 kg Rückstand anfallen, zu denen noch Neutralisationsschlämme aus der Abwasserhandlung hinzukommen. Eine Verwertung der Rückstände ist nicht vorgesehen, sie sollen in einem Bergteich deponiert werden. Im Falle der Mansfelder Kupferschlacke kommt eine derartige Technologie aus ökologischen Gründen nicht in Betracht.

In der metallurgischen Literatur zur Mansfelder Kupferschlacke gibt es keine Hinweise auf eine rückstandsfreie Technologie zur Aufarbeitung, so dass hier ein völlig neuer Weg beschritten wird.

### 3. Charakterisierung der Schlacken

Zur Vermittlung eines Eindruckes vom Erscheinungsbild der Schlackenhalde der Kupferschieferverschüttung zeigt **Abbildung 1**, das zu den Betriebszeiten der Rohhütte

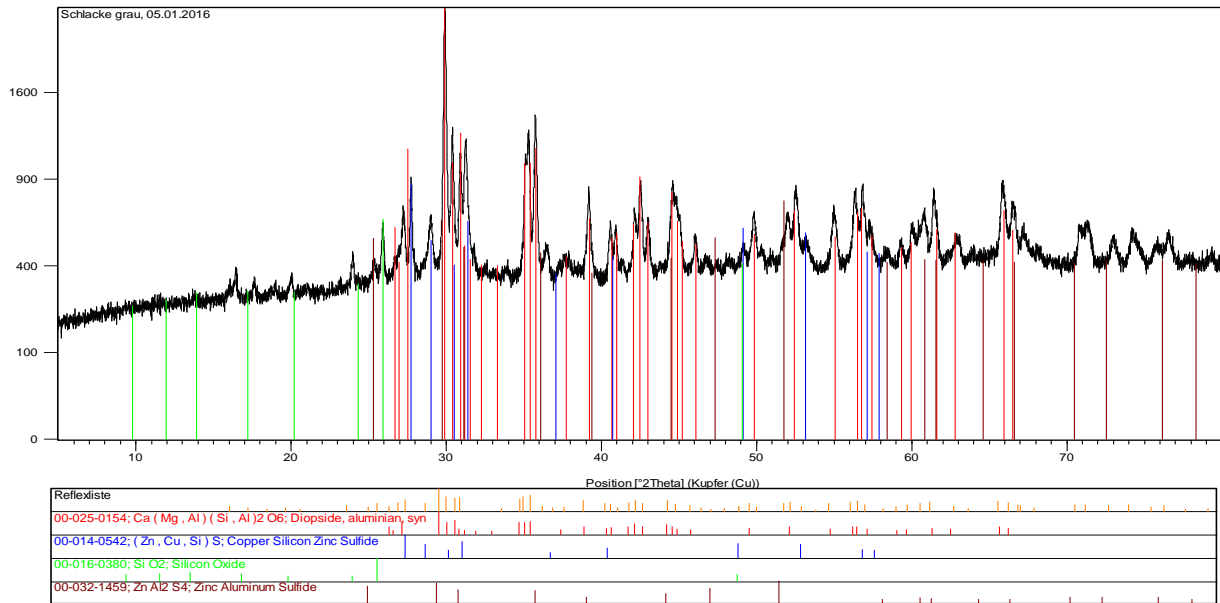
Helbra praktizierte Abkippen von flüssiger Schachofenschlacke vom Haldenkamm. Aus dem Abkühlungszyklus ergeben sich grundsätzlich zwei Strukturvarianten des Schlackenmaterials. Im Kontakt mit der Umgebungsluft entstehen schnell erstarrende Gläser und in den darunterliegenden Schichten durch langsame Abkühlung kristalline Varianten. In Bezug auf die elementare Zusammensetzung insbesondere den Metallgehalt sind die Schlackenvarianten identisch.



**Abb. 1:** Abkippen von Kupferschlacke beim Schachofenbetrieb der Rohhütte Helbra (aus dem Archiv von Dipl.-Ing. Horst Zobel, Eisleben)

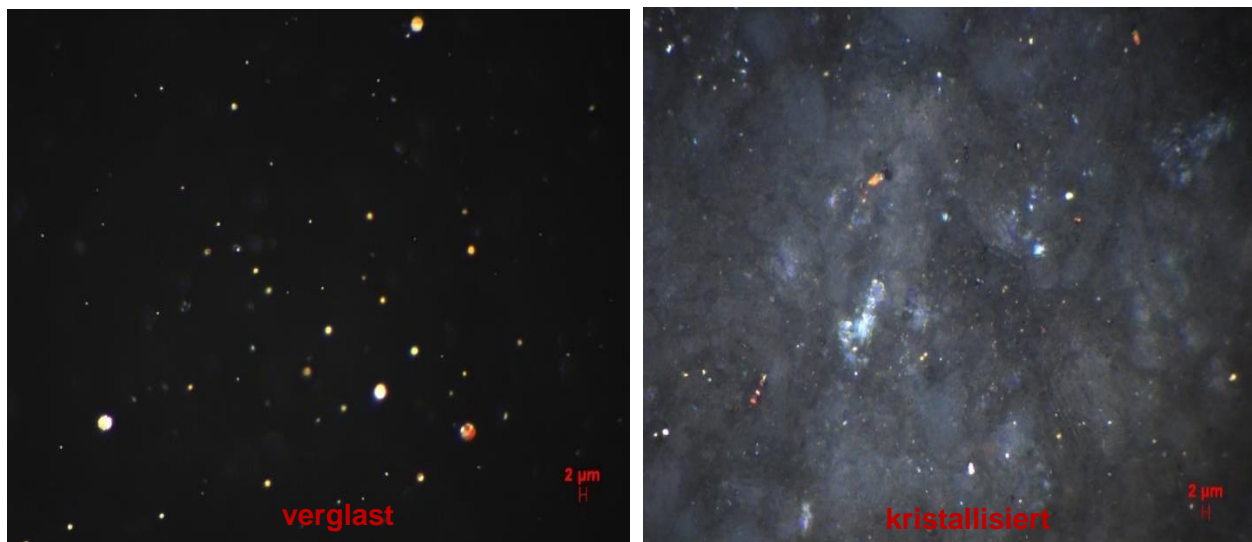
Die Röntgendiffraktometrie weist die Glasvariante als röntgenamorph aus. Für die kristalline Variante wurden folgende Mineralisationen ermittelt (siehe dazu **Abbildung 2**):

- Diopside-  $\text{Ca (Mg, Al) (Si Al)}_2\text{O}_6$ ,
- Copper Silicon Zinc Sulfide-  $(\text{Zn, Cu, Si}) \text{S}$ ,
- Silicon Oxide-  $\text{SiO}_2$ ,
- Zinc Aluminium Sulfide-  $\text{ZnAl}_2\text{S}_4$ .



**Abb. 2:** Röntgendiffraktogramm von kristallisierter Kupferhüttenschlacke

Die Anschliffe der verglasten und der kristallinen Strukturvarianten zeigen im Lichtmikroskop (siehe **Abbildung 3**) die Metallverteilung in Form von eingeschlossenen Tröpfchen im mikroskopischen Bereich.



**Abb. 3:** Erzmikroskopische Anschliffe von verglaster und kristallisierter Kupferhüttenschlacke mit eingeschlossenen Metalltröpfchen

Aufschlussreich ist weiterhin die chemische Elementanalyse, die **Tabelle 1** zu entnehmen ist. Neben Schwefel, der den Sulfidresten zu zuordnen ist, sind auch 0,5% Kohlenstoff

aus dem Schachtofenbetrieb nachweisbar. In Bezug auf die Wertstoffgewinnung kommen Zn (1,2%), Cu (0,23%), Ni (118 ppm), Co (134 ppm), Mo (322 ppm), Ce (57 ppm) sowie V (0,16%) und Pb (805 ppm) in Betracht; einschließlich des Fe-Gehaltes mit 2,7% liegt der Gesamtmetallgehalt bei ca. 5%. Von den Seltenen Erden sind sehr geringe Gehalte an Ce (57 ppm), La (25 ppm) und Nd (29) erwähnenswert. Unter diesen Voraussetzungen hat nur eine Verfahrenstechnik eine Chance, mit der es gelingt, die mineralischen Nebenprodukte als Massenprodukte zu verwerten und wieder in den Wirtschaftskreislauf einzuschleusen.

**Tab. 1:** Chemische Analyse von Kupferhüttenschlacke aus Mansfeld

Elemente	ppm	SE*	ppm	RE**	ppm
Al	72705	Ce	57	Th	<25
As	102	Dy	<5	U	<200
Ba	428	Er	<5	** Radioaktive Elemente	
C	2300	Eu	<5		
Ca	150846	Gd	<10		
Co	134	Ho	<5		
Cr	264	La	25		
Cu	2276	Lu	<5		
Fe	26943	Nd	29		
K	29759	Pr	<5		
Mg	30044	Sm	<5		
Mn	2592	Tb	<5		
Mo	322	Tm	<5		
Na	21548	Yb	<5		
Ni	118	* Seltene Erden			
P	1041				
Pb	805				
S	2585				
Si	220189				
Sr	294				
Ti	4155				
V	1564				
Y	33				
Zn	12109				

#### 4. Versuche zur Aufarbeitung

Von den drei genannten Großhalden bei Eisleben, Helbra und Vatterode stammt die letztgenannte aus den 80ziger Jahren des 19. Jahrhunderts. Hier erfolgte die Entnahme einer Großprobe von 10 Tonnen im Jahr 2015. Für die Laboruntersuchungen wurde 1



Tonne einer Vor- und Mittelzerkleinerung durch Prallbrechen unterzogen. Das Prallbrechen ist bekannt durch seine selektive Zerkleinerungswirkung. Während der mittlere Arbeitsindex  $W_{im}$  der verglasten Strukturvariante in der Größenordnung von Basalt mit ca. 19 kWh/t liegt, wird für die kristalline Strukturvariante der Arbeitsindex  $W_{im}$  auf ca. 15 kWh/t in der Größenordnung von Quarz geschätzt. Nach Bond [22, 23] stellt der mittlere Arbeitsindex den Gesamtarbeitsbedarf für die Zerkleinerung einer Masseneinheit Material von "unendlicher" Korngröße auf  $80\% < 100 \mu\text{m}$  dar, die von einer Zerkleinerungsmaschine in diesem Fall einer Bondmühle aufgebracht wird [24].

Das Verhältnis von glasiger zu kristalliner Schlacke ist etwa 1:4. Es besteht damit die Chance, Massenprodukte für unterschiedliche Einsatzgebiete herzustellen. Für Zementzuschlagstoffe kommt die kristalline Strukturvariante in Betracht. Die Verwertung der glasigen Strukturvariante verlangt ein aufwändiges Zerkleinerungskonzept, dessen Feinkornfraktion  $< 0,2 \text{ mm}$  ausgeschleust und der Verfahrenstechnik für Zementzuschlagstoffe zugeführt werden muss, um die rückstandsfreie Schlackenaufarbeitung zu gewährleisten.

#### **4. 1. Hydrometallurgische Aufarbeitung von Kupferschlacke**

Im Vergleich mit Kupferschlacken anderer Hüttenstandorte z. B. den erwähnten Schlacken von Lubumbashi im Kongo können die Kosten für den verfahrenstechnischen Aufwand für die hydrometallurgische Aufarbeitung von Mansfelder Kupferschlacke vom Erlös für den Metallinhalt nicht gedeckt werden. Es wurden verschiedene Wege für die selektive Metallextraktion besprochen:

1. Ammoniakalische Laugung,
2. Schwefelsaure Laugung,
3. Salzsäure Laugung.

Für die Ammoniakalische Laugung sprach, dass Calcium, Silizium und Eisen nicht gelöst werden. Es wurde versucht, durch Feinstmahlung auf  $100\% < 10 \mu\text{m}$  den Metallinhalt aufzuschließen. Da insbesondere bei Kupfer eine Sulfidverbindung vorliegt, musste dieser Weg wegen hoher Metallverluste aufgegeben werden.

Die schwefelsaure Laugung führt zwangsläufig zur Überführung des Calciums in Gips. Bei Einhaltung einer Suspensionsdichte kleiner als 100 g/l geht Silizium nur zum Teil in Lösung. Durch Alterung und Überschreitung des Löslichkeitsproduktes kommt es dann zur Ausfällung von Kieselsäuregel ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), das eine Volumenzunahme um den Faktor 5 bewirkt und eine Metallabsorption bewirkt. Während die Metalle Ce, Zn, Co, Ni und Mo ohne Zusatz von Oxidationsmitteln gelaugt werden können, bedarf es für die Kupferlaugung des Zusatzes von Oxidationsmitteln wie  $\text{CaO}_2$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Mit dem Einsatz von Salzsäure, deren Handhabung aus Korrosionsschutzgründen zwar schwierig ist, konnte ein Weg bestritten werden, mit dem es gelingt, Mansfelder Kupferschlacke insgesamt als sekundäre Rohstoffquelle zu erschließen.

#### **4. 2. Verfahrenskonzept**

Das Verfahrenskonzept wird in **Abbildung 4** gezeigt. Durch klassierende Sortierung der Kupferschlacke in eine glasige Variante und eine kristalline Variante werden zwei Verwertungswege aufgetan.

Die glasige Variante wird einer stufenweisen Zerkleinerung mit eingeschalteten Klassiereinrichtungen zur Strahlmittelproduktion unterzogen.

Für die kristalline Variante werden die Zerkleinerungsmaschinen aus der Strahlmittelproduktion mitbenutzt, wobei spezifische Klassiereinrichtungen entfallen.

Das auf  $< 2$  mm zerkleinerte kristalline Schlackenmaterial wird einer Nachröstung im Drehrohfen bei  $800^\circ\text{C}$  unterzogen, um die sulfidisch gebundenen Metalle, insbesondere Kupfer zu oxidieren. Der Einsatz von Oxidationsreagenzien bei der Laugung wird damit substituiert.

Aufgrund der Grundlage reaktionskinetischer Laugeuntersuchungen kann im pH-Bereich 2 bis 3 eine selektive Metalllaugung mit HCl erfolgen und eine intermediäre Auflösung und Fällung der Silikate durch eine zu hohe Säureanfangskonzentration vermieden werden. Aus der metallhaltigen chloridischen Lösung werden mit  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  teilweise mitgelöstes Calcium als  $\text{CaCO}_3$  sowie Eisen und Mangan als Hydroxide zurückgewonnen. Dieses kollektive Fällungsprodukt kann mit dem silikatischen

Rückstand wiedervereinigt werden, sodass das Silizium- Calcium- Eisenverhältnis der Ausgangsschlacke erhalten bleibt. Die bei der Fällung ebenfalls ausgefällten Metallcarbonate werden im nachfolgenden Schritt mit  $\text{NH}_4\text{OH}$  als Metallamine komplexiert und nach kollektiver und selektiver Solventextraktion mit Schwefelsäure als Sulfate gestrippt. Die reinen Metallsulfatlösungen sind dann die Vorstoffe für die elektrolytische Reinmetallherstellung.

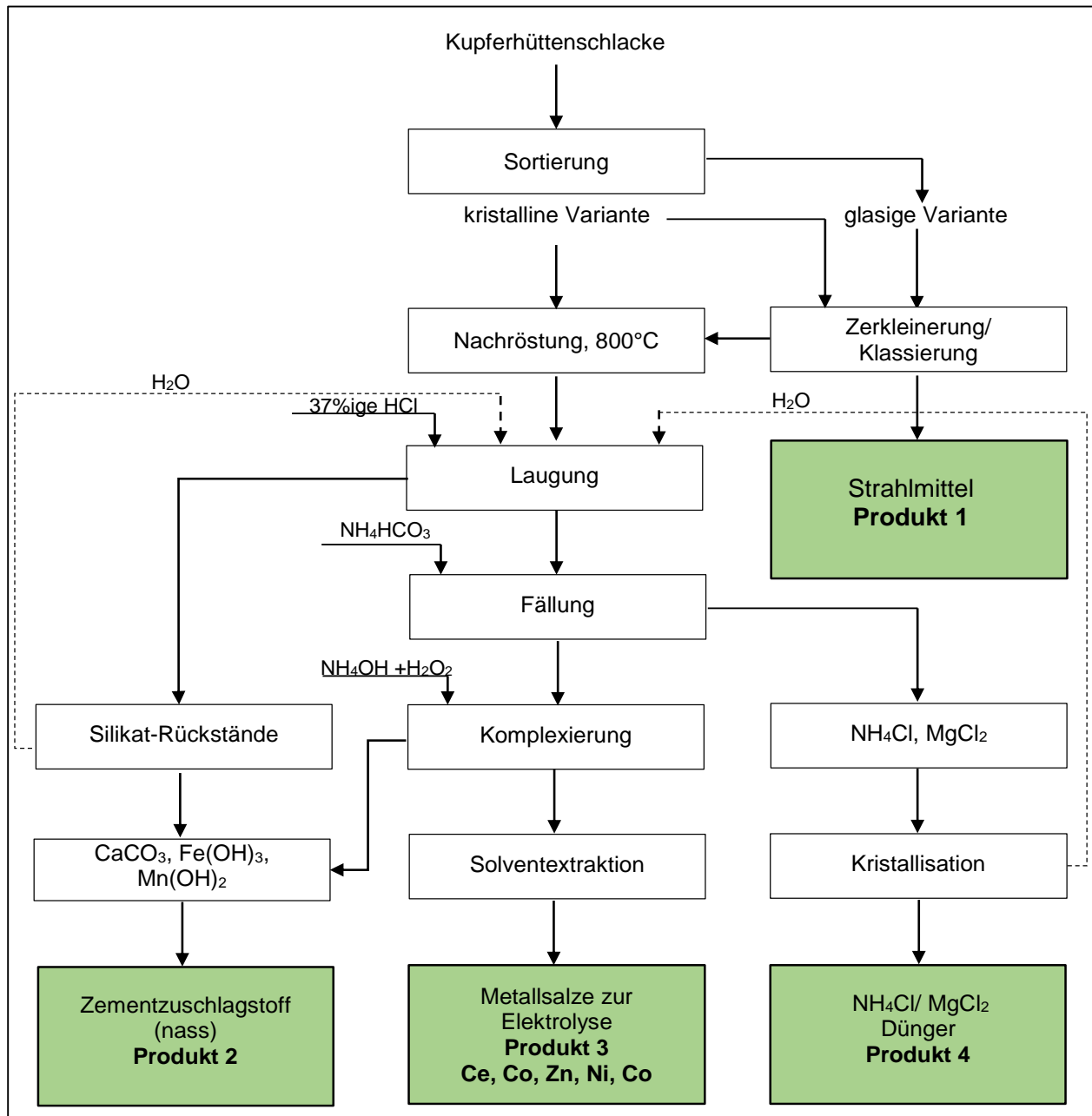
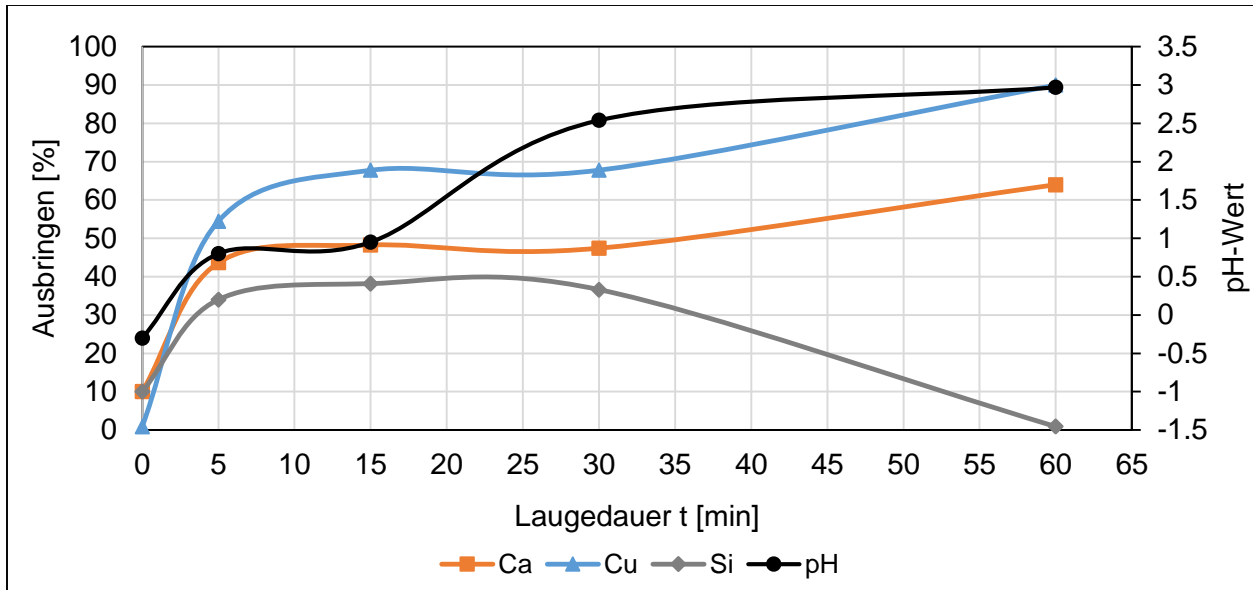


Abbildung 4: Konzept zur Aufarbeitung von Kupferschlacke

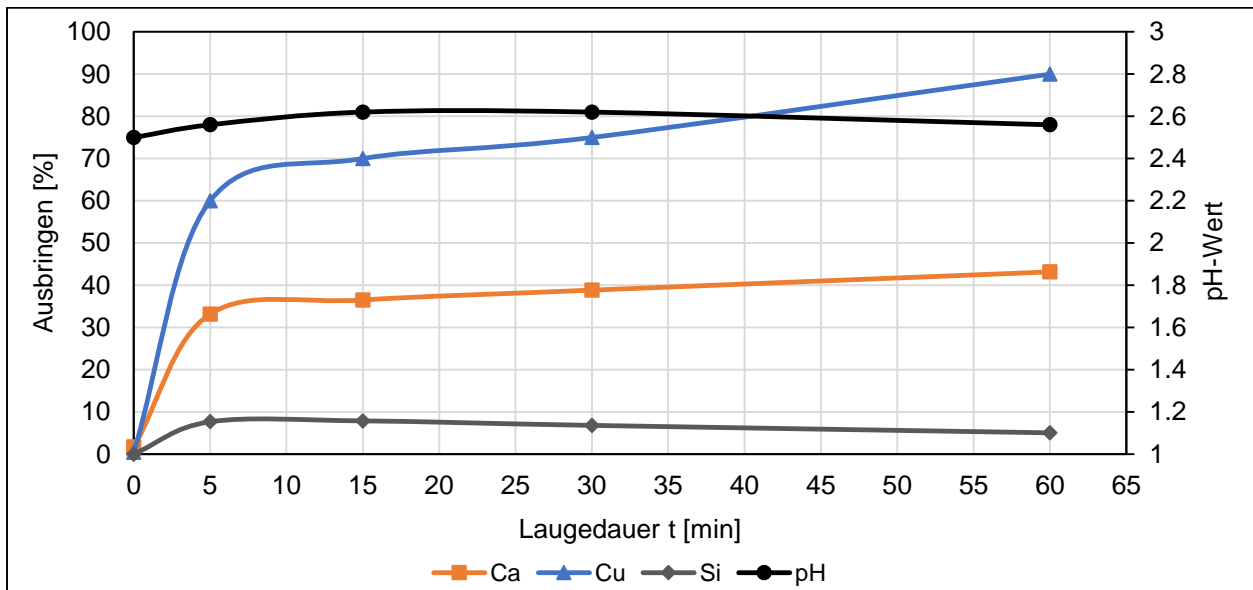
### 4. 3. Reaktionskinetik

Das Problem bei der hydrometallurgischen Aufarbeitung von Mansfelder Kupferschlacke ist die Calcium-Silikat-Matrix, in der die Metalle bzw. Metallsulfide in Form von Tröpfchen eingeschlossen sind. Wenn der Laugeprozess mit einer erhöhten Säureanfangskonzentration gefahren wird, ist eine intermediäre Auflösung von Silikaten unvermeidbar. Das gilt für die schwefelsaure und salzsaure Laugung gleichermaßen. In Abhängigkeit vom Umsatz vermindert sich mit zunehmender Laugedauer der Anteil an freier Säure. Im Bereich von pH 2 bis 3 werden die gelösten Silikate als voluminöses Kieselsäuregel ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) wieder ausgefällt. Dieses Fällungsprodukt absorbiert gelöste Metalle und erfordert einen aufwändigen Waschprozess, so dass ein geschlossener Prozesswasserkreislauf nicht realisierbar ist.

**Abbildung 5** zeigt die pH-Abhängigkeit des Laugeprozesses am Beispiel der Hauptelemente Kupfer, Silizium und Calcium. Bei einem pH-Wert von  $< 1$  werden nach 15 Minuten Laugedauer in Gegenwart von  $\text{CaO}_2$  ca. 70% des Kupfers gelöst. Gleichzeitig werden ca. 40% des Siliziums und 50% des Calciums in Chloride überführt. Bei pH 2,5 ist das Lösungs-gleichgewicht von Siliziumchlorid erreicht und Silizium fällt als stark voluminöses Kieselsäuregel ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) aus. Die freigesetzte HCl führt zu weiterer Kupferauflösung und einem Ausbringen von ca. 90%. Mit dem Verständnis dieses Reaktionsmechanismus ergibt sich die Möglichkeit, einer entscheidenden Änderung der Prozessführung. Wie aus **Abbildung 6** hervorgeht, wird die Laugung bei pH-stat 2 bis 3 geführt. Damit kann der Säurebedarf um 50% reduziert und die Auflösung der Silikatmatrix vermieden werden. Es wird mit dieser Methode eine selektive Metalllaugung erreicht. Das Kupferausbringen liegt in Gegenwart von  $\text{CaO}_2$  in der gleichen Größenordnung wie bei Säureüberschuss, wenn mit einer erhöhten Säureanfangskonzentration gefahren wird. Interessant ist weiterhin, dass mit dieser Methode auch das Calciumausbringen herabgesetzt werden kann. Bei den Untersuchungen zum Korngrößeneinfluss auf das Metallausbringen konnte festgestellt werden, dass eine Ultrafeinmahlung auf  $< 10 \mu\text{m}$  für den Aufschluss nicht erforderlich ist. Nach unserem derzeitigen Verständnis ist eine Korngröße von 100%  $< 2\text{mm}$  für den hydrometallurgischen Aufschluss von Mansfelder Kupferschlacke ausreichend.



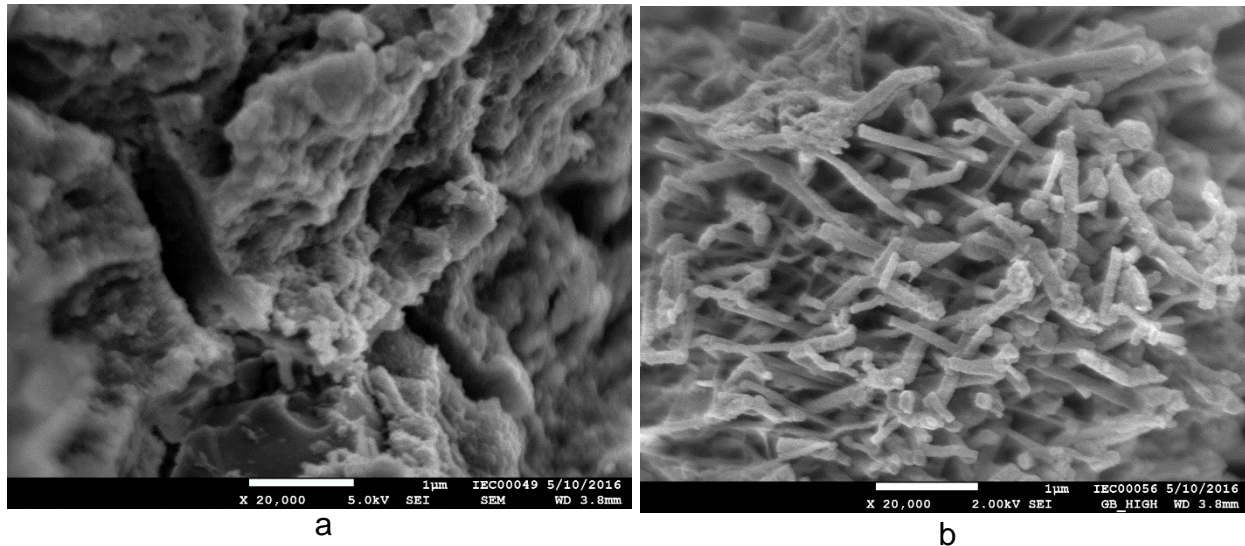
**Abb. 5:** Abhängigkeit des Laugeverhaltens von Mansfelder Kupferschlacke beim Einsatz von Salzsäure im pH-Bereich von -0,3 bis 3 am Beispiel von Calcium, Kupfer und Silizium



**Abb. 6:** Laugeverhalten von Mansfelder Kupferschlacke mit Salzsäure bei pH-stat von 2 bis 3 am Beispiel von Calcium, Kupfer und Silizium

Durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen vom Lösungsrückstand konnte bestätigt werden, dass die Metalle aus der silikatisch- carbonatischen Matrix selektiv herausgelöst werden. **Abbildung 7a** und **7b** zeigen bei 20.000facher Vergrößerung wie

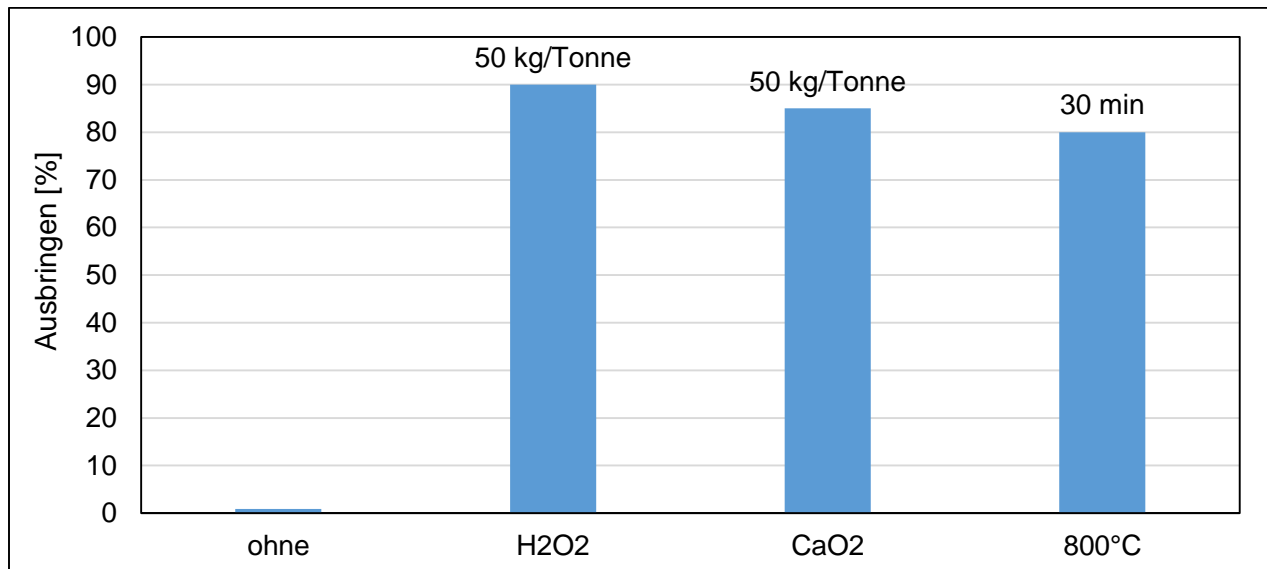
nach der Metall- und partiellen Calciumlaugung die Matrix als kristallines Gerüst stehen bleibt. Beim Einsatz dieses Rückstandes als Zementzuschlagstoff ergibt sich der Vorteil einer leichteren Mahlbarkeit, wenn eine weitere Aufmahlung erfolgen soll. Damit lassen sich zugleich die Zerkleinerungskosten entscheidend senken.



**Abb. 7a, 7b:** REM-Aufnahmen von Löserückständen der salzsauren Laugung von Mansfelder Kupferschlacke; kristallines Gerüst nach partieller Auflösung von Calcium und Metallen; Vgr. 20.000fach (Dipl.-Ing. S. Löffelholz, Institut für Elektrochemie der TUC)

Bei den Laugeversuchen hat sich generell ergeben, dass die Metalle Ce, Zn, Co und Ni außer Cu ohne Einsatz von Oxidationsmitteln gelaugt werden können. Da eine effektive Laugung der Metalle bei Raumtemperatur jedoch eine Laugedauer von mehr als 4 Stunden voraussetzt, ist eine Laugetemperatur von 70°C erforderlich. Unter diesen Bedingungen ist die Oxidation mit Luftsauerstoff aufgrund der geringen Sauerstofflöslichkeit nicht effektiv. Das gleiche gilt für den Einsatz von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, das in der Wärme schnell zersetzt wird und daher in unverhältnismäßig großen Mengen zugesetzt werden muss. Als weitere Oxidationsreaktion kommt der Umsatz von Kupfersulfid mit CaO<sub>2</sub> in Betracht, das bereits beim Mahlprozess zugesetzt werden kann. Erwartungsgemäß lassen sich Oxidationsreagenzien substituieren, wenn eine Nachröstung der Kupferschlacke im Drehrohfen bei 800°C im Durchlauf vorgenommen wird. **Abbildung 8** zeigt das Ausbringen bei der Laugung von Mansfelder Kupferschlacke

bei unterschiedlichen Oxidationsbedingungen. In allen Fällen wird ein Kupferausbringen zwischen 80 und 90% erreicht.



**Abb. 8:** Einfluss der Oxidationsmethode auf das Ausbringen von Kupfer aus Mansfelder Kupferschlacke bei der salzsauren Laugung

## 5. Produkte

Entscheidend für die Verwertung der Kupferschlacke ist die Qualität der Produkte. Wie aus der Massenbilanz der entwickelten Prozessstrategie hervorgeht, entstehen 4 Produkte:

- Produkt 1: Strahlmittel,
- Produkt 2: Zementzuschlagstoff,
- Produkt 3: Metallsalze,
- Produkt 4: Ammonium- Magnesiumchlorid-Dünger.

**Abbildung 9** zeigt die Massenbilanz des Verfahrens. Einschränkungen, die der Verwertung von Mansfelder Kupferschlacke bisher durch die Strahlenschutzverordnung §28 mit einer festgelegten Strahlenexposition entgegenstanden, wurden im Januar 2016 aufgehoben, da die zulässigen Grenzwerte zur Kontamination von Personen, Sachgütern und des Umweltbereiches im Straßenbau eingehalten werden. Ausgenommen sind nur

Produkte aus der Mansfelder Kupferschlacke für den Bau von Sportplätzen und Kinderspielplätzen [25].

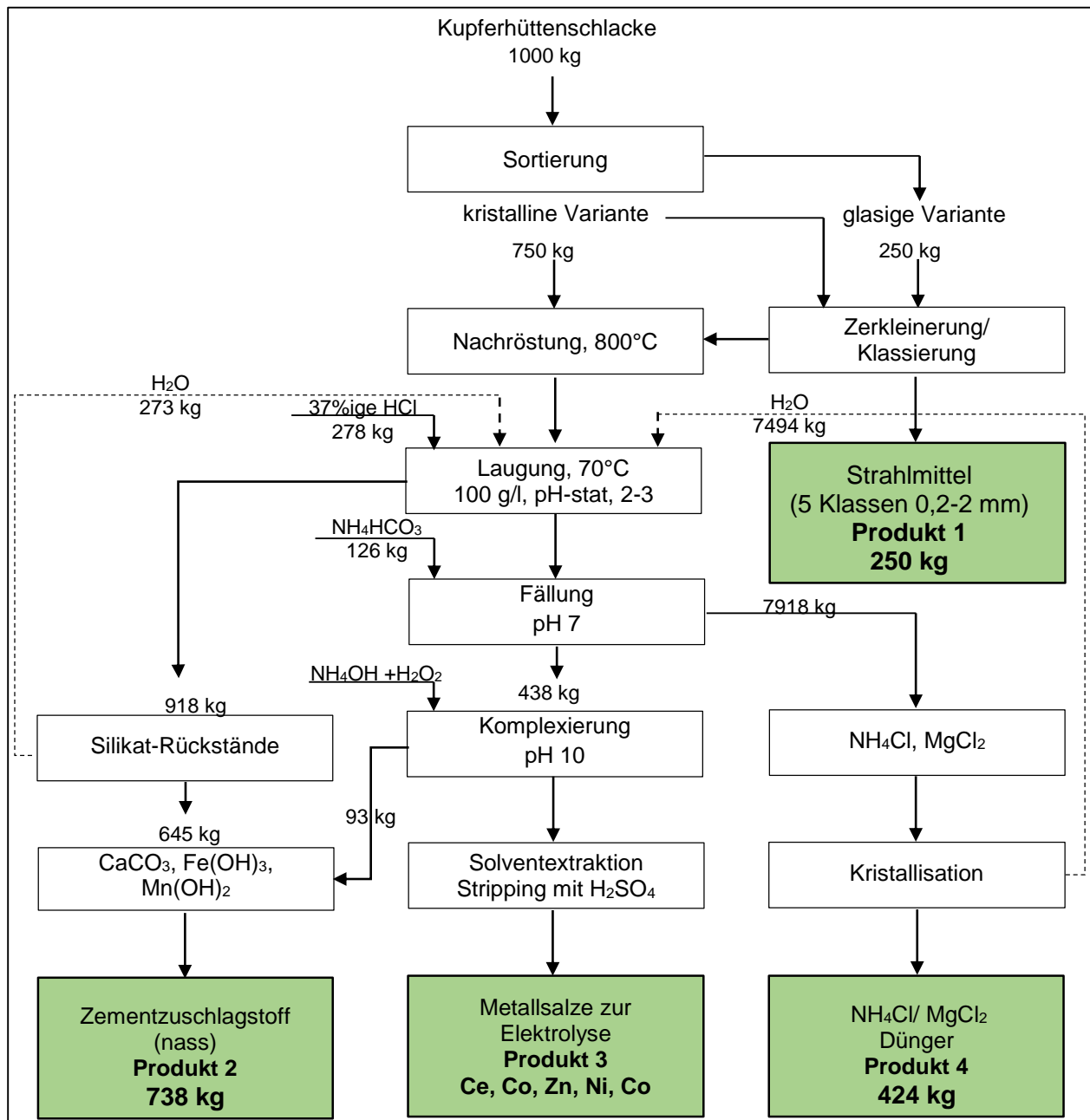


Abbildung 9: Massenbilanz bei der Aufarbeitung von Kupferschlacke

Das im Rahmen der Verwertungsstrategie anfallende Strahlungsmittel (Produkt 1) wird in geringen Mengen bereits heute hergestellt und vertrieben. Es handelt um Einwegstrahlungsmittel für den Korrosionsschutz mit Körnungen zwischen 0,2 mm bis 0,5 mm,



1 mm und 2 mm. In der vorgeschlagenen Kopplung von hydrometallurgischer Schlackenaufarbeitung und Strahlmittelproduktion ergibt sich jetzt die Chance, die Produktströme erheblich zu vergrößern und dadurch den Gesamtprozess wirtschaftlich zu gestalten.

Die Verwertung der Calcium-Silikat-Rückstände (Produkt 2) nach der Metalllaugung als nasser Zementzuschlagstoff ist ebenfalls besonders attraktiv, da gegenüber feingemahlener Schlacke im Ausgangszustand die Mischungsverhältnisse nicht durch Metallgehalte eingeschränkt und Elutionen ausgeschlossen werden. In **Tabelle 2** wird die Zusammensetzung der gewonnenen Calcium-Silikat-Rückstände der typischen chemischen Zusammensetzung eines Portlandzementklinkers gegenübergestellt. Im Vergleich zur Tabelle 1 ergibt sich durch den Laugeprozess eine brauchbare Annäherung des Laugungsrückstandes an die Zusammensetzung von Portlandzement [26].

**Tab. 2:** Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzungen der Calcium-Silikat-Rückstände der Schlackenaufarbeitung und der eines Portlandzement-Klinkers

Anteil [%]	Calcium-Silikat-Rückstände	Portland-Zement-Klinker
SiO <sub>2</sub>	50,4	16-26
CaO	15,4	58-67
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,2	4-8
MgO	4,3	1-5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2-5
K <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O	2,6/0,7	0-1
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	0-3
SO <sub>3</sub>	0,1	0,1-2,5
TiO <sub>2</sub>	0,3	0-0,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5	0-1,5

Im Falle des bei den silikatischen Laugungsrückständen auftretenden Kalkmangels muss diese Komponente ergänzt werden. Als weitere Einflussgröße kommt der Silikat-Modul in Betracht. Er ergibt sich aus dem Verhältnis der Summe aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bestimmt die Abbindegeschwindigkeit des Zementes. Liegt er zu hoch, ist mit einem langsamen Abbinden des Zementes zu rechnen. Aus dem Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ergibt sich der Tonerdemodul. Wenn er < 0,67 ist, bildet sich kein Tricalciumsilikat in der Schmelze. Mit einem Verhältnis von 3 können die Bedingungen erfüllt werden. Als Anhaltsgröße kann auch der hydraulische Modul herangezogen werden. Er ergibt sich

aus dem Verhältnis von CaO zur Summe aus SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und sollte zwischen 1,7 und 2,3 liegen. Hier muss die Ergänzung von CaO erfolgen.

Die Eigenschaften von Portlandzement werden nach ihren Klinkerphasen bestimmt. Die Phasen, die aus Calcium-Silikat-Rückständen der Mansfelder Kupferschlacke generiert werden können, sind:

- Tricalciumsilikat (Alit)- schnelle Erhärtung /hohe Festigkeit,
- Dicalciumsilikat (Belit)- langsame, stetige Erhärtung/ hohe Festigkeit,
- Tricalciumaluminat – schnelles Erstarren / empfindlich gegen saure Wässer.

Sowohl Tricalciumsilikat als auch Dicalciumsilikat ließen sich nach Ergänzung von CaO nach Brennversuchen mit den Calcium-Silizium-Rückständen der Kupferschlacke-laugung bei Temperaturen von 1450°C röntgenographisch nachweisen. Die Eignung der Laugungsrückstände als Zementzuschlagstoff ist damit belegt.

Den Vergleich der Spurenelementkonzentrationen der gelaugten Kupferschlacke mit den minimalen und maximalen Werten bei Portlandzement aus der Literatur [27] zeigt **Tabelle 3**. In allen Fällen bis auf Pb und Zn liegen die Werte unter den maximal angegebenen Spurenelementkonzentrationen.

**Tab. 3:** Gegenüberstellung der Spurenelementkonzentrationen von Portlandzement und der Laugungsrückstände von Mansfelder Kupferschlacke

Spurenelemente ppm	Rohmehl/ Portlandzement		Laugerückstände Mansfelder Kupferschlacke
	Max	Min	
Cd	6	0,03	<0,5
Co	21	3	17
Cr	712	25	100
Cu	98	14	38
Mn	3901	107	700
Ni	97	14	22
Pb	254	5	416
Tl	4,1	0,02	<2,5
Zn	6	0,03	250

Aufwändig ist die selektive Darstellung der Metallsalze bzw. der Elektrolytmetalle (Produkt 3). Es ergibt sich die Option, kollektive Metallsalzlösungen zu erzeugen und als Zwischenprodukte zu verkaufen. Damit könnten geschätzt ca. 30% der

Investitionskosten, die für die Metallgewinnung durch Solventextraktion anfallen, eingespart werden. Im Hinblick auf die erforderliche rückstandsfreie Aufarbeitung aus Mansfelder Kupferschlacke ist die Metallgewinnung eine Nische, für die das Outsourcing die kostengünstigste Variante darstellt.

Interessant für die Kostendeckung bei der Aufarbeitung von Kupferschlacke ist die Veredelung der erforderlichen Chloridfracht in Form eines  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{MgCl}_2$ -Spezialdüngers (Produkt 4).  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wird in Verbindung mit Phosphaten und Magnesiumsalzen in den asiatischen Ländern für den Reisanbau eingesetzt. Reis ist gegen nitrathaltige Düngemittel empfindlich [28]. Es kann davon ausgegangen werden, dass das anfallende Produkt 4 marktfähig ist bzw. den Vorstoff für einen finalen Reinigungsschritt erfüllen kann, um den Einfluss von Kontaminationen sicher auszuschließen.

## **6. Ökonomische Bewertung**

Wie gezeigt werden konnte, stellt die Mansfelder Kupferschlacke eine Rohstoffressource dar, die ein breites Verwertungsspektrum voraussetzt. Teillösungen wie z. B. die Metallextraktion scheiden aus ökologischer Sicht aus, da neue größere Massenströme durch den Reagenzeinsatz entstehen und Deponierungen von schlammigen Rückstände in Bergeteichanlagen mit Sickerwasserkontrollen erforderlich machen würden. Es kommen also nur Gesamtlösungen in Betracht, wobei alle entstehenden Produkte eine Win-Win-Situation zulassen müssen, die die Betriebskosten und die Abschreibungskosten für die Investition abdecken kann.

Das attraktivste Produkt sind Strahlmittelklassen für den Korrosionsschutz. Da der hierfür erforderliche Zerkleinerungs- und Klassieraufwand eine komplizierte und kostenintensive Technik verlangt, bietet es sich an, die Massenströme für die Strahlmittelherstellung und die chemische Aufarbeitung zur Grenzmetallregulierung über die gleichen Zerkleinerungs- und Klassiereinrichtungen laufenzulassen. Der erreichbare Erlös für eine Tonne Strahlmittel liegt in der Größenordnung von 2000 Euro pro Tonne.

Die Laugung bei statischen pH-Bedingungen ermöglicht eine Herabsetzung des Säureeinsatzes um 50% und die Vermeidung von Filtrationsproblemen, so dass

mehrstufige Waschprozesse entfallen und die Lösungsmittelkreisläufe stabil gehalten werden können. Gegebenenfalls kann sich ein Nassverfahren zur Klinkerherstellung anschließen. Um im Bereich der üblichen Spurenelementkonzentrationen für Zemente bleiben zu können, muss das Metallausbringen der Laugung für alle Metalle in der Größenordnung von 90% liegen. Das günstige Verhältnis der für die Zementherstellung erforderlichen Komponenten lässt einen Rohstoffpreis von mindestens 30 Euro pro Tonne rechtfertigen.

Eine weitere entscheidende ökonomische Maßnahme des Prozesses stellt der Verzicht auf eine Säureregenerierung zugunsten einer Veredelung der Chloride in Form von Ammonium-Magnesium-Verbindungen dar, die als Spezialdünger für den Reisanbau Verwendung finden können. Das beim Kristallisationsprozess anfallende Wasser geht in den Prozesswasserkreislauf zurück. Der in der Massenbilanz festgestellte Düngieranfall pro Tonne Schlacke wurde mit 424 kg bestimmt. Als Handelspreis werden 500 Euro pro Tonne angesetzt.

Die Aufarbeitung der metallhaltigen Lösungen sollte durch Outsourcing in einen Betrieb, dem die technischen Voraussetzungen zur Verfügung stehen, erfolgen. Bei den gegenwärtigen niedrigen Metallpreisen können die Investitionen für eine spezifische Anlage zur Solventextraktion und Metallelektrolyse nicht geleistet werden.

Aus der vorgestellten Kalkulation beträgt der erreichbare Gesamterlös pro Tonne Kupferschlacke, wenn 4 verkaufsfähige Produkte vorausgesetzt werden ca. 750 Euro. Damit ist die wirtschaftliche Voraussetzung für die Aufarbeitung von Kupferhüttenschlacke günstig.

## **Zusammenfassung**

Zur Verwertung der Mansfelder Kupferhüttenschlacken mit einem Aufkommen von ca. 66 Mio. Tonnen gibt es bis heute keine Verfahrenstechnik zur Aufarbeitung, die eine vollständige Beseitigung der Halden ermöglicht.

Im Rahmen der Forschungsinitiative Ressourceneffizienz des BMBF wird von den Autoren ein Konzept für die rückstandsfreie Aufarbeitung von Mansfelder Kupferhüttenschlacke vorgestellt. Das Konzept sieht die Erzeugung von 4 Produkten vor, die die ökonomische Umsetzung gewährleisten. Produkt 1 ist ein Spezialstrahlmittel für den Korrosionsschutz. Produkt 2 ist ein weitgehend metallfreier Zementzuschlagstoff, der die Anforderungen von Portlandzement erfüllen kann. Produkt 3 ist eine Metallsalzlösung, die die Metalle Ce, Cu, Zn, Ni und Co enthält, die zur Reinmetallgewinnung in die metallurgische Industrie ausgeschleust werden sollte. Mit Produkt 4 werden die Kosten für den Reagenzieneinsatz mit der Herstellung eines Spezialdüngers kompensiert. Der Gesamterlös der konzipierten Produkte rückt die Kupferhüttenschlacke in den Rang einer potenziellen Rohstoffreserve.

## Literatur

- [1]. Jankowski, G.: Zur Geschichte des Mansfelder Kupferschiefer-Bergbau. Clausthal-Zellerfeld: GDMB, 1995.
- [2]. Zobel, H.: Datenbank Mansfelder Kupferschlacke im BMBF-Projekt FKZ033RKO17B. Mansfeld, 2016.
- [3]. Tewelde, M.: Speichermineralbildung und Alinitherstellung aus MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl. Dissertation. Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg. Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technische Fakultät, 2004.
- [4]. Madheswaren, C. K.; Ambily, P. S.; Dattareya, J. K. and Rajamane, N. P.: Studies on Use of Copper Slag as Replacement Material for River Sand in Building Constructions. In: Journal of the Institution of Engineers (India): series C July-September 2014 (95, 3), S. 169–177.
- [5]. Murari, K.; Siddique, R. and Jain, K. K.: Use of waste copper slag, a sustainable material. In: Journal of Material Cycles and Waste Management January 2015 (Vol. 17, Issue 1), S. 13–26.
- [6]. Shi, C. and Qian, J.: High performance cementing materials from industrials slags. In: a-review Resources, Conservation and Recycling June 2000 (Vol. 29, Issue 3, 1), S. 195–207.
- [7]. Fadaee, M.; Mirhosseini, R.; Tabatabaei, R. and Fadaee, M. J.: Investigation on using copper slag as part of cementitious materials in self compacting concrete. In: Asian Journal of Civil Engineering (BHRC) December 2015 (Vol. 16, No. 3), S. 368–381.
- [8]. Havanagi, V. G.; Sinha, A. K.; Arora, V. K. and Mathur, S.: Waste Materials for Construction of Road Embankment and Pavement Layers. In: International Journal of Environmental Engineering Research 2012 (Vol. 1, Issue 2), S. 51–59.

- [9]. Behnood, A.; Gharehveran, M. M.; Asl, F. G. and Ameri, M.: Effects of copper slag and recycled concrete aggregate on the properties of CIR mixes with bitumen emulsion, rice husk ash, Portland cement and fly ash. In: *Construction and Building Materials* 2015 (Vol. 96), S. 172–180.
- [10]. Biswas, S. and Satapatha, A.: Use of copper slag in glass-epoxy composites for improved wear resistance. In: *Waste Management & Research* July 2010 (Vol. 28, No. 7), S. 615–625.
- [11]. Prospekt der Firma ROXUL. Ontario/Canada.
- [12]. Prospektmaterial der Firma ESK Maschinen Vertriebs GmbH/Hamburg, Strahlmittel-Einweg-Kupferschlacke-kantiges Korn, Artikelnummer: 2410269
- [13]. Das, R. P.: Recovering Cobalt from Secondary Sources in India. In: *JOM* October 1998, S. 51–52.
- [14]. Hawkins, M. J.: Recovering Cobalt from Primary and Secondary. In: *JOM* October 1998, S. 46–50.
- [15]. Whyte, R. M.; Orjans, J. R.; Harris, G.B. and Thomas, J.A.: Development of a process for the recovery of electrolytic copper and cobalt from Rokana converter slag. *Advances in Extractive Metallurgy*, IMM London 1977, S. 57–68.
- [16]. Stig, P.; Allan, N. and Sune, E.: Treatment of copper converter slags in top blowing rotary converter, Boliden Aktiebolag. Mining and Metals Division. S-93200 Skelleftehamn, Sweden.
- [17]. Floyd, J.M.L.; Leahy, G. J.; Player, R.L. and Wright, D.J.: Submerged combustion technology applied to copper slag treatment. The Aus. I.M.M. Conference. North Queensland, September 1978, S. 323-337.
- [18]. Sigg, L. und Stumm, W.: *Aquatische Chemie. eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer*. Teubner, Stuttgart, 1994.
- [19]. Anand, S.; Sarveswara, R.K. and Jena, P.K.: Pressure leaching of copper converter slag using dilute sulphuric acid for the extraction of cobalt, nickel and copper values. In: *Hydrometallurgy* October 1983, S. 303–312.
- [20]. Aydogan, A.; Canbazoglu, M. and Akdemir, U.: Processing of Hafik-Madentepper slags using conventional and leaching methods. In: *Mineral Processing on the 21<sup>st</sup> Century 2000* (Balkema), S. 529–533.
- [21]. Banza Numbi, A.: *Verfahren zur Nutzbarmachung der Kupferschlacke von Lubumbashi/R. D. Kongo*. Dissertation. Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld. Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik. Cuvillier Verlag Göttingen, 2000.
- [22]. Bond, F. C.: The third theory of comminution. In: *Mining Engng.* April 1952 (Vol. 5), S. 484–494.
- [23]. Bond, F. C.: The laws of rock breakage. Symposium Zerkleinern- Vorträge und Diskussionen des 1. Europ. Symp. Zerkleinern Frankfurt 1962, S. 194-202. Weinheim/-Bergstr.: Verlag Chemie GmbH. 1962.
- [24]. Schubert, H.: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*. 4. Auflage. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 1989.
- [25]. Information von Dr. -Ing. S. Lau. IPS Interprojekt. Systemtechnik und Service GmbH. Helbra.

- [26]. Büchel, K. H.; Moretto, H. H. und Woditsch, P.: Industrielle Anorganische Chemie. 3. Auflage. Weinheim: WILEY Verlag GmbH, 1999.
- [27]. Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R.; Hartlieb, N.; Kupsch, C.; Richers, U. und Stemmermann, P.: Heavy Metals in Cement and Concrete Resulting from the Co-incineration of wastes in Cement kilns with Regard to the Legitimacy of Waste Utilisation. Hg. v. Umwelt Bundes Amt. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, 2003.
- [28]. Winnacker, K. und Küchler, L.: Chemische Technik. Prozesse und Produkte. Anorganische Grundstoffe, Zwischenprodukte, 3. Band. Leipzig: Wiley-VCH-Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.