

# Recycling von Theisenschlämmen aus dem Mansfelder Hüttenprozess

Michael Reiß und Eberhard Gock

1.	Problem .....	561
2.	Stand der Kenntnis.....	562
3.	Theisenschlammablagerungen .....	564
4.	Charakterisierung der Theisenschlämme .....	566
5.	Drucklaugung von Theisenschlamm.....	568
6.	Laugungsprodukte .....	572
7.	Verwertungsvorschlag .....	574
8.	Zusammenfassung .....	576
9.	Literatur .....	577

## 1. Problem

Auf den Kupferhütten Eisleben und Helbra im ehemaligen Kupferschieferrevier Mansfeld fiel beim reduzierenden Schmelzen des Kupferschiefererzes auf Kupferrohstein neben Schlacke, Eisensauen und Gichtgas ein sulfidischer, bleizinkhaltiger Flugstaub an. Während der Primärflugstaub in Horizontalklassierern abgeschieden wurde, konnten die feindispersen Sekundärflugstäube erst seit Einführung einer nassen Gichtgasreinigung nach dem System von Theisen seit dem Jahr 1904 bzw. 1912 abgetrennt werden. Der anfallende Theisenschlamm wurde im Anschluss an die Entwässerung in Spitzbottichen und Absetzteichen im Drehrohrofen getrocknet, wobei die aus dem Kupferschiefer stammenden organischen Substanzen (Bitumina) abgeschwelt wurden [2, 3]. Der geschwelte Theisenschlamm bildete in der Bleihütte Hettstedt über viele Jahrzehnte das Ausgangsprodukt für die Blei- und Zinkoxidgewinnung. Außerdem wurden Cadmium, Vanadium, Rhenium, Germanium und Silber sowie weitere Metalle gewonnen. Bild 1 zeigt zur Information das Verfahrensbild der Kupferschieferverhüttung.

Mit der Stilllegung der Bleihütte Hettstedt im Jahr 1978 musste der weiterhin anfallende Theisenschlamm entsorgt werden. Dies erfolgte anfangs in kurzfristig angelegten Notteichen und ab 1980 in vorbereiteten Teichen auf der Kupferschlackehalde. Im Zuge der 1990 begonnenen Sicherungsmaßnahmen wurden die reinen Theisenschlammablagerungen

in eine Monodeponie (Teich 10) umgelagert. Aus Sicht der Kreislaufwirtschaftsgesetzgebung ist jedoch eine Deponierung der Theisenschlämme (etwa 230.000 Tonnen) problematisch. Zahlreiche Verfahrensvorschläge wurden in den letzten Jahren im Hinblick auf eine Verwertung erarbeitet, die bisher durch die chemische und physikalische Komplexität des Theisenschlammes und dem damit verbundenen hohen verfahrenstechnischen Aufwand nicht umgesetzt wurden.

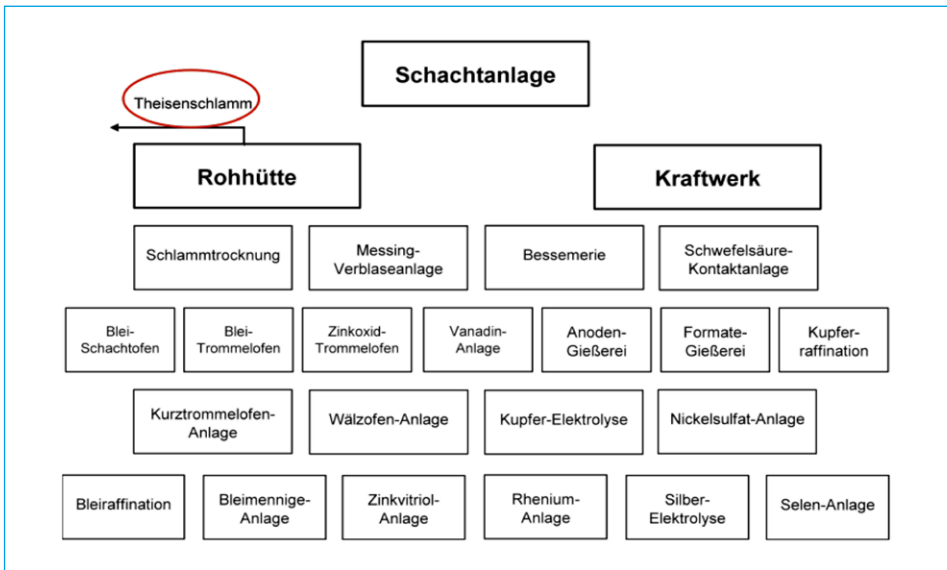


Bild 1: Verfahrensfließbild der Kupferschieferverschüttung

Vor dem Hintergrund dieser Erfahrungen wurde das am Institut für Aufbereitung und Deponietechnik (TU Clausthal) bereits 1993 vorgeschlagene nasschemische Verfahren vertieft. Das Verfahren sieht eine Gewinnung von Zink, Kupfer, Blei und gegebenenfalls Rhenium sowie eine gezielte Anreicherung der radiologischen bzw. organischen Belastungen in Teilfraktionen vor.

## 2. Stand der Kenntnis

Auf der Bleihütte Hettstedt (Bild 2) erfolgte die Blei-Zink-Trennung von geschwulstem Theisenschlamm durch differentielles Wälzen in einem Drehrohrföhrfen. Hierbei fiel neben einem bleireichen Flugstaub ein zinkreicher Klinker an. Der beim Wälzprozess gewonnene Flugstaub wurde nach einer Heißwasserlaugung zur Rheniumgewinnung im Trommelofen verklinkert, um im Schachtofen zu Werkblei verschmolzen zu werden. Der Flugstaub des Bleischachtofens diente zur Gewinnung von Cadmium und Germanium durch Laugung. In einem zweiten Wälzofen wurde der Zinkklinker teils auf Zinkoxid und in einer weiteren Anlage zu Zinksulfat weiterverarbeitet [2, 3, 12]. Nachdem die Zink- und Bleierzeugung auf der Bleihütte Hettstedt im Jahr 1978 eingestellt wurde, initiierte das Mansfeld Kombinat zahlreiche Untersuchungen zu alternativen Verwertungsmöglichkeiten für den weiterhin anfallenden Theisenschlamm.

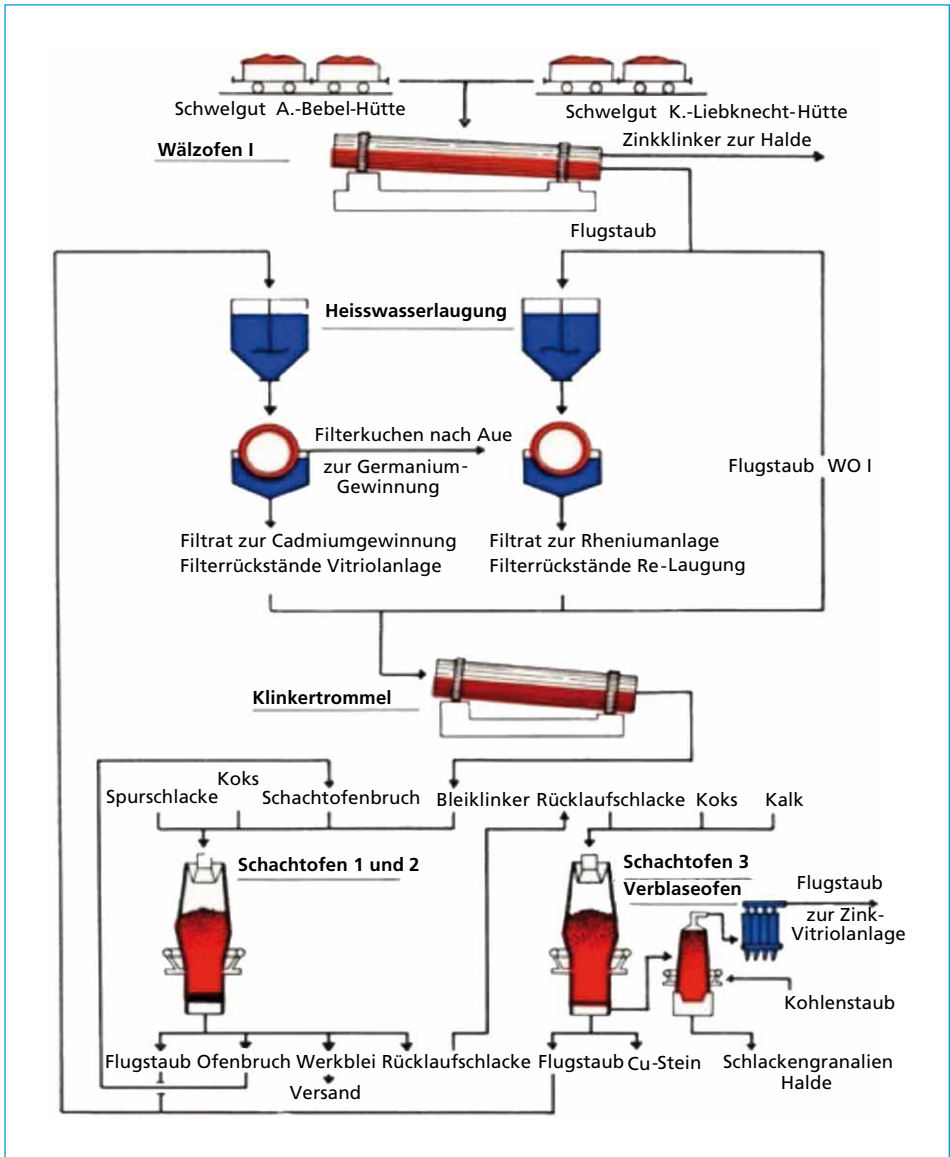


Bild 2: Verfahrensschema der ehemaligen Bleihütte Hettstedt

Der Schwerpunkt der von dem Forschungsinstitut für NE-Metalle Freiberg und der Bergakademie Freiberg durchgeführten Untersuchungen galt der oxidierenden, sulfatisierenden und chlorierenden Wirbelschichtröstung [10, 11, 13, 23] mit dem Ziel, ein laugbares oder schmelzfähiges Produkt zu erhalten. Technische Probleme ergaben sich bei der Abgasreinigung, die sich nur mit hohem finanziellen Aufwand realisieren lässt. Darüber hinaus wurden verschiedene Schmelzverfahren (z.B. Schwebeschmelzen, Wilhelmsburger Sodaschmelzen, Imperial-Smelting-Prozess, Elektroöfen, Caldo-Konverter, Outokumpu-Verfahren, *Flüssige Wanne*) auf ihre Anwendbarkeit überprüft.

Beispielsweise ergaben sich für das an der Bergakademie Freiberg entwickelte Schwebeschmelzverfahren ein polymetallischer Flugstaub, eine Metallverzettelung auf Stein und Schlacke und damit ein unzureichendes Wertmetallausbringen. Die Wertmetallanreicherung durch Flotation scheiterte an der Feinheit des Theisenschlammes und den kohlenstoffhaltigen, bituminösen Bestandteilen, so dass im Mansfeld Kombinat auch Versuche zur alkalischen Drucklaugung zur Abtrennung einzelner Spurenstoffe, wie Rhenium, Arsen, Selen und Molybdän durchgeführt wurden. Nachteilig waren hierbei die Verzettelung des Zinns und eine ungenügende Blei-Zink-Trennung. Dagegen erbrachte die saure oxidierende Drucklaugung eine gute Blei-Zink-Trennung. Mit zunehmender Laugedauer bei 120 °C und 1.000 kPa Sauerstoffpartialdruck kam es jedoch durch die Mitoxidation der Bitumina zum Stillstand der Reaktionen infolge eines CO/CO<sub>2</sub>-Puffers.

In der letzten Zeit beschäftigten sich mit der Theisenschlamm-Verwertung das Institut für Aufbereitung und Deponietechnik der TU Clausthal, das Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle und die Universität Quebec. Die beiden letztgenannten Forschungseinrichtungen führten gemeinsam Laboruntersuchungen zur Laugung unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel durch [15, 16]. Die verfahrenstechnische Umsetzung gestaltete sich aufgrund des stark exothermen und heftigen Reaktionsverlaufs schwierig.

### 3. Theisenschlammablagerungen

Nach Schließung der Bleihütte 1978 wurde der weiterhin anfallende Theisenschlamm anfänglich in acht Notteichen zwischengelagert und später nur noch in vorbereiteten Teichen (Teiche 9 und 10) auf der Berge- bzw. Schlackehalde der Kupferhütte Helbra deponiert. Da die Teiche keine Basisabdichtung besitzen, infiltrierte der Theisenschlamm teilweise in die klüftigen Halden [9, 14, 19, 20, 21]. Als 1990 die Kupferhütten Helbra und Eisleben stillgelegt wurden, erfolgt eine Konzentrierung von 230.000 Tonnen Theisenschlammablagerungen in dem von der Bergbaubehörde genehmigten Teich 10,



Bild 3:

Luftaufnahme der Theisenschlammablagerung in Teich 10 (aus dem Archiv von Horst Zobel, Lutherstadt Eisleben)

den Bild 3 als Luftaufnahme zeigt. Gegenwärtig befinden sich noch 38.000 Tonnen Schwelgut (von Bitumen befreiter Theisenschlamm) bzw. Primärflugstaub und 150.000 Tonnen Theisenschlamm-Mischmaterial an ihrem ursprünglichen Verbringungsort [1, 17, 22].

Kennzeichnend für die beschriebenen Theisenschlammablagerungen ist, dass aufgrund unterschiedlicher Ablagerungszeiträume und Zustandsformen mit verschiedenen Verwitterungszuständen gerechnet werden muss. Unter diesem Blickpunkt wird folgende Differenzierung getroffen:

- Theisenschlammablagerungen bzw. -umlagerungen in Teich 10 auf der Bergehalde (230.000 Tonnen),
- Ablagerungen von Schwelgut und Primärflugstaub auf der Schlackehalde (38.000 Tonnen),
- Theisenschlammablagerungen in der Quellwiese des Flüsschens Glume (80.000 Tonnen),
- diffuse Theisenschlammfiltrationen auf der Schlackehalde (150.000 Tonnen).

Bild 4 zeigt die Verteilung der verschiedenen Theisenschlammablagerungen am Althüttenstandort Helbra [18].

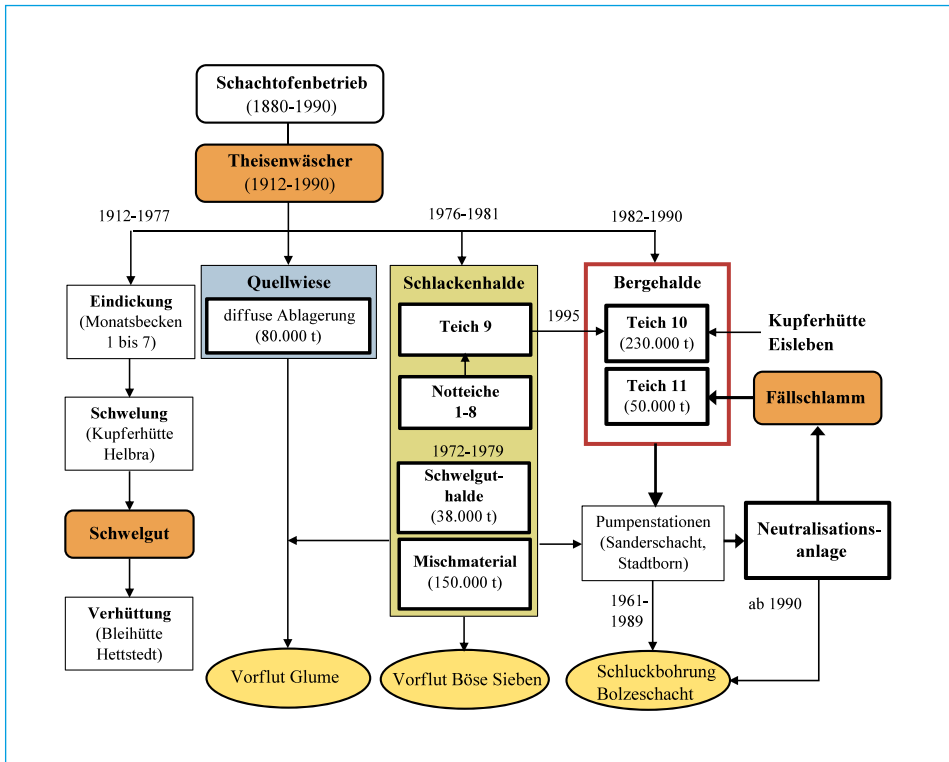


Bild 4: Theisenschlammablagerungen am Althüttenstandort Helbra

## 4. Charakterisierung der Theisenschlämme

Theisenschlamm ist ein feindisperser Sekundärflugstaub, der Konglomerate aus feinsten, bitumenverklebten Partikeln bildet, die durch Kondensation, Kristallisation, Benetzung und Lösung mit Waschwasser aus dem Gichtgas der Kupferschieferverschüttung abgeschieden wurden. Kennzeichnend ist eine Anreicherung leichtflüchtiger Schwermetalle, die infolge reduzierender Atmosphäre im Schachtofen als Sulfide vorliegen.

In Tabelle 1 sind die verschiedenen physikalischen und physikochemischen Kennwerte der unterschiedlichen Theisenschlammablagerungen zusammengefasst. Die Partikelgrößenanalyse mittels Laserbeugungsspektrometrie zeigt die extreme Feinkörnigkeit. Der  $d_{50}$ -Wert liegt je nach Zustand des Theisenschlammes zwischen 3,6 und 6,3  $\mu\text{m}$ . Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass in allen Korngrößenklassen Agglomerationen mit organischem Material auftreten. Die spezifische Oberfläche des Theisenschlammes weist eine unmittelbare Abhängigkeit vom Bitumengehalt auf. Durch BET-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass nach Abtrennung des organischen Materials durch Extraktion mit Toluol oder durch thermisches Austreiben im Schmelofen die spezifische Oberfläche von 15.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  auf 240.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  zunimmt, das entspricht einem Faktor 16. Allgemein hat sich ergeben, dass mit der Verwitterung des Theisenschlammes auch eine Umsetzung des organischen Materials und daraus folgend eine zunehmende spezifische Oberfläche verbunden ist.

Kennwert	Einheit	Theisenschlamm		
		unverwittert	teilverwittert	geschwult
Glühverlust	%	31	15	3
Aschegehalt	%	63	76	83
Korngröße				
$d_{10}$	$\mu\text{m}$	0,28	0,21	2,56
$d_{50}$	$\mu\text{m}$	3,59	3,02	6,34
$d_{90}$	$\mu\text{m}$	6,41	8,49	12,10
Feststoffdichte	$\text{g}/\text{cm}^3$	2,75	2,90	3,10
spezifische Oberfläche	$\text{cm}^2/\text{g}$	15.000	15.000	240.000
Bitumengehalt	%	8 bis 9	6 bis 7	0 bis 3
pH-Wert*		4,3 bis 4,7	4,3 bis 5,7	2,5 bis 6,4
Eh-Wert*	mV	430 bis 480	430 bis 570	460 bis 650

Tabelle 1:

Physikalische und physikochemische Kennwerte von Theisenschlämmen in verschiedenen Zuständen

Verhältnis Fest : Flüssig = 1:10

Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, weisen die verschiedenen Theisenschlammablagerungen je nach Verwitterungsgrad unterschiedliche Metall- und Schwefelgehalte auf. Der auf der Bergehalde in Teich 10 im Rahmen der Sicherungsmaßnahmen konzentriert abgelagerte Theisenschlamm ist nahezu unverwittert. Die übrigen Ablagerungen auf der Schlackehalde in Teich 9, den Quellwiesen und dem Sanderschacht haben durch den Einfluss der Verwitterung zum Teil Umwandlungen der Sulfide in Sulfate

erfahren, die weitgehend ausgelaugt sind. Signifikant ist die Abnahme von Zink, Blei und Schwefel. Nach Schätzungen haben die Ablagerungen am Sanderschacht ein Alter von etwa 30 Jahren, d. h. dass eine nahezu vollständige Schwermetallmobilisierung in diesem Zeitraum erfolgt sein muss. In diesem Fall waren die Verwitterungsbedingungen besonders günstig, da das Material als relativ dünne Schicht abgelagert wurde. Die Anreicherung von Kupfer in den verbliebenen Ablagerungen ist auf die besondere Widerstandsfähigkeit der Kupfermineralisation zurückzuführen.

Element		Bergehalde	Schlackehalde	Quellwiese	Sanderschacht
		(unverwittert)	(teilverwittert)	(verwittert)	(stark verwittert)
		%			
Zink	Zn	18,4	16,7	6,2	1,0
Blei	Pb	13,4	11,6	7,7	0,6
Kupfer	Cu	1,6	1,8	2,1	2,7
Cadmium	Cd	0,042	0,03	0,02	0,002
Eisen	Fe	1,7	1,8	4,0	4,8
Arsen	As	0,76	0,06	0,48	0,04
Zinn	Sn	1,41	1,41	0,90	0,08
Antimon	Sb	0,32	0,37	0,37	0,005
Schwefel	S <sub>ges</sub>	15,7	14,8	7,7	3,6
Silicium	Si	7,5	8,2	12,2	14,4

Tabelle 2:

Chemische Analyse verschiedener Theisenschlammablagerungen

Bild 5 zeigt eine erzmikroskopische Aufnahme mit diffuser Verteilung der beiden Hauptmetallträger Zinkblende und Bleiglanz. Die röntgenographische Analyse bestätigt, dass die wichtigsten Metalle wie Zink, Blei, Kupfer und Eisen als Sulfide in Form von Sphalerit ( $\alpha$ -ZnS), Wurtzit ( $\beta$ -ZnS), Galenit (PbS), Chalkopyrit ( $\text{CuFeS}_2$ ) und Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) vorliegen.

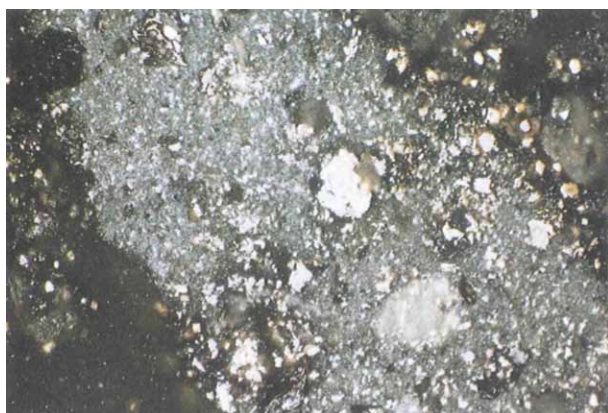


Bild 5:

Erzmikroskopischer Anschliff von Theisenschlamm (Zinkblende (hellgrau), Bleiglanz (weiß), Gießharz (dunkel), Ölimerision, Bildbreite 280  $\mu\text{m}$ )

Elemente		Theisen- schlamm	geschwelter Theisen- schlamm	extrahierter Theisen- schlamm*
		%		
Glühverlust	GV	15,4	3	5
Zink	Zn	18,4	21,16	21,29
Blei	Pb	13,4	15,26	14,75
Kupfer	Cu	1,6	1,9	1,75
Cadmium	Cd	0,04	0,04	0,04
Eisen	Fe	1,7	2,10	2,18
Antimon	Sb	0,32	0,36	0,38
Zinn	Sn	1,41	1,68	1,49
Mangan	Mn	0,034	0,039	0,037
Nickel	Ni	0,008	0,008	0,008
Arsen	As	0,76	0,78	0,80
Molybdän	Mo	0,052	0,058	0,058
Rhenium	Re	0,003	0,003	0,003
Aluminium	Al	1,41	1,6	1,49
Calcium	Ca	1,49	1,63	1,50
Magnesium	Mg	0,26	0,28	0,27
Kalium	K	1,04	1,04	0,99
Natrium	Na	0,18	0,19	0,18
Silicium	Si	7,5	9,52	9,25
Schwefel	S	15,5	17,1	16,8

Tabelle 3:

Chemische Analyse der Theisen-  
schlämme

\* Extraktion der organischen Substanz mit Toluol

Aus Tabelle 3 geht die chemische Zusammensetzung des aus der errichteten Mono-deponie (Teich 10) stammenden Theisenschlammes sowie des Theisenschlammes nach Schwelen bzw. Extraktion hervor. Die Hauptkomponenten bilden die lagerstättenspezifischen Schwermetalle Zink, Blei, Kupfer und Eisen. Die durch Verwitterung der Sulfide bedingten Sulfate und Oxide treten nur untergeordnet auf. Die übrigen, mit geringen Gehalten vorliegenden Metalle wie Zinn, Molybdän, Rhenium u. a. konnten strukturell nicht eindeutig zugeordnet werden, sie sind zum Teil an die silikatische Matrix gebunden. Eine genauere Analyse der organischen Bestandteile erfolgte durch Gaschromatographie/Massenspektroskopie, und die Radioaktivität wurde durch Gammaskopie gemessen.

## 5. Drucklaugung von Theisenschlamm

Die Aufarbeitung der sulfidischen Theisenschlämme durch oxidierende saure Drucklaugung [7] ist angesichts der Feinheit des Materials (90 Prozent < 6,4 µm, d<sub>50</sub>-Wert etwa 3,60 µm) und des hohen Bitumenanteils die sinnvollste nasschemische Verfahrensvariante zur Wertmetallgewinnung. Der Vorteil einer nasschemischen Aufarbeitung ist, dass eine Belastung der Umwelt durch Abgas und Abwasser infolge einer im geschlossenen Kreislauf verwirklichten Prozessführung nicht auftritt.



Die Laugungsversuche erfolgten in einem Rührwerksautoklaven. Im Vorfeld wurden zur Optimierung der Reaktionsparameter verschiedene Mineralsäuren (Salpeter-, Phosphor-, Salz- und Schwefelsäure) getestet. Die Mineralsäuren wurden an Hand des generellen Wertmetall-Ausbringens, der Blei-Zink-Trennung, der Lösungsverunreinigungen, der Korrosivität und der Reagenzienkosten bewertet. Danach erfüllt Schwefelsäure in hervorragender Weise die Anforderungen an einen nahezu vollständigen Aufschluss der Theisenschlämme. Der Reaktionsmechanismus der oxidierenden schwefelsauren Drucklaugung beruht auf der Überführung der vorliegenden Metallsulfide in Sulfate. Infolge unterschiedlicher Löslichkeiten fallen als Produkte gelöstes Zinksulfat und schwerlösliches Bleisulfat neben Silikaten und schwerlöslichen Metalloxiden an.

Für die Optimierung der Laugung wurde die Reaktionstemperatur vorangestellt. Bild 6 zeigt am Beispiel des Zinkausbringens den Einfluss der Laugetemperatur und der Laugedauer. Für den technischen Laugebetrieb ist eine Laugetemperatur von 170 °C mit einem Zinkausbringen von über 90 Prozent günstig.

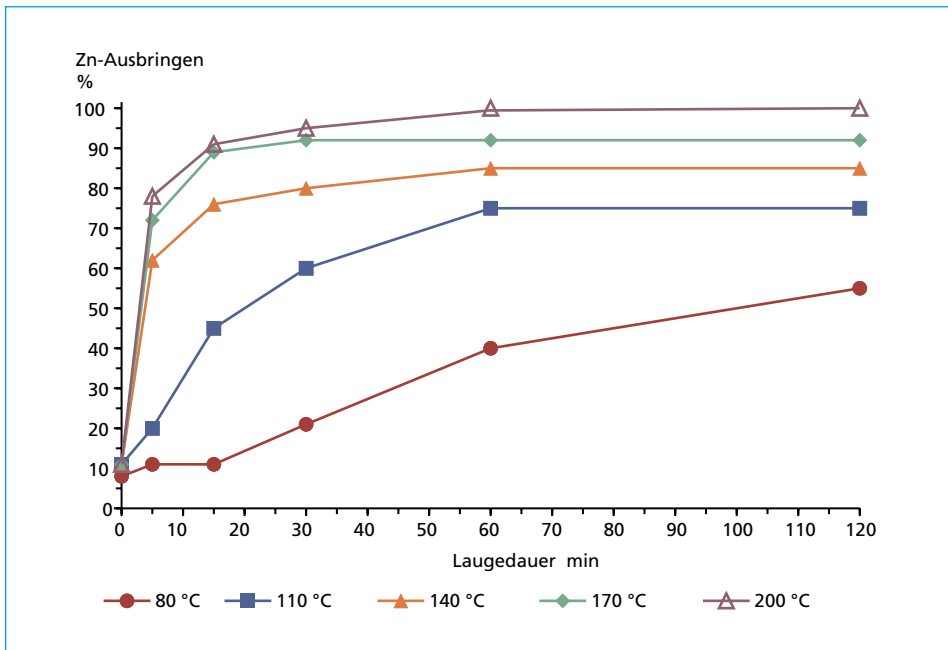


Bild 6: Einfluss der Reaktionstemperatur bei der Drucklaugung von Theisenschlamm am Beispiel des Zinkausbringens ( $p_{O_2} = 10 \text{ bar}$ ,  $c_{\text{Feststoff}} = 100 \text{ g/l}$ ,  $c_{\text{Säure}} = 0,7n \text{ H}_2\text{SO}_4$ ,  $n = 600 \text{ min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ges.}} = 120 \text{ min}$ )

Zur Ermittlung der materialspezifischen Einflussgrößen auf die Laugungskinetik der Theisenschlämme wurden verschiedene Vorbehandlungsmethoden überprüft. Im Einzelnen wurde der Einfluss der Bitumina und der Mineralstruktur auf die Reaktionskinetik der Auflösung betrachtet. Die Beseitigung der Bitumina erfolgte durch Schwelen bei 450 °C (unter Sauerstoffausschluss) bzw. durch Extraktion mit Trichlorethylen. Die Beeinflussung der Mineralstruktur [4] wurde durch mechanische Aktivierung in einer

Exzenter-Schwingmühle der Fa. Siebtechnik vorgenommen [5]. Wie aus Bild 7 am Beispiel von Zink hervorgeht, wird nach Abtrennung der Bitumina ein vollständiges Zinkausbringen bereits nach einer Laugedauer von 30 Minuten erreicht. Durch mechanische Aktivierung gelingt ebenfalls ein vollständiges Zinkausbringen, jedoch ist eine Laugedauer von 120 Minuten erforderlich. Verfahrenstechnisch ergibt sich daher die Option, anstelle des Schwelens die Schwingmahlung einzusetzen, um die Bitumina zu oxidieren. Es ist bekannt, dass beim kontinuierlichen Drucklaugungsprozess die Oxidation von Bitumina zu einem Boudouard-Gleichgewicht von  $\text{CO}/\text{CO}_2$  führt und die Wirksamkeit von Sauerstoff blockiert wird. Im Falle der oxidierenden Drucklaugung von Theisenschlamm ohne vorherige Schwelung musste die Gasatmosphäre über einen Bypass periodisch ausgetauscht werden.

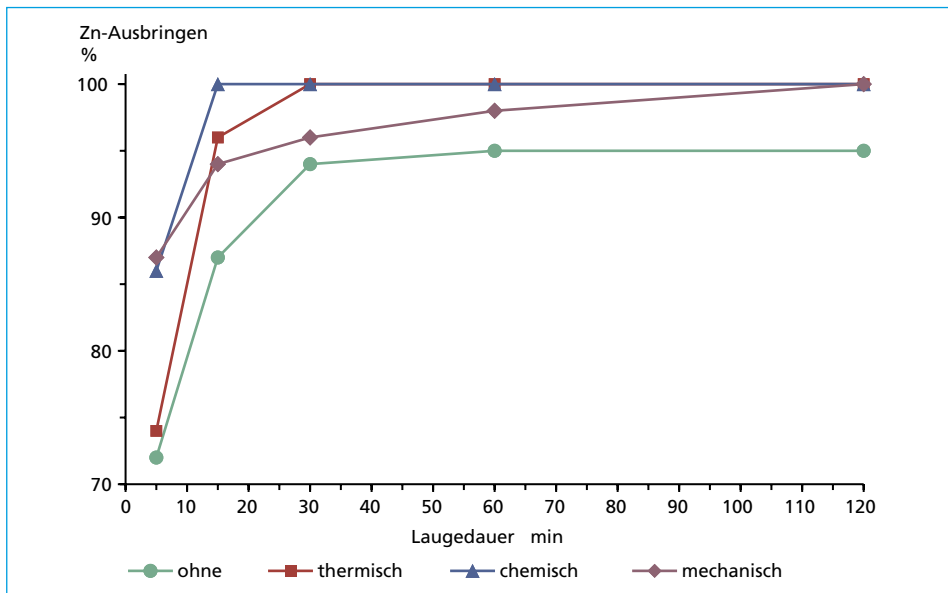


Bild 7: Einfluss der Vorbehandlung von Theisenschlamm am Beispiel des Zinkausbringens ( $T = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 10\text{ bar}$ ,  $c_{\text{Feststoff}} = 100\text{ g/l}$ ,  $c_{\text{Säure}} = 0,7\text{ n H}_2\text{SO}_4$ ,  $n = 600\text{ min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ges.}} = 120\text{ min}$ )

Als weitere entscheidende Einflussgröße wurde der Einfluss des Feststoffgehaltes pro Liter überprüft, da diese Prozessvariante den Durchsatz entscheidend bestimmt. Wie aus Bild 8 wiederum am Ausbringen von Zink gezeigt werden kann, kann mit Feststoffgehalten bis  $350\text{ g/l}$  bei Originaltheisenschlamm gefahren werden. Das Optimierungspotenzial liegt in der Art der Vorbehandlung.

Ebenfalls mit Originaltheisenschlamm zeigt Bild 9 den kollektiven Metallaufschluss durch Drucklaugung bei  $170\text{ }^\circ\text{C}$  und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10\text{ bar}$  mit  $0,7\text{ n H}_2\text{SO}_4$ . Während Blei in Form von  $\text{PbSO}_4$  vollständig in den Rückstand überführt wird, wird das niedrigste Metallausbringen für Rhenium mit  $70\text{ Prozent}$  erreicht. Wie oben gezeigt wurde, kann dieses Ergebnis durch thermische oder mechanische Vorbehandlung noch signifikant verbessert werden.

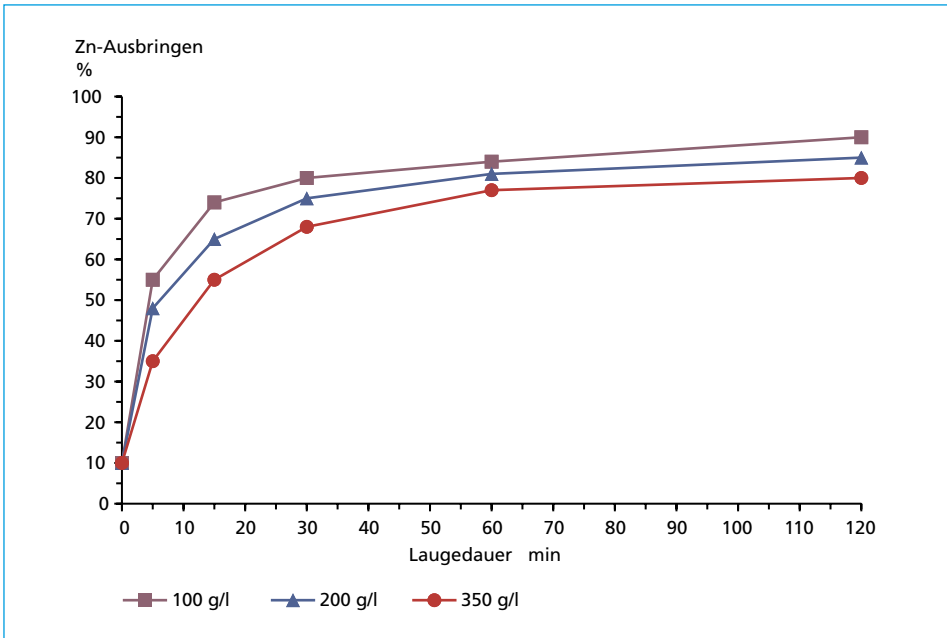


Bild 8: Einfluss der Feststoffkonzentration bei der Drucklaugung von Theisenschlamm am Beispiel des Zinkausbringens ( $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{O}_2 = 10\text{ bar}$ ,  $c_{\text{Säure}} = 0,7\text{ n H}_2\text{SO}_4$ ,  $n = 600\text{ min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ges.}} = 120\text{ min}$ )

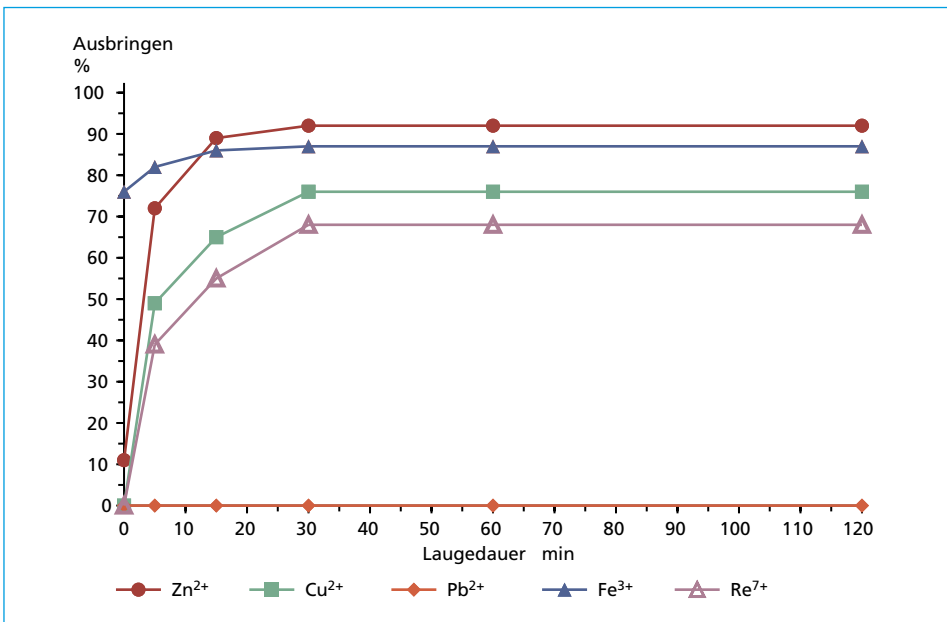


Bild 9: Einfluss der oxidierenden schwefelsauren Drucklaugung von Originaltheisenschlamm auf das Ausbringen von Zn, Cu, Pb, Fe und Re ( $T = 170\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{O}_2 = 10\text{ bar}$ ,  $c_{\text{Feststoff}} = 100\text{ g/l}$ ,  $c_{\text{Säure}} = 0,7\text{ n H}_2\text{SO}_4$ ,  $n = 600\text{ min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ges.}} = 120\text{ min}$ )

## 6. Laugungsprodukte

Zur Erzeugung marktfähiger Produkte wurde für die Filtrate aus der Drucklaugung die Solventextraktion als selektives Anreicherungsverfahren getestet. Insbesondere zur Gewinnung der Kupfer- und Zinkgehalte stellt sie ein geeignetes Verfahren dar. So lassen sich bei Verwendung von Kelex 100 als Extraktionsmittel durch pH-Anhebung von 0 auf 3 nacheinander Kupfer und Zink extrahieren.

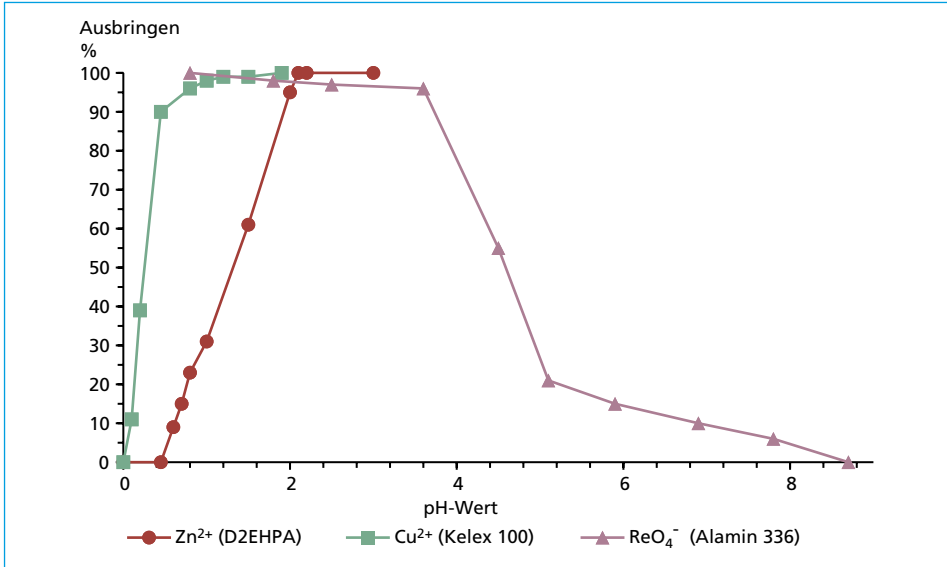


Bild 10: Solventextraktion von Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> und ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> aus dem Drucklaugungsfiltrat der Theisenschlämme

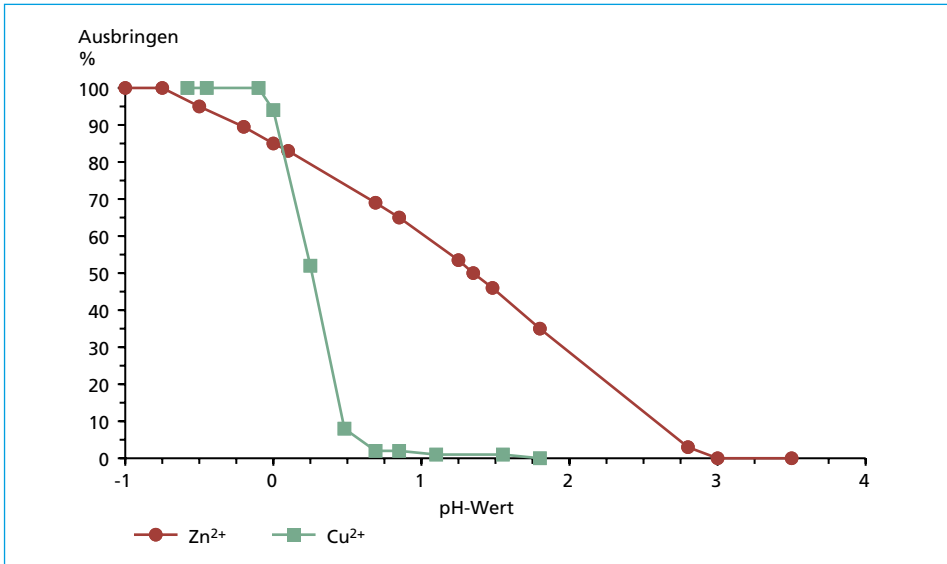


Bild 11: Stripping von Zn<sup>2+</sup> und Cu<sup>2+</sup> aus dem Solventextrakt

Bei Verwendung unterschiedlicher Extraktionsmittel für Kupfer und Zink, wie z.B. Kelex 100 und D2EHPA, ist die Extraktion auch im gleichen pH-Bereich möglich, so dass ein Aufsalzen der Lösung vermieden wird (Bild 10). Die Gewinnung von Rhenium ist durch Extraktion mit Alamin 336 durchführbar [6]. Aus den beladenen organischen Phasen können die extrahierten Metalle mit Schwefelsäure effizient gestrippt werden. Die pH-Isothermen zum Stripping für Kupfer und Zink sind in Bild 11 dargestellt.

Die Röntgendiffraktometeranalyse des Drucklaugungsrückstandes weist im wesentlichen Bleisulfat und Quarz nach. Die Abtrennung des Bleis aus dem Drucklaugungsrückstand wurde daher durch offene Rührlaugung mit ammoniakalischem di-Natriumtartrat vorgenommen (Bild 12). Mit der selektiven Abtrennung des Bleis als löslicher Tartratkomplex und der anschließenden Fällung mit Schwefelsäure in Form von Bleisulfat wird eine Anreicherung der aus dem Kupferschiefer stammenden Radionuklide im Bleisulfatkonzentrat erreicht (Tabelle 4). Die aufgeführten Zerfallsraten belegen, dass die Radioaktivität im Wesentlichen von dem Bleisotop 210 ausgeht.

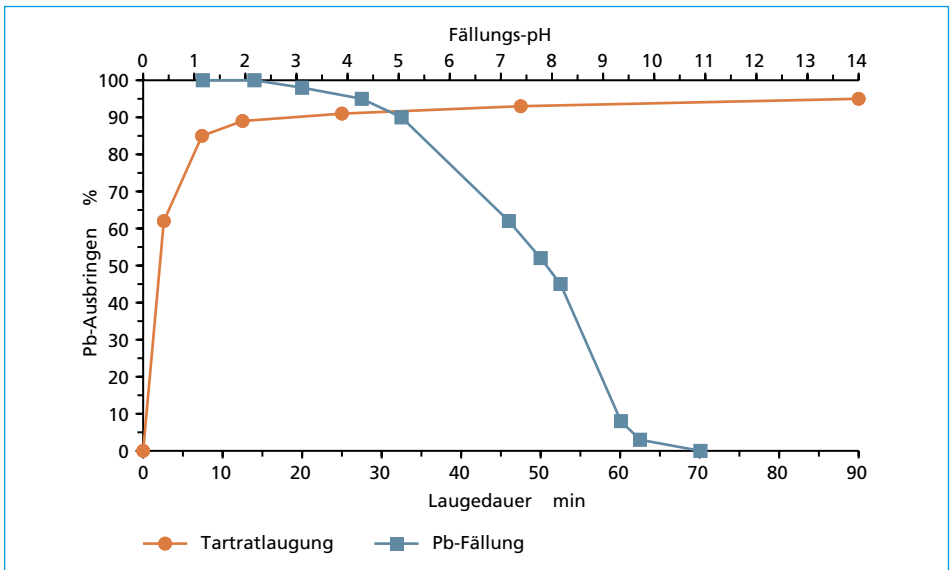


Bild 12: Tartratlaugung von  $PbSO_4$  aus dem Drucklaugungsrückstand von Theisenschlamm und anschließende Fällung mit  $H_2SO_4$  ( $T = 20\text{ }^\circ C$ ,  $c_{\text{Feststoff}} = 50\text{ g/l}$ ,  $c_{\text{Tartrat}} = 1\text{ mol/l}$ ,  $pH = 11$ ,  $t_{\text{ges.}} = 90\text{ min}$ )

	$^{234}\text{Th}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$	$^{210}\text{Pb}$	Anreicherung von $^{210}\text{Pb}$
	Bq/kg					
Theisenschlamm	131	225	230	246	5.707	1
$PbSO_4$ -Konzentrat (Drucklaugungsrückstand)	122	254	391	421	14.467	2,53
Silikatkonzentrat (Tartratlaugungsrückstand)	172	510	427	447	1.034	0,18

Tabelle 4:

Ausgewählte Radionuklide von Theisenschlamm und Laugungsprodukten

Die Strahlenbelastung des verbleibenden metallhaltigen, silikatischen Tartratlaugungs-rückstandes konnte durch die Abtrennung der Bleifraktion auf ein Minimum reduziert werden. Gemäß Strahlenschutzverordnung (Neufassung vom 30. Juni 1989), die eine Aufbereitung radioaktiver Stoffe mit spezifischen Aktivitäten bis zu 100.000 Bq/kg erlaubt, können die gewonnenen radioaktiven Bleikonzentrate aus der Tartratlaugung ohne Vorbehalte als Wertstofffraktion weiterverwendet werden. Außerdem liegt die gefundene Radioaktivität im Toleranzbereich für die Bleiverhüttung [7].

Nach der Tartratlaugung von Bleisulfat verbleibt ein silikatischer Rückstand, der mit Dioxinen und Furanen belastet ist (Tabelle 5). In einer gemeinsamen Erklärung des

Tabelle 5: Organische Schadstoffe von Theisenschlamm und Laugungsprodukten

	Glühverlust	PCDD/F	Anreicherung von PCDD/F
	%	ng/kg TE	
Theisenschlamm	15,4	1.160	1
PbSO <sub>4</sub> -Konzentrat (Drucklaugungs-rückstand)	28,9	1.660	1,4
Silikatkonzentrat (Tartratlaugungs-rückstand)	30,0	2.200	1,9

Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes wird die Entsorgung von dioxin-/furanbelastetem Erdreich als Sonderabfall erst bei Werten größer 10.000 ng/kg TE empfohlen (TE = Toxizitätsäquivalent).

Eine Gegenüberstellung der Eluatkennwerte von unbehandeltem Theisenschlamm und Rückständen der Druck- und Tartratlaugung mit den Kriterien der TA Abfall zeigt Tabelle 6. Daraus geht hervor, dass der silikatische Rückstand der Tartratlaugung die Anforderungen an die oberirdische Deponierung erfüllt.

	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	mg/l				
Theisenschlamm	1.810,1	0,85	0,03	0,69	4.839
PbSO <sub>4</sub> -Konzentrat (Drucklaugungs-rückstand)	12,16	4,79	1,12	0,21	864
Silikatkonzentrat (Tartratlaugungs-rückstand)	0,56	1,85	0,18	0,02	122
TA Abfall, Anhang D	10	2	10	0,5	5.000

Tabelle 6:

Eluatkennwerte von Theisenschlamm und Laugungsprodukten

## 7. Verwertungsvorschlag

Die Autoklaventests haben gezeigt, dass eine hydrometallurgische Aufarbeitung von Theisenschlämmen grundsätzlich möglich ist. Dabei können Zink, Blei, Kupfer und gegebenenfalls Rhenium als Wertstoffe gewonnen werden. In dem in Bild 13 dargestellten Verfahrensfliießbild wird die technische Vorgehensweise dargestellt.

Die feucht vorliegenden Schlämme werden nach Vorbehandlung durch Schwelen oder mechanische Aktivierung durch eine schwefelsaure oxidierende Drucklaugung kontinuierlich aufgeschlossen. Die Hauptkomponenten Zink und Kupfer gehen dabei

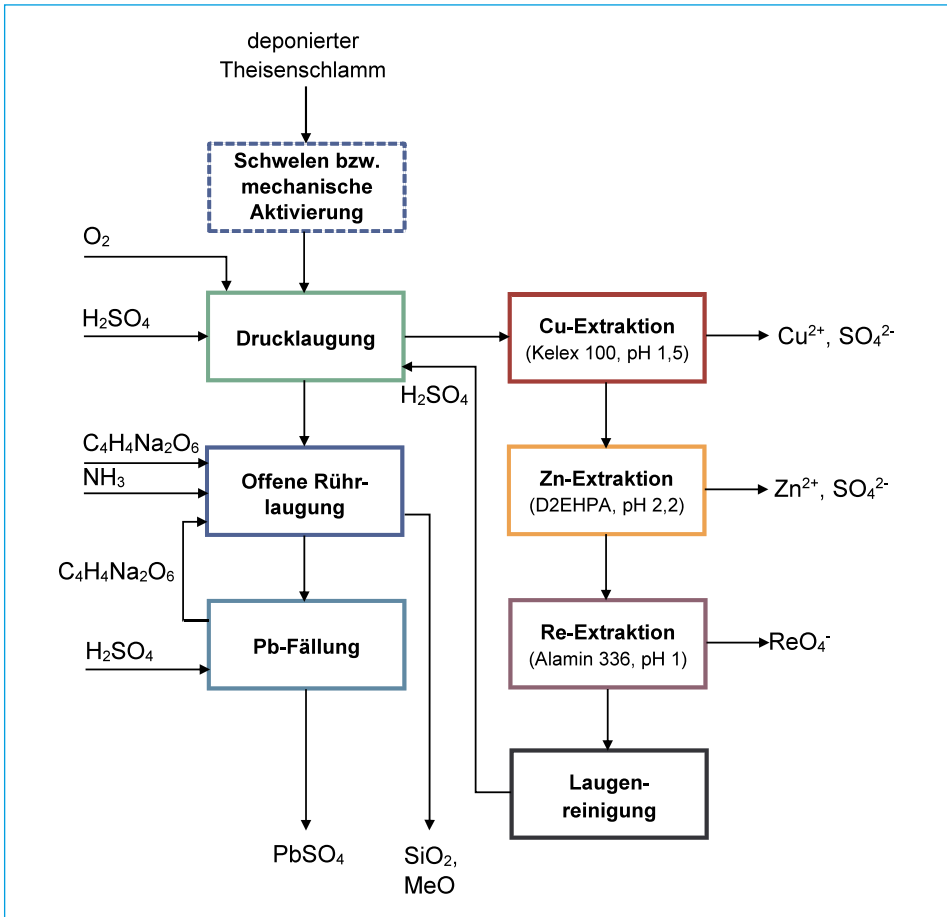


Bild 13: Verfahrensfließbild zur Theisenschlammverwertung

nahezu vollständig in Lösung, während sich Blei in Form von Bleisulfat im Rückstand anreichert. Aus den Lösungen kann die Gewinnung von Zink und Kupfer sowie zusätzlich von Rhenium selektiv durch Solventextraktion, Strippen und Elektrolyse erfolgen, so dass eine Kreislaufführung der schwefelsauren Lösungen gewährleistet ist. Das Bleisulfat im Drucklaugungsrückstand lässt sich durch eine offene ammoniakalische Tartratlaugung und anschließende Fällung mit Schwefelsäure in ein hochangereichertes Bleisulfatkonzentrat überführen, das nahezu vollständig die radioaktiven Isotope enthält und sich im Toleranzbereich für die Verhüttung befindet. Der silikatische Tartratlaugungsrückstand, in dem sich die organische Schadstofffraktion anreichert, stellt maximal 30 Prozent der Masse der eingesetzten Flugstäube dar, die oberirdisch deponiert werden können.

Die Verwertung des Theisenschlammes stößt bisher einerseits auf wirtschaftliche und andererseits auf ökologische Bedenken. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist eine vollständige Kostendeckung durch die Metallerlöse nicht zu erwarten. Wenn man jedoch

die durch die Theisenschlammverwitterung verursachten Sicherungskosten für den Gewässerschutz gegenrechnet, lässt sich das wirtschaftliche Defizit ausgleichen. Auch aus ökologischer Sicht können mit der vorgestellten hydrometallurgischen Untersuchung die bisher vorgebrachten Bedenken entkräftet werden. Diese beziehen sich vor allem auf das Verhalten der Radionuklide und der Dioxine/Furane im Prozess. Wie nachgewiesen werden konnte, ermöglicht der entwickelte hydrometallurgische Weg eine Anreicherung der Radionuklide im Bleisulfatkonzentrat und der Dioxine/Furane in den silikatischen bzw. oxidischen Abgängen. In beiden Fällen liegen die ermittelten Konzentrationen um den Faktor 7 bzw. 4,5 unter den amtlich festgelegten Grenzwerten. Da das aufarbeitbare Theisenschlammpotential aus Teich 10 nur maximal 230.000 Tonnen beträgt, scheidet eine wirtschaftliche pyrometallurgische Verwertung aus [8]. Die flexiblere hydrometallurgische Technik eröffnet dagegen die Perspektive, auch andere Abfälle aus der Mansfelder Region wie Schwelgut (38.000 Tonnen), Theisenschlamm-Mischmaterial (150.000 Tonnen), Theisenschlammablagerungen auf den Quellwiesen (80.000 Tonnen), Lösemittelrückstände, Gewässerschlick des Süßen Sees und Hettstedter Hüttenboden zusätzlich aufarbeiten zu können. Damit wäre zugleich die Chance einer langfristigen Nutzung der zu errichtenden Industrieanlage gegeben.

Es kann festgestellt werden, dass eine hydrometallurgische Aufarbeitung der Theisenschlämme neben den Vorschlägen zur Sicherung und Sanierung eine nochmals zu überdenkende interessante Alternative darstellt, für die es folgende Argumente gibt:

- Verwertung des Wertstoffinhaltes der Theisenschlämme, Schadstoffentfrachtung des Standortes,
- Einbeziehung regionalspezifischer Abfälle in den Verwertungsprozess,
- Überregionaler Technologietransfer aus einer strukturschwachen Region, Schaffung von Arbeitsplätzen.

## 8. Zusammenfassung

Auf der Basis reaktionskinetischer Untersuchungen zur schwefelsauren oxidierenden Drucklaugung wird ein Verfahrenskonzept zur Verwertung von Theisenschlamm vorgestellt. Produkte sind reine Kupfer-, Zink- und Bleisulfate sowie Ammoniumrhenat. Es wird nachgewiesen, dass sich das Radionuklid  $^{210}\text{Pb}$  im Bleisulfatkonzentrat bzw. die Dioxin-/Furanfracht im silikatischen Rückstand anreichern. Die ermittelten Belastungen liegen um den Faktor 7 bzw. 4,5 unter den amtlich festgelegten Grenzwerten. Obgleich eine Kostendeckung des vorgeschlagenen Verwertungsweges durch die Metallerlöse gegenwärtig nicht zu erwarten ist, lässt sich dieses Defizit allein durch Gegenrechnung der vom Theisenschlamm verursachten Sicherungskosten für den Gewässerschutz ausgleichen. Als weitere Überlegung wird angeregt, das entwickelte Verwertungsverfahren auch für andere regionalspezifische metallhaltige Abfälle einzusetzen und damit zur Stärkung der Wirtschaftsstruktur der Region beizutragen.



## 9. Literatur

- [1] ARGE TÜV Bayern/L.U.B (Lurgi Umwelt-Beteiligungsgesellschaft mbH): Umweltsanierung des Großraumes Mansfeld. Abschlussbericht zum Forschungs- und Entwicklungsvorhaben. Lutherstadt Eisleben, 1991
- [2] Bazant, W.: Betriebsergebnisse bei der Verarbeitung von blei-zinkhaltigem Schachtofenflugstaub im Drehrohrofen. In: Freiburger Forschungshefte B 83, S. 31-46, 1963
- [3] Feeg, J.: Untersuchung der Verflüchtigungsbedingungen des Rheniums und weiterer Metalle beim Verwälzen von Blei-Zink-Flugstäuben in einem Versuchsdrehrohrofen. In: Freiburger Forschungshefte B 112, S. 37-57, 1966
- [4] Gock, E.: Beeinflussung des Löseverhaltens von Kupferkies durch Festkörperreaktion bei der Schwingmahlung. In: Erzmetall 31, S. 282-288., 1978
- [5] Gock, E.; Kähler, J.; Friedrich, J.: Abgasfreie Aufarbeitung rheniumhaltiger Molybdänitkonzentrate. In: Erzmetall 49, S. 415-425., 1996
- [6] Gock, E.; Kurrer, K.-E.: Exzenter-Schwingmühle – ein neuer Weg zur energiearmen Feinstzerkleinerung. In: Erzmetall 49, S. 434-442., 1996
- [7] Gock, E.; Sötemann, J.: Durchführung von Untersuchungen zur Aufarbeitung von Theisenschlamm. Fachkolloquium Theisenschlamm. In: Sanierungsverbund Mansfeld e.V. (Hrsg.): Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm vom 7. Dezember 1993. Mansfeld 1994, Nr. 5., 1994
- [8] Habashi, F.: Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. II Wiley-VCH, Weinheim, Chichester, New York, Toronto, Brisbane, Singapore, 1997
- [9] Jahn, S.; Matheis, G.; Schreck, P.: Lösungsverhalten typischer Haldenkomponenten am Standort Helbra. In: Schreck, P.; Gläser, W.: Reststoffe der Kupferschiefervhüttung, Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken, UFZ-Bericht. Leipzig/Halle, 1996
- [10] Leipner, K.: Verhalten der Hauptbestandteile des Mansfelder Theisenschlammes bei dessen pyrometallurgischer Verarbeitung. In: Sanierungsverbund Mansfeld e. V. (Hrsg.): Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm vom 7. Dezember 1993. Mansfeld 1994, Nr. 9., 1994
- [11] Leipner, K.; Korb, J.; Hein, K.: Technisch-wissenschaftliche Betrachtung zur Verarbeitung von Mansfelder Theisenschlamm (Flugstaub). In: Erzmetall 44, S. 560-565, 1991
- [12] Lorenz, R.: Erfahrungen, Versuche und Projekte zur Theisenschlammverwertung. In: Sanierungsverbund Mansfeld e.V. (Hrsg.): Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm vom 7. Dezember 1993. Mansfeld 1994, Nr. 2.
- [13] Lorenz, R.; Tacke, M.; Hartmann, K.; Weilandt, E.: Theisenschlamm im Mansfelder Revier, Verwertung oder Deponierung? – Ein Konzeptvorschlag zur Verwertung. In: Metall 46, S. 955-957, 1992
- [14] Marquardt, R.; Schreck, P.; Jahn, S.: Migrationspfade von Schwermetallen deponierter Flugstäube (Theisenschlamm) aus Haldenkörpern der Rohhütte Helbra, Mansfelder Revier. In: Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. z. Eur. J. Mineral 8: 181. Stuttgart 1996, 1992
- [15] Morency, M.; Weiss, H.: Die Trennung von Schadstoffen aus dem Mansfelder Theisenschlamm (Sachsen-Anhalt). In: Sanierungsverbund Mansfeld e.V. (Hrsg.): Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm vom 7. Dezember 1993. Mansfeld 1994, Nr. 3.
- [16] Morency, W.; Weiss, H.; Freyer, K. et. al.: Oxidation treatment of a sulphide-bearing scrubber dust from the Mansfeld Region, Germany: Organic and inorganic phase changes and multi-element partition coefficients between liquid and solid phases. In: The Science of the Total Environment 203, p. 65-78, 1997

- [17] Noell-Umweltdienste GmbH: Sanierungsrahmenkonzept Altlasten – Ökologisches Großprojekt: Betriebe der ehemaligen Mansfeld AG. Teil-Sanierungskonzept Rohhütte Helbra. Bitterfeld, 1996
- [18] Reiß, M.; Gock, E.: Zum Verwitterungsverhalten von Theisenschlämmen der ehemaligen Kupferhütte Helbra, Mansfeld-Museum, Schriftenreihe – Neue Folge Nr. 5, Bergbau- und Rückstandshalden des Mansfelder Kupferschieferbergbaus, 2000
- [19] Schreck, P.: Schadstoffausträge aus den Halden der Kupferschieferverschüttung. In: Schreck, P.; Gläser, W.: Reststoffe der Kupferschieferverschüttung, Teil 1: Mansfelder Kupferschlacken, UFZ-Bericht. Leipzig/Halle, 1996
- [20] Schreck, P.: Zur Mobilisierung und Verbreitung von Schadstoffen aus den Halden des Kupferschieferbergbaues im Mansfelder Land. Kolloquium Martin-Luther-Univ. Halle-Wittenberg. Halle (Saale), 1996
- [21] Schreck, P.: Environmentally sustainable disposal of radioactive sludge rich in heavy metals from copper shale smelting in Central Germany: A case history. In: Engineering Geology and the Environment. Rotterdam 1997, p. 2145-2149, 1997
- [22] TÜV Ostdeutschland: Erkundung, Beprobung und Begutachtung von Betriebsgebäuden und Geländen auf den Liegenschaften der Mansfeld AG, Territorium Rohhütten GmbH und ehemaliger Schneiderschacht. Halle (Saale), 1993
- [23] Weilandt, E.: Verfahrenskonzept zur Aufarbeitung des Mansfelder Theisenschlammes zu einem Einsatzstoff für Zink- und Bleihütten. In: Sanierungsverbund Mansfeld e.V. (Hrsg.): Manuskriptsammlung zum Fachkolloquium Theisenschlamm vom 7. Dezember 1993. Mansfeld 1994, Nr. 4.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Thomé-Kozmiensky, K. J. (Hrsg.): **Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2**  
– Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen –  
ISBN 978-3-944310-21-3 TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky

Copyright: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky  
Alle Rechte vorbehalten

Verlag: TK Verlag Karl Thomé-Kozmiensky • Neuruppin 2015  
Redaktion und Lektorat: Professor Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Karl J. Thomé-Kozmiensky,  
Dr.-Ing. Stephanie Thiel, Elisabeth Thomé-Kozmiensky, M.Sc.  
Erfassung und Layout: Ginette Teske, Sandra Peters, Janin Burbott,  
Claudia Naumann-Deppe, Anne Kuhlo

Druck: Mediengruppe Universal Grafische Betriebe München GmbH, München

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien, z.B. DIN, VDI, VDE, VGB Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständigen Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.