Die komplexe Nutzung der Wertkomponenten aus dem Mansfelder Kupferschiefer

Walter Klette

Die geologischen Kenndaten des Kupferschiefererzes in der Kupferschieferlagerstätte Mansfeld/Sangerhausen, die für die hüttentechnische Verarbeitung von entscheidender Bedeutung sind, wurden von Gerhard Knitzschke und Martin Spilker ausführlich beschrieben[1]. Im Kupferschiefer sind etwa 50 % der im periodischen System aufgeführten Elemente enthalten. Darüber hinaus enthält der Kupferschiefer neben dem wirtschaftlich wichtigen Kupfer und Silber noch eine Vielzahl von Elementen, die entsprechend ihrer Clarke-Zahl (= Durchschnittsgehalt der betreffenden Elemente in der Erdkruste) auf das 100- bis 10 000-fache angereichert sind. Die Metallmenge, die bei einer Abbaukondition von 8 kg/m² bis 10 kg/m² Kupfer für eine Fläche von ca. 190 km² für den Abbaubeginn des Kupferschiefers errechnet wurde, betrug 5 336 000 t, davon 3 752 000 t Kupfer und 20 300 t Silber[2]. Dabei wurden auch im Wesentlichen die in Tabelle 1 genannten Durchschnittsmetallwerte zu Grunde gelegt. Mit diesen Metallgehalten und ihrem polymetallischen Charakter ist diese Lagerstätte damit nahezu einmalig auf der Welt. Die angegebenen Gehaltszahlen sind nur annähernde Regelwerte, die je nach der Ausbildung der Lagerstätte und des Erzgehaltes auch Ausnahmen zulassen.

An diesem polymetallisch vererzten Kupferschiefer haben Generationen von Hüttenleuten gerungen, seine geringen Metallinhalte auszugewinnen und maximal zu nutzen. Dabei leisteten sie oftmals Pionierarbeit, als andernorts noch Reste mittelalterlicher Alchemie die Vorstellungswelt beherrschten. Insgesamt hat der Kupferschiefer 20 Elemente in technisch verwendbarer oder in für eine Weiterverarbeitung hoch angereicherter Form ergeben – eines davon, das Gallium, nur während kurzer Zeit und in geringen Mengen. Rechnet man hierzu noch Arsen und Antimon, deren geringe Mengen in Zwischenprodukten angereichert zur Weiterverarbeitung an andere Hütten abgegeben worden sind, und betrachtet man auch den Kohlenstoff des Schiefers, der – zu Kohlenstoffmonoxyd umgewandelt – im Gichtgas der Energieerzeugung diente, als genutzten Bestandteil, so erhöht sich die Zahl der Elemente auf 23. Außerdem ist die umfassende Verwertung der Schlacken als Baumaterial und Straßenbaumaterial zu nennen. Damit gelten der Kupferschiefer als Lieferant und sein Verhüttungsgang zur komplexen Nutzung des Rohstoffs als weltweit einmalig – von keiner großtechnisch ausgebeuteten Lagerstätte und von keinem auf einem einzigen Rohstoff basierenden Hüttenprozess auch nur annähernd erreicht.

The many uses of the valuable materials in Mansfeld copper slate

The geological data of the copper slate ore in the Mansfeld/Sangerhausen copper slate deposits which are of decisive importance for its processing in the metallurgical works have been described in detail by Gerhard Knitzschke and Martin Spilker. Roughly 50 % of the elements listed in the Periodic Table are contained in copper slate. Apart from copper and silver, which commercially important, copper slate contains a large number of elements which related to their Clarke value (= average content of the relevant elements in the earth's crust) are present in a concentration of 100 to 10,000 times. The amount of metal calculated for the start of copper plate mining for an area of approx. 190 km² and mining conditions of 8 kg/m² to 10 kg/m² of copper was 5,336,000 t, including 3,752,000 t of copper and 20,300 t of silver.

These metal contents and the polymetallic nature of the deposit make it virtually unique in the world. The above-mentioned contents are only approximations which may vary depending on the formation of the deposit and the ore content. The article describes the recovery of a large number of elements from Mansfeld copper slate over the ages.

Bedingungen für die Gewinnung der Wertkomponenten des Erzes

Im Verlauf von 800 Jahren wurden aus den Kupferschiefererzen des Mansfelder Landes insgesamt ca. 110 Mio. t Kupferschiefer gefördert und daraus 2,6 Mio. t Kupfer sowie 15 000 t Silber ausgebracht[3]. Hinzu treten an übrigen Elementen: Nickel, als Legierungen und Salze, Zink als Oxide und Salze, Schwefel als Schwefelsäure und Oleum, Blei als Metall und Bleimenige, Selen, Gold, Platin, Palladium, Rhenium, Vanadin als Oxid, Kohlenstoff im Gichtgas als Brennstoff, Molybdän, Thallium, Jod, Cadmium, Germanium, Gallium, Kobalt, Arsen sowie Antimon als Zwischenprodukte und Eisen. Die insgesamt verarbeitete Erzmenge ergäbe eine Mauer mit einen Querschnitt von 1 m², die rund um den Äquator verliefe. Das daraus produzierte Kupfer entspräche einem Ring aus einem Kupferstrang mit einem Durchmesser von 9,6 cm und das daraus produzierte Silber einem Ring aus einem Silberstrang mit einem Durchmesser von 6,7 mm.

Tabelle 1: Die Durchschnittsgehalte von Metallen im Kupferschiefererz

Metall	Prozentgehalt
Cu	2,0 – 3,0
Pl	0,47
Zn	0,39
V	0,042
As	0,017
Mo	0,015
Ag	0,013
Ni	0,009
Co	0,007
Se	0,0025
Re	0,0021
Sb	0,0016
Cd	0,0016
Tl	0,001
Ge	0,0008
Te	0,0003
Ti	0,0003
Pt	bis 0,0005
Pd	bis 0,0005
Au	bis 0,0005

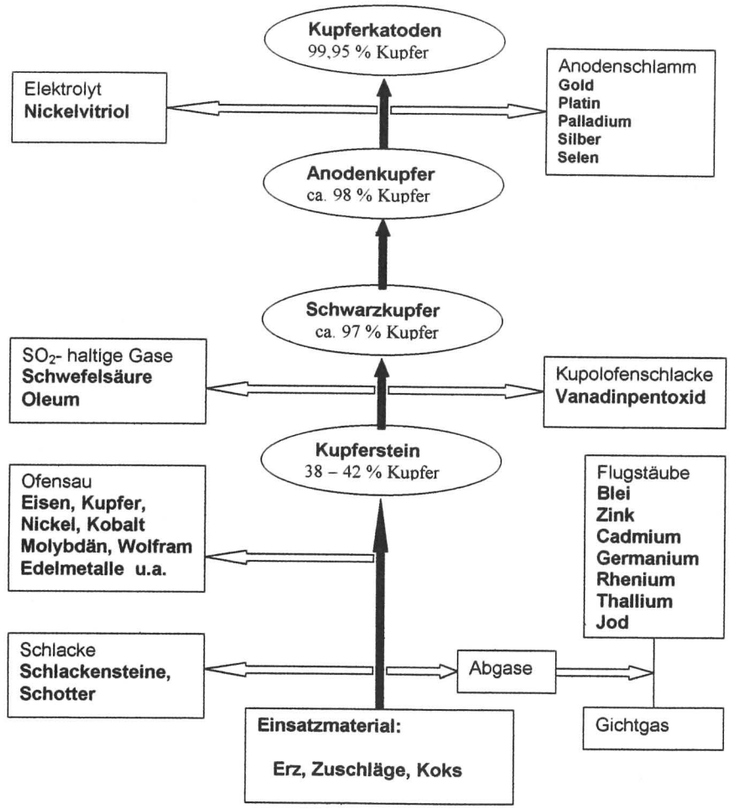


Abb. 1: Verteilung der Wertkomponenten des Kupferschiefers in den Zwischenprodukten nach der Technologie des Jahres 1950

Die Abtrennung der genannten verwerteten Elemente aus dem Verhüttungsprozess des Kupferschiefers lässt sich anhand einer kurzen Übersicht seines technologischen Ablaufs erläutern (vgl. Abb. 1). Auf dem metallurgischen Wege vom Kupferschiefer über die Stationen Kupferstein, Schwarzkupfer, Anodenkupfer bis zum Endprodukt Elektrolytkupfer sind es die links und rechts von der Hauptlinie dargestellten Zwischenprodukte: Schlacke, Ofensau, SO_2-haltige Gase, Elektrolyt, Anodenschlamm, Kupolofenschlacke und Abgase der Erzschachtöfen, die die Ausgangsmaterialien für Gewinnung der übrigen Wertprodukte bilden.

Im Verlauf der 800-jährigen Entwicklung des technologischen Prozesses der Kupfergewinnung hat sich diese für das Mansfelder Erz optimale, jeweils vom allgemeinen technischen Stand sowie der wirtschaftlichen Entwicklung abhängige Technologie herausgebildet, die es erlaubte, vom polymetallischen Charakter des Kupferschiefers ausgehend, diese Vielzahl an Metallen und Verbindungen zu produzieren. Es kann im Rahmen dieses Aufsatzes nur sehr allgemein auf die lange Entwicklung eingegangen werden, die zeitbedingt auch unterschiedliche Zwischenprodukte aufwies.

Der erste Schritt bei der Verarbeitung jeder Art Erze zu Metall ist die Trennung des metallführenden Minerals vom tauben Gestein. Üblicherweise ist seit den ältesten Zeiten zwischen der Gewinnung der Erze und ihrer metallurgischen Verarbeitung die mechanisch-physikalische Aufbereitung eingeschaltet, die als Verlesen, Ausklauben, Waschen, Setzen,

Flotieren, Magnetscheidung usw. zwecks Abtrennung des Gesteinsanteils ausgeführt wird. Dadurch wird erreicht, dass der Verhüttung nur relativ kleine Massen im Metallgehalt hoch angereicherter „Konzentrate“ vorlaufen und die recht hohen Verhüttungskosten sich auf einen großen Wertproduktanteil verteilen. Eine derartige Aufbereitung ist infolge der sehr feinkörnigen Verwachsung zwischen Gestein und Erzmineralen – sie liegen in Größen bis unter 0,005 mm vor – sowie anderer Eigenschaften des Kupferschiefers an diesem nicht ausführbar.

Der erste Schritt zur Verarbeitung des Kupferschiefererzes war deshalb das Verschmelzen zu der aus dem Gesteinsanteil entstehenden Schlacke und dem die sulfidischen Erzminerale darstellenden Kupferstein, einem Gemisch von Kupfersulfid (Cu_2S) und Eisensulfid (FeS), der sich aufgrund seiner Dichte von 4,5 bis 5 g/cm^3 im Schmelzfluss gut von der leichteren Schlacke (Dichte ca. 2,8 g/cm^3) trennt. Diese „metallurgische Aufbereitung“ des nur 2 bis 3 % Kupfer enthaltenden Schiefers war während der 800-jährigen Kupferschieferverarbeitung eine metallurgisch-verfahrenstechnische Besonderheit und bei der Aufnahme des Bergbaues am Ende des 12. Jahrhunderts einmalig.

Man kann deshalb mit großer Sicherheit davon ausgehen, dass bis zum Ende des 12. Jahrhunderts im Mansfelder Raum eine Technologie zur Verarbeitung des Kupferschiefers nicht existierte. Im Finden und Weiterentwickeln eines Verhüttungsverfahrens – für den Mansfelder Kupferschiefer zum Kupferstein und nicht zum Metall, wie es in den meisten der ehemaligen Montangebiete üblich war – lag sicherlich der Schlüssel für die Verarbeitbarkeit des Kupferschiefers. Dazu gehört u. a. auch die Kenntnis über die Wirkung des Flussspates als schmelzförderndes Agens und Voraussetzung für die weitest gehende Abscheidung der Kupfersteinpartikel. So gesehen liegt der sagenhaften Aufnahme der Kupferproduktion am Ende des 12. Jahrhunderts weniger die Entdeckung der Kupferführung zugrunde, sondern das Heranbringen und Finden einer Kupfersteinschmelztechnologie für sehr schwer schmelzbares, metallarmes Material an dem bis dahin nicht verwertbaren schwarzen Schiefer.

Mit der „Erfindung“ und Beherrschung des Verschmelzens von Kupferschiefer zu Kupferstein war das Problem der Kupfererzeugung aus diesem Vorlaufmaterial im Prinzip gelöst. Das Verfahrensprinzip, bestehend aus der Konzentration der Kupfer- und Eisensulfide der im Erz vorlaufenden Mineralien zu der Kupferstein genannten Schmelze, das Oxidieren des Steines, die Reduzierung des Kupferoxides zu Metall und anschließendem Reinigen des Rohkupfers, blieb in seinen Grundzügen für 800 Jahre unverändert. Der Grund lag in der über die gesamte Zeit etwa gleich bleibenden stofflichen Substanz des Schiefers und seines Mineralinhaltes, wenngleich sich Apparate und spezifische Ausführung der Operationen ständig, oftmals sogar in vehementem Ausmaß und Tempo, entwickelten.

Der zeitliche Ablauf der Gewinnung der Elemente und ihrer Verbindungen

Vor dem Verschmelzen im Schachtofen war der Schiefer zur Entfernung der organischen Kohlenstoffverbindungen zu „brennen“. Dies geschah in großen 50 t bis 200 t Schiefer umfassenden Haufen im Freien. Ein Haufen brannte je nach Witterungsbedingungen zwei bis vier Monate. In den Brennhaufen lag eine Erzmasse von fast einer halben Jahresproduktion fest, was erheblich zum hohen Kapitalbedarf der Kupferschieferhütten beitrug.

Die Durchsatzleistung eines Ofens betrug ca. 2 t Schmelzgut (Möller) pro Tag. Der Schlackelauf war infolgedessen mit ca. 1 kg/min extrem gering. In diesem Wert drückt sich die Kupferschieferverarbeitungsproblematik am deutlichsten aus, und es ist erstaunlich, dass ihre Lösung, nämlich das vollständige Verschmelzen, schon um 1200 gelang und hierdurch der Bergbau aufgenommen werden konnte. Aufgrund der schweren Schmelzbarkeit des Schiefers war dieses Verschmelzen nur in so genannten Sumpföfen möglich, deren Konstruktion es gestattete, die zähe Schmelze bei Bedarf aus den Öfen herauszuziehen. In den nach 1515 verwendeten neuen Öfen floss die Schmelze dann selbsttätig durch das „Auge“ in die davor befindlichen Vorherde. Die Trennung von Kupferstein und Schlacke geschah weitestgehend schon während des Schmelzens der Beschickung. Der Stein erstarrte an der tiefsten Stelle des Herdes, die Schlacke musste als „Fell“ abgezogen werden (Abb. 2).

Zur Gewinnung des Kupfers aus dem Stein war dieser zu „rösten“, d. h. zu oxidieren, um die Sulfide in Oxide zu überführen und den Schwefel als SO_2 zu verflüchtigen. Diese Röstung geschah mehrstufig in Röstschächten, die kleinen Schachtöfen ähnlich waren.

Das „fertige“ Röstgut, eine Mischung von Kupfer- und Eisenoxiden mit noch restlichen Sulfiden, wurde reduzierend verschmolzen, wobei metallisches Kupfer, Schwarzkupfer genannt, neben einer geringen Menge Stein entstand. Nach Ansammlung einer bestimmten Menge Kupfer wurde es in einen Vorherd abgelassen, von mitgerissenen Schlackenteilen und Steinresten befreit und „gescheibt“. Hierzu besprühte man die Oberfläche der Kupferschmelze mit Wasser; die dadurch erstarrte obere Metallschicht ließ sich als „Scheibe“ abheben. Das auf diese Weise erzeugte Schwarzkupfer enthielt etwa 95,0 bis 96,5 % Kupfer, 1,0 bis 1,2 % Schwefel, jeweils 0,5 bis 0,6 % Silber, Nickel und Eisen sowie jeweils 0,1 bis 0,3 % Blei, Zink und Sauerstoff. Es war praktisch frei von Arsen, Antimon, Wismut und Zinn und damit von ausgezeichneter Qualität. Schwarzkupfer mit mehr als 0,2 % Silber ging zur Entsilberung, Kupfer mit geringerem Silbergehalt, der die Entsilberung nicht lohnte, wurde gleich auf der Rohhütte zu Marktware, so genanntem Garkupfer, weiterverarbeitet.

Die Wirtschaftlichkeit der Metallgewinnung aus Kupferschiefer wurde von Anfang an durch seinen erheblichen Silbergehalt bestimmt. Wegen der wirtschaftlichen Bedeutung des Silbers für den Kupferschieferbergbau – es war für die ersten 350 Jahre wertmäßig Haupt- und für die restliche Zeit mit 50 % des Wertes vom erzeugten Kupfer wichtigstes Nebenprodukt – bestimmte seine metallurgisch anspruchsvolle Gewinnung nicht nur den Verhüttungsprozess, sondern auch den zeitgenössisch Aufsehen erregenden Aufstieg des Mans-

Abb. 2: Kupfersteinschmelzen im Schachtofen. Die Abbildung zeigt einen Ofen nach Agricola, wie er vermutlich zum Schmelzen von Kupferschiefer zwischen 1515 und 1570 verwendet wurde

felder Bergbaus zum mit bedeutendsten Bergbau der Renaissance.

Um 1430 wandelte sich das ursprüngliche Verfahren zum „klassischen“ Saigerprozess. Die Ablösung der alten Entsilberungsmethode durch diesen Prozess führte zu einer Verbilligung der Silbergewinnung. Der Mehrerlös war Reingewinn für die Rohhütten und motivierte eine extensive Ausweitung der Kupfererzeugung. Es ist anzunehmen, dass um 1430 im Eislebener Gebiet jährlich 2000 Zentner Kupfer in fünf Hütten mit zehn Öfen erzeugt worden sind und in der ehemaligen Grafschaft Arnstein, später als Hettstedter Berg geführt, vier Hütten mit acht Öfen etwa 1600 Zentner Kupfer pro Jahr erschmolzen. Als Resultat der Einführung des Saigerprozesses stieg die Produktion innerhalb der Berggrenze bis 1530 auf ca. 1600 t Kupfer (30 000 Zentner) mit 8 t ausbringbarem Silberinhalt pro Jahr weiter an. Das Kupfer besaß einen Verkaufswert von ca. 200 000 Gulden, das Silber war 310 000 Gulden wert. Um die gleiche Zeit schätzte Jakob Welser als Oberhaupt eines der führenden Handelshäuser jener Zeit die Bergwerkserzeugung des Deutschen Reiches auf 2,2 Mio. Gulden. Mansfeld hatte demnach daran einen Anteil von 25 %.

Das 17. Jahrhundert war insbesondere aufgrund des Dreißigjährigen Krieges eine Zeit der Stagnation, nur langsam scheint die Produktion wieder in Gang gekommen zu sein. Die weitere Entwicklung wurde u. a. mit der Einführung metallurgischen Kokses anstelle der Holzkohle als Brennstoff für die Schachtöfen eingeleitet[4], den Anfang dürfte 1790 die Rothenburger Hütte gemacht haben. Mit der Verwendung von Koks zum Schmelzen fielen die der Produktionshöhe seitens der Holzkohle gesetzten Restriktionen fort. Koks ließ sich in beliebigen Massen beschaffen, ohne dass die Brennstoffpreise mit der bezogenen Menge stiegen. Um die Wende vom 18. zum 19. Jahrhundert setzte ferner ein sich fast 100 Jahre hinziehendes Experimentieren um Ofengrößen und Ofenformen ein.

Bis zu Beginn der 1850er Jahre reichten Rationalisierungsmaßnahmen der einzelnen Hütten, wie etwa sorgfältige Wasserausnutzung und Ausnutzung des Frühjahrshochwassers, Einführung der Großöfen mit geringerem spezifischen Energiebedarf zur Winderzeugung, Abwerfen der alten Blasebälge und Einführung von Kasten- bzw. Kolbengebläsen aus, um die steigende Erzförderung verschmelzen zu können. Dann aber waren die Möglichkeiten der bestehenden Hütten erschöpft, die geförderten Erzmengen ließen sich nicht mehr vollständig verarbeiten und Manufakturen mussten durch den technisierten Großbetrieb ersetzt werden. Es begann das Zeitalter der hochproduktiven Großöfen mit umfangreichen Konsequenzen, die sich

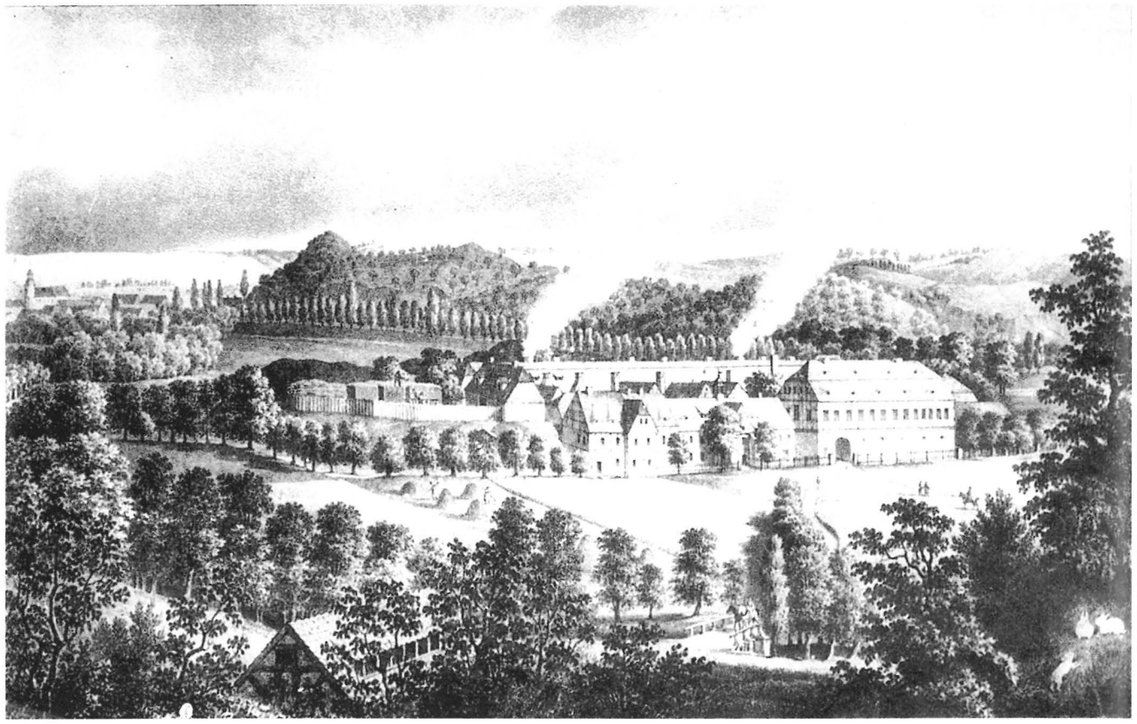


Abb. 3: Saigerhütte bei Hettstedt um 1830

auch in Menge und Zusammensetzung der Ab- und Zwischenprodukte auswirkten. Die größten Fortschritte wurden zwischen 1800 und 1870 auf dem Gebiet der Kupfersteinverarbeitung erreicht. Dies war eine direkte Folge der stürmischen Entwicklung der Chemie, die zwischen 1830 und 1840 von der völlig unzureichenden und schwer verständlichen Symboldarstellung zur Formelsprache überging.

Der Saigerprozess war teuer, gesundheitsschädlich und belastete die Umwelt in hohem Maße. Er band große Blei- und Kupferbestände und erhöhte durch seinen hohen Bedarf an Holzkohle deren Preis und dadurch auch die Rohhütten- und Entsilberungskosten (Abb. 3). Im Bemühen diesen teuren und umweltschädlichen Prozess zur Entsilberung des Kupfers abzulösen, kam es in den 1820er Jahren zur Anpassung des schon lange bekannten Amalgamierprozesses für die Entsilberung des Mansfelder Kupfers. Über die Zwischenphase des „Augustinprozesses" etablierte sich nach 1847 der „Ziervogelprozess" für die Entsilberung des Kupfers[5]. Dieser Prozess, bestehend aus einer sulfatisierenden Röstung des Kupfersteins und der anschließenden Auflösung des Silbers und seiner Zementation, existierte bis 1937. Die im Rahmen der Optimierung des Ziervogelprozesses erfolgte Konzentration des Kupfersteins zum ca. 75 % Kupfer enthaltenden Spurstein führte zu relativ reinen kupferhaltigen Löserückständen, die direkt im Flammofen zu Raffinadekupfer verarbeitet werden konnten. Als Ergebnis dieser Entwicklung wurde 1872 die Kupferraffinierhütte in Hettstedt in Betrieb genommen, die über 100 Jahre die bekannten und in Europa geschätzten Kupferformate hoher Qualität produzierte.

Die ersten Nebenprodukte aus dem Kupferstein

Nach Kupfer und Silber sowie dem Nickel als nicht vollständig zu beseitigender, insofern schon lange genutzter (und als Kupfer bezahlter) Legierungsbestandteil des Garkupfers ist der Schwefel das vierte aus dem Kupferschiefer ausgebrachte Element. Seine Nutzung fand schon seit dem 18. Jahrhundert statt, vielleicht sogar noch früher, indem die bei der Stadelröstung des Steines sich bildenden Eisen- und Kupfersulfate ausgelaugt und auf Vitriole versotten worden sind.

Die zur Entsilberung notwendige Röstung in Verbindung mit der steigenden Kupfererzeugung führte zu einer sich permanent verstärkenden SO_2-Emission im Hettstedter Raum. Eine Beseitigung der SO_2-Röstgase wurde unumgänglich. Das war nur durch ihre Aufarbeitung zu Schwefelsäure nach dem schon lange bekannten Bleikammerverfahren möglich. Vorbilder zur Röstausführung mit Erfassung der Röstgase aus metallurgischen Produkten gab es jedoch nicht. Im Jahre 1857 begannen auf der Kupferkammerhütte in Hettstedt die ersten Versuche zum Rösten „stückigen Kupfersteines" in geschlossenen Muffeln. Im Mai des Jahres „fiel" (kondensierte) die erste Säure in den noch sehr kleinen Bleikammern an. Diese Art der Röstung war wegen des hohen Brennstoffbedarfs, des hohen Arbeitsaufwandes und der instabilen Betriebsverhältnisse recht teuer.

Dennoch entstand 1859 auf der Kupferkammerhütte eine bis 1866 betriebene Muffelofenanlage mit zugehörigen Bleikammern und Nebeneinrichtungen, die zeitgenössisch als „Röstdampfkondensationsanlagen" bezeichnet wurden. Diese verarbeiteten 1864 bereits 35 % des produzierten Rohsteins und brachten aus den Röstgasen knapp 40 % des Schwefels als Schwefelsäure aus. Das Bemühen der Hüttenleute, das SO_2-Gas zu beherrschen, nahm damit industrielle Maßstäbe an. Bis zum Ende des Jahrhunderts wurde an der Entwicklung der Röstapparate wie auch des Bleikammerverfahrens, in dem die eigentliche Umsetzung des SO_2 zu SO_3 erfolgt, weiter gearbeitet. Bis zum Ersten Weltkrieg nicht gelöst, war die Verwertung der relativ armen Röstgase aus dem Ziervogelprozess mit 2 bis 3 % SO_2. Erst der erhöhte Säurebedarf für die Munitionsproduktion im Ersten Weltkrieg schuf die materiellen Voraussetzungen dafür, auch diese armen Gase zu Schwefelsäure verarbeiten zu können. Eine für damalige Verhältnisse moderne Schwefelsäureanlage wurde folglich in den Jahren 1916 bis 1918 gebaut.

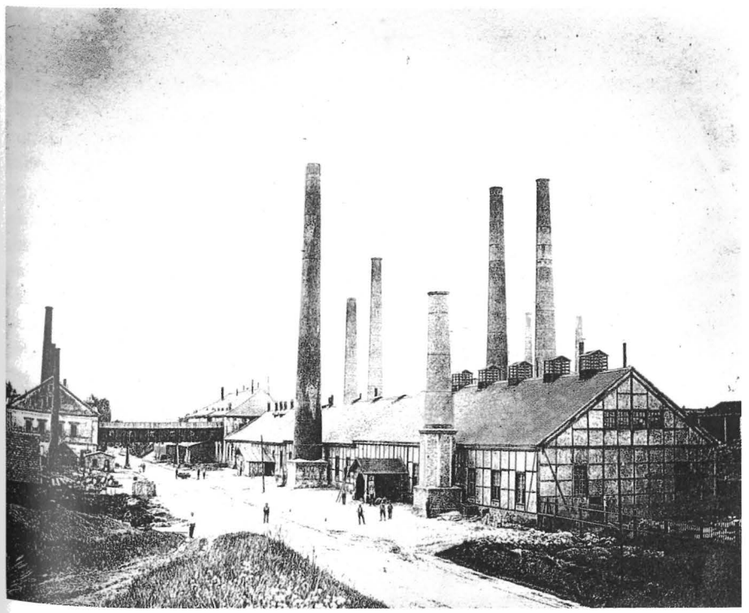
An die Schwefelsäuregewinnung ist auch die erstmalige Gewinnung des fünften Kupferschieferelements Selen gebunden. Man entdeckte es 1852 in den Flugstäuben der Gutröstöfen des Ziervogelverfahrens. Der Selengehalt lag z. T. weit über 20 %. Da es als SeO_2 vorlag, war seine Gewinnung durch einfaches Rösten mit Natrium- oder Kaliumkarbonat zwecks Umsetzung zu wasserlöslichen Seleniten und deren Zersetzung zu elementarem Selen mittels Reduktionsmitteln, beispielsweise Schwefeldioxid, möglich. Auch im Bleikammerschlamm fand sich bis zu über 5 % Selen, allerdings reduziert als Element. Hieraus versuchte man anfänglich die Gewinnung durch direkte Destillation, jedoch mit recht bescheidenen Ausbeuten. 1871 entstand ein Verfahren, das das Selen des Schlamms mit Schwefelsäure zu seleniger Säure oxidierte und diese dann elektrolytisch zerlegte. Da der Verkauf der Bleikammerschlämme an Bleihütten auch für den Seleninhalt eine akzeptable Bezahlung erbrachte, kam nach 1875 die bescheidene und mit einfachsten Mitteln beiläufig labormäßig ausgeführte eigene Selenerzeugung zur Einstellung. Immerhin aber hat das Mansfelder Selen auf der Weltausstellung in London 1862 und mehr noch durch die bis dahin unbekannten großen Massen (ca. 6 kg) 1867 auf der Ausstellung in Paris Aufsehen erregt.

Wenn das Nickel im Mansfelder Prozess zwar kein prinzipielles Problem darstellte, so erschwerte es doch die Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte, in denen es sich besonders anreicherte. Seine nicht unbeträchtlichen Gehalte in einigen Produkten reizten bei den hohen Nickelpreisen um die Mitte des 19. Jahrhunderts zu Gewinnungsversuchen. Seit den 1840er Jahren stieg infolge der Aufgabe der Saigerung der Nickelgehalt des zum Garen gehenden Kupfers und damit der Nickelgehalt der Garkrätzen kräftig an. Durch das intensive Reduzieren der Laugenrückstände im Schachtofen gelangte das Nickel weitgehend in das Kupfer, das damit bis zu 0,9 % Nickel enthielt. Die seit 1850 zunehmende Herstellung von Raffinadekupfer mit nur 0,3 % Nickel verschärfte die Situation, weil mit diesem Kupfer noch weniger Nickel als bisher abgeführt wurde. Bemühungen, das Nickel in mehrmaligen Umschmelzprozessen durch Herstellung von nickelhaltigen Legierungen – so fand z. B. das nickelhaltige B-Raffinad in der Feuerbuchsenherstellung guten Absatz – aus dem Prozess zu separieren, reichten zur Lösung des Problems nicht aus.

In den Jahren von 1856 bis 1864 stand dafür auf der Gottesbelohnungshütte eine Anlage in Betrieb, die granuliertes nickelreiches Kupfer durch Behandeln mit Schwefelsäure in der Wärme zu Kupfer- und Nickelsulfat löste. Aus der Lösung entstand durch selektive Kristallisation zunächst ein recht reiner verkaufsfähiger Kupfervitriol. Immerhin wurden im genannten Zeitraum 93 t Nickelvitriol durch fraktionierte Kristallisation aus der Mutterlauge erzeugt und verkauft; das war das erste unmittelbar verwendbare Nickelprodukt aus Kupferschiefer (Abb. 4).

In der Folgezeit sind die nickelreichen Krätzen ab 20 % Nickelgehalt gemahlen

Abb. 4: Gottesbelohnungshütte bei Hettstedt, seit 1835 Silbergewinnungsanstalt aller Mansfeldbetriebe



und als „gepochte Spleißkrätze“ an Nickelhütten verkauft worden. 1882 nahm die erste Mansfelder Kupferelektrolyse auf der Oberhütte bei Eisleben die Nickelsulfaterzeugung aus ihren Elektrolyten auf und setzte damit das Nickelausbringen aus Kupferschiefer fort. Das in diesem Zusammenhang erstmalig ausgebrachte Gold aus dem Anodenschlamm dieser Elektrolyse war zugleich das siebte aus Kupferschiefer ausgebrachte Element.

Der Rohhüttenflugstaub und das Blei

Der bereits erwähnte Übergang zum technisierten Großbetrieb mit entsprechenden Großöfen auf den Rohhütten und ihrer Gichtgasausnutzung um 1850 brachte mit der Flugstaubverarbeitung eine neue Produktionslinie hervor. Bis zur Inbetriebnahme der Krughütte bei Eisleben 1872, die eben über besagte Großöfen verfügte, stellte sich das Flugstaubproblem nicht. Aus der Gicht ausgeblasene und später Primärstaub genannte Beschickungsteilchen fielen in Ofennähe nieder, wurden wenn nötig zusammengefegt und dem Möller nach „Anbatzen“ mit Ton wieder zugesetzt. Nur zu einem sehr geringen Teil gingen blei- und zinkhaltige Stäube als „Hüttenrauch“, später als Sekundärstaub bezeichnet, in die Atmosphäre über und verteilten sich in der Umgebung der Hütten.

Das änderte sich mit den Großöfen entscheidend: Höhere Gasgeschwindigkeiten infolge stärkerer Windbeaufschlagung bewirkten verstärkten Austrag von Primär- und Sekundärstaub. Die höheren Temperaturen im Unterofen führten zu verstärkter Metallverflüchtigung, denn im Temperaturbereich zwischen 1200° C und 1350° C steigen die Dampfdrücke von Blei, Bleisulfid und Bleioxid stark an. Wegen der Erfassung und Fortleitung der Gase vom Ofen fielen die Stäube in den Leitungen und Kesselzügen aus, aus denen sie entfernt und beseitigt werden mussten. Anfänglich nahm man die Stäube wie bisher in die eigene Arbeit zurück, befürchtete aber bald einen ungünstigen Einfluss auf die Qualität des Kupfersteins und des Raffinadekupfers, insbesondere durch Blei, Arsen und Antimon.

Um das Jahr 1880 begann man, auch der Flugstaubabscheidung und Gichtgasverwertung der Erzschachtöfen erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden. Es wurden Staubkammern aufgestellt sowie Dampfkessel und Winderhitzer mit Gichtgasfeuerungen versehen. Damit kam es zur Ausnutzung des Kohlenstoffs (6. Element) des Schiefers als Brennstoff. Der Wirkungskreis der mehr oder weniger sich selbst überlassenen Ausbreitung der Flugstäube wurde in steigendem Maße aus der freien Atmosphäre in geschlossene Räume verlegt. In ihnen sammelten sich nun die Flugstäube, die sich früher im Territorium verteilten.

Als man sich Anfang des 20. Jahrhunderts entschloss, Gasmotoren mit den vorhandenen Gichtgasen zu betreiben, verschärfte sich das Problem der Gasreinigung weiter. Die bis dahin erzielten Reinheitsgrade genügten nicht mehr. Der Reinigungseffekt der Flugstaubkammern und der mehr oder weniger langen Verbindungsleitungen war viel zu gering. Zunächst versuchte man deshalb, die bleireichen Kessel- und Essenstäube, die 30 bis 50 % Blei, 12 bis 18 % Zink und bis zu 1,5 % Arsen enthielten, auszuschleusen. Für diese Stäube sah man eine Verarbeitungsmöglichkeit in einem Laugeprozess. Dieser – eine schwach schwefelsaure Laugung – stand zwischen 1880 und 1890 auf der Krug- und Kupferkammerhütte in Anwendung. Hier gelang eine Zinkabreicherung bis auf 5 %, womit der Bleisulfatschlamm an Bleihütten absetzbar war. Die Zinksulfatlösung ging in den Vorfluter, nachdem mit Zink ihr Kupfer- und Kadmiumgehalt auszementiert war (eine Gewinnung des Cadmiums scheint nicht erfolgt zu sein). Die Aufarbeitung zu Zinkvitriol scheiterte an der Unreinheit des Produkts und mangelndem Absatz für Zinksulfat.

Nicht geeignet für eine Laugung war der bleihaltige Flugstaub. Ihn verschmolz man seit 1882 gemeinsam mit dem in unmittelbarer Nähe der Öfen anfallenden Primärstaub nach Brikettierung auf den jeweiligen Rohhütten in Sonderarbeit zu bleihaltigem Kupferstein (10 % Blei). Den Kupferstein verarbeitete man in kleinen Flammöfen – wobei Blei fast vollständig verschlackte – zu verhältnismäßig unreinem Kupfer, das der Elektrolyse auf der Oberhütte bei Eisleben als Anodenmaterial vorlief. Allmählich wurde das sporadische Flugstaubverschmelzen der einzelnen Rohhütten dann auf der Eckardthütte konzentriert, und hier fiel 1887 das erste Mansfelder Blei als achtes aus dem Kupferschiefer gewonnenes Element an.

Nach umfangreichen Versuchen wurden nach 1900 auf beiden Hauptrohhütten Nassreinigungsanlagen nach dem System Theisen (wasserversprühende Ventilatoren) errichtet. Damit fiel der gesamte Flugstaub aus der Erzverarbeitung als so genannter Theisenschlamm für die Weiterverarbeitung an – 1916 immerhin über 10 000 t. Die Verarbeitung derart ungünstig zusammengesetzter, zumal staubförmiger, Materialien gehört zu den unangenehmsten und schwierigsten Aufgaben der Metallurgie, denn ein Bestandteil stört die Abtrennungsreaktionen des anderen. Auch eine Röstung/Laugung bleibt unvollständig. Ein thermisches Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Blei und Zink aus derartigen Komplexmaterialien wurde erst Mitte des 20. Jahrhunderts entwickelt.

Allerdings gelang es um 1900 mit einem komplizierten Schmelzverfahren, einen großen Teil des Bleis als Metall auszubringen. Dieses ging zur Entsilberung und Raffination in die Bleihütte Lautenthal. Um die Schwierigkeiten, die der hohe Zinkgehalt des Vorlaufmaterials beim Flugstaubverschmelzen bereitete, abzumindern und gleichzeitig zumindest einen Teil des Zinkes zu verwerten, entstand auf der Gottesbelohnungshütte eine zwischen 1907 und 1917 betriebene großtechnische Anlage, in der die zinkreicheren Partien der Flugstäube bzw. Theisenschlämme verarbeitet wurden. Als Ergebnis dieser Arbeiten wurde ein Zinkvitriol mit angeblich ausgezeichneter Qualität hergestellt. Zink war somit in der zeitlichen Reihenfolge das neunte aus dem Kupferschiefer ausgebrachte Element.

Die Ofensau

Neben Kupferstein und Schlacke bildete sich beim Schmelzen des Kupferschiefers eine dritte Phase, die hauptsächlich aus metallischem Eisen bestand, sich als spezifisch schwerste Komponente im Vorherd unter dem Kupferstein ausschied und hier wegen ihres hohen Schmelzpunktes zum größten Teil erstarrte. Sie bildete die Eisen- oder Ofensau. Der zur Trennung von Kupferstein und Schlacke vorgesehene Vorherd verlor dadurch an Volumen, wurde allmählich für eine Trennung der beiden Komponenten unzureichend und musste außer Betrieb genommen werden. Das erstarrte Eisen – die Ofensau – wurde nach Demontage des Vorherdes ausgebrochen, bzw. später, als in den Großöfen bis zu 200 t schwere Blöcke anfielen, zersprengt.

Es handelt sich bei der Ofensau um ein kohlenstoffarmes Eisen, das mit Kupferstein durchsetzt ist. Wirtschaftlich interessant war die Ofensau durch ihre Eigenschaft als Sammler für einige nur in Spuren im Kupferschiefer enthaltenen Metalle. Neben Eisen enthielt sie 5 bis 12 % Kupfer (Cu), 300 bis 400 g/t Silber (Ag), 2 bis 4 % Nickel (Ni), 3 bis 8 g/t Gold (Au), 1 bis 3 % Kobalt (Co), ca. 50 g/t Gallium (Ga), 1 bis 8 % Molybdän (Mo), ca. 150 g/t Rhenium (Re), außerdem 3 bis 4 % Schwefel (S), 1 bis 3 % Arsen (As) sowie Silizium und Aluminium.

Bis in die 1860er Jahre wurden die recht geringen Ofensaumengen wieder in den Prozess zurückgeführt. Bereits ab 1866 begannen Versuche, diese Rückstände im Kupolofen umzuschmelzen, Stein abzutrennen und das Eisen für die Weiterverarbeitung auf Kobalt und Nickel verkaufsfähig zu machen. Wegen des geringen Effekts wurden diese Arbeiten bald jedoch wieder eingestellt. Die Ofensauen gingen auf Halde, wurden in kleinstückiger Form der normalen Spurarbeit, auch der Bleisteinarbeit, zugesetzt bzw. ließen sich teilweise verkaufen.

Mit Anstieg der Stahlerzeugung zu Beginn des 20. Jahrhunderts rückte das Molybdän in die Reihe der technischen Metalle und damit der Molybdängehalt der Ofensauen in das Blickfeld wirtschaftlicher Tätigkeit, enthielten sie doch bei einer jährlichen Menge von rund 2500 t immerhin 75 bis 100 t Molybdän. Die europäische Molybdänerzeugung betrug um 1900 ca. 130 t und stieg bis zum Ausbruch des Zweiten Weltkriegs auf 500 t pro Jahr. Erstmals aufgenommen wurde die Molybdängewinnung aus Ofensauen durch die im Jahre 1911 gegründeten Molybdänwerke Teutschenthal. Die hier produzierten Kobalt- und Molybdänverbindungen waren in der zeitlichen Abfolge das zehnte und elfte der aus dem Mansfelder Kupferschiefer gewonnenen Elemente.

Aufgrund des Preisanstiegs für Stahlveredler mit Ausbruch des Ersten Weltkriegs sah sich die Unternehmensleitung 1915 veranlasst, die Molybdängewinnung nach einem in der Zinnhütte Wilhelmsburg bei Hamburg entwickelten, billigeren Verfahren des Schmelzaufschlusses der Ofensauen selbst zu betreiben. Die Anlagen dazu entstanden im Bereich der stillgelegten Kupferkammerrohhütte. Nach Beendigung des Ersten Weltkrieges wurde diese Produktion allerdings wieder eingestellt. Infolge der Rückführung der eisenhaltigen Laugerückstände in der Bleiarbeit der Bleihütte wurden außer den dabei in den Stein gehenden Metallen Kupfer und Silber auch Kobalt und Nickel ausgebracht. Sie bildeten mit Arsen und Antimon (12. und 13. Element) Verbindungen, die so genannte Speise, die an fremde Hütten abgegeben wurden.

In diesem Zusammenhang sei bereits auf die Arbeiten von W. Feit verwiesen, die auf die Gewinnung des Rheniums (Re) ausgerichtet waren. Das 1925 entdeckte Rhenium war labormäßig hergestellt erst 1929 in einer Menge von 1 Gramm Welterzeugung vorhanden und aufgrund des wissenschaftlichen Interesses sehr teuer. Es war auch als Bestandteil der Ofensau nachgewiesen worden, auf der Feit sein 1929 aufgenommenes Verfahren aufbaute und daraus in den Jahren bis 1932 in Staßfurt/Leopoldshall mehrere hundert kg Rhenium herstellte. Bei diesem Verfahren konnte auch das damals noch sehr seltene Gallium separiert werden.

Bei einem Preis des Rheniums von 4 Reichsmark pro Gramm – das entsprach des Anderthalbfachen des Goldpreises von 1930 – gestaltete sich das Verfahren zunächst noch wirtschaftlich. Da jedoch ein Markt für Rhenium nicht entstand und mit der Weltwirtschaftskrise die Preise der nebenbei gewonnenen anderen Metalle verfielen, kam das Verfahren 1932 wegen Unwirtschaftlichkeit zum Erliegen. Immerhin stellte das aus Ofensau gewonnene Rhenium bis in die 1940er Jahre die gesamte Rhenium-Welterzeugung dar. In der zeitlichen Reihenfolge gelten Rhenium und Gallium als das 16. und 17. aus Kupferschiefer ausgebrachte Element. Als in den 1970er Jahren die Ofensau über Lohnarbeit im finnischen Outokumpu verarbeitet wurde, gehörte auch das Eisen zu den bezahlten Wertstoffen und war in diesem Sinne das 23. genutzte Element des Kupferschiefers.

Modernisierung der Kupferverhüttung

In Anlehnung an die Entwicklung von Bessemer für die Stahlindustrie gelang es in der Kupferindustrie international, nach 1880 auch das Röst-Reaktionsverfahren zur Verarbeitung von Kupferstein zum Rohkupfer direkt im Konverter durchzuführen. Dieser Prozess, der bereits in den ersten Jahren seines Bestehens vervollkommnet und technisch weiterentwickelt wurde, setzte sich um 1900 insbesondere bei den derzeit führenden Kupferproduzenten der USA durch, wo er breite Anwendung in Kombination mit der Kupferelektrolyse sowohl für edelmetallarme als auch für edelmetallreiche Kupfersteine fand. Die großen Fortschritte, die dieses neue Verhüttungsverfahren brachte, sind natürlich auch in Mansfeld bereits nach der Jahrhundertwende mit großer Aufmerksamkeit beobachtet worden. Es war einleuchtend, dass ein derartiges Verfahren, das die direkte Erzeugung von Rohkupfer durch Verblasen flüssigen Rohsteins und anschließender elektrolytischer Raffination des Kupfers ermöglichte, große finanzielle Vorteile gegenüber den bis dahin praktizierten Röst- und Schmelzprozessen bieten musste.

Um das Verfahren jedoch sofort unter Mansfelder Bedingungen einzusetzen, meinte man einige Bedenken ausräumen zu müssen. So stellte man sich folgende Fragen:

- Gelingt es, die intensive SO_2-Gasentwicklung beim Verblaseprozess umweltverträglich abzuleiten und für die Schwefelsäureproduktion zu nutzen?
- Wie gut können die besonders zink- und bleireichen Gase entstaubt werden?

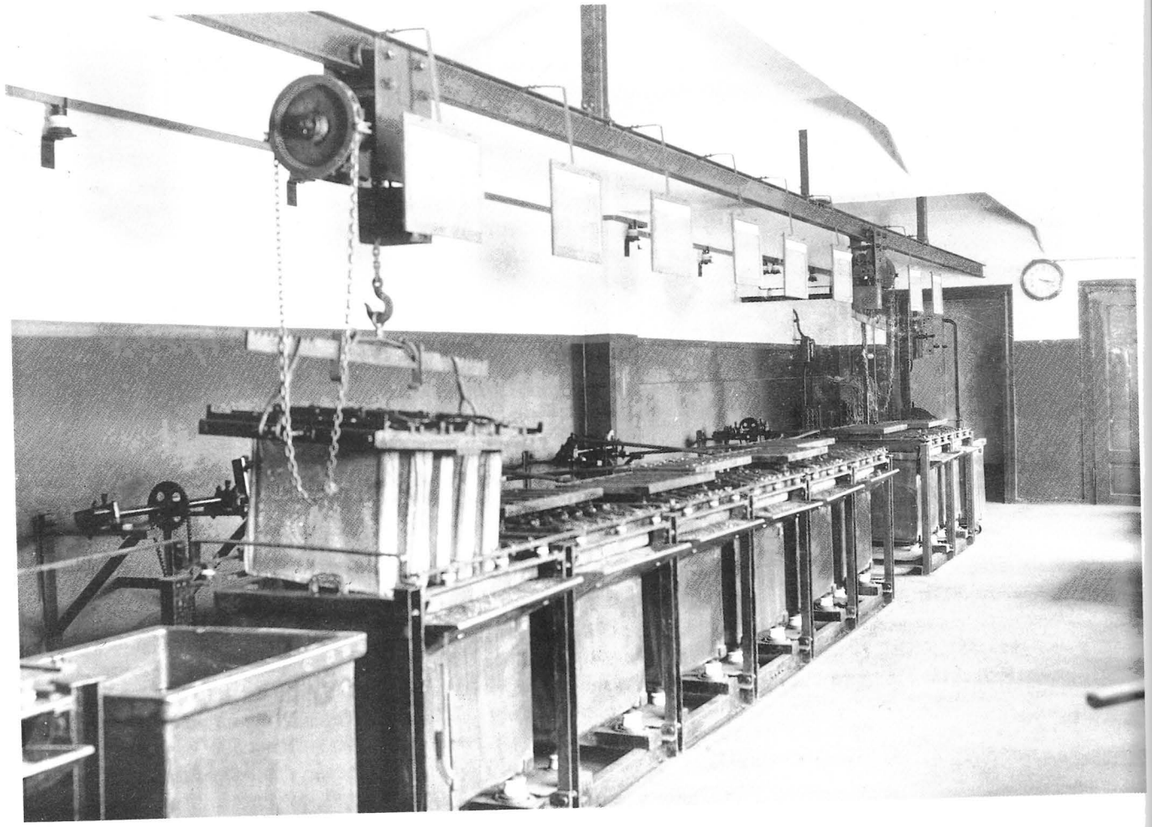


Abb. 5: Silberelektrolyse

- Wie hoch ist der Silberverlust beim Verblasen des relativ edelmetallreichen Kupfersteins?

Während man bezüglich der SO_2-Verwertung zu positiven Erkenntnissen gelangte, scheint die Aussage über die Kupfer- und Silberverluste nicht eindeutig gewesen zu sein. Die Versuche führten 1908 jedenfalls nicht zur Errichtung einer industriellen Konverteranlage. Als sich die Fragwürdigkeit der Entscheidung herauszustellen begann, verhinderten der Erste Weltkrieg und die Nachkriegszeit vorerst eine Korrektur dieser Entscheidung. Erst im Jahre 1924 wurden in der Versuchsanlage der Kupferkammerhütte die Experimente nochmals aufgenommen. Obwohl diese vordergründig dem Verblasen des Bleikupfersteins aus der Flugstaubverarbeitung galten, konnten auch ausreichende Erkenntnisse für das Konvertieren des normalen Kupfersteins gesammelt und noch bestehende Vorbehalte abgebaut werden.

Im August 1926 wurde südlich der Wipper und gegenüber der Gottesbelohnungshütte die Bessemerei in Betrieb genommen. Neben der vorhandenen Kammeranlage auf der Gottesbelohnungshütte wurde eine neue Schwefelsäureanlage für die Bessemerei errichtet. Ein besonderes Problem für die Nutzung der schwefelhaltigen Gase stellte die im Verlauf des Rohsteinverblaseprozesses stark schwankende Schwefeldioxidbildung dar. Durch ein gut durchdachtes Verblasesystem von mehreren kleinen Konvertoren gelang es, eine gleichmäßige und auch für eine Kontaktanlage geeignete Schwefelsäurekonzentration zu erreichen. Es entstand eine Technologie der vollständigen SO_2-Verwertung aus Konvertergasen, die für kleine Kupferproduzenten einmalig war.

Mit der 1939 errichteten Kontaktanlage wurde es möglich, Schwefelsäure mit einer Konzentration von 98 % H_2SO_4 und Oleum herzustellen. Oleum, das durch Einleitung von Schwefeltrioxid (SO_3) in die Schwefelsäure entsteht, fand seine Verwendung u. a. in der Sprengstoffindustrie.

Der Bau der Bessemerei war somit der erste Teilschritt einer grundsätzlichen Veränderung des Mansfelder Verhüttungsprozesses, nämlich der Ablösung der Röst- und Spurarbeit sowie des Ziervogelprozesses als Silbergewinnungsprozess. Aus Finanzierungsgründen unterblieb aber der Bau einer entsprechenden Kupferelektrolyse gleich im Anschluss an die Inbetriebnahme der Bessemerei.

Bis zum Jahre 1938 wurden zwei Drittel des vorlaufenden Kupfersteins auf Spurstein (rd. 75 % Kupfer) verblasen und weiter nach dem Ziervogelprozess entsilbert, und nur ein Drittel des Kupfersteins wurde direkt zu Schwarzkupfer verarbeitet. Nach Raffination und Vergießen zu Anoden wurde dieses Kupfer auf der Kupferhütte Ilsenburg, die seit 1907 über eine Elektrolyse verfügte, in Lohnarbeit weiter verarbeitet.

Mit der Hinwendung zur elektrolytischen Kupferraffination wurden die Voraussetzungen für die Herstellung hochwertiger Kupferkatoden geschaffen. Dieses so genannte Mansfelder Elektrolytkupfer „MEK“ mit etwa 99,95 % Kupfergehalt wurde im internationalen Kupferhandel sehr schell bekannt, war sowohl Handelsartikel als auch Vorlaufmaterial für die Kupferformateherstellung. Darüber hinaus wurden damit Voraussetzungen geschaffen, fremde kupferhaltige Vorlaufmaterialien, die bis dahin wegen der Empfindlichkeit des Ziervogelprozesses gegenüber Verunreinigungen nur in beschränktem Umfang eingesetzt werden konnten, nun in größerem Maßstab zu kaufen und zu verarbeiten. Der Beginn der separaten Verarbeitung kupferhaltiger Legierungen nach dem Knudsen-Verfahren im Jahre 1942 wäre ohne Vorhandensein der Elektrolyse nicht sinnvoll gewesen.

Auswirkungen der Modernisierung auf die Ausweitung der Nebenmetallgewinnung

Konsequenzen für die Nebenmetallgewinnung waren bereits in der ersten Phase dieser Prozessumgestaltung zu verzeichnen. Thermodynamisch bedingt, konzentrieren sich die Edelmetalle bei der Kupferelektrolyse im so genannten Anodenschlamm. Damit waren die Voraussetzungen dafür gegeben, im Rahmen der neu zu installierenden Silbergewinnung auch die übrigen Edelmetalle des Kupferschiefers, d. h. Gold, Palladium und Platin zu gewinnen. Diese Metalle konzentrierten sich im Anodenschlamm der Silberelektrolyse (Abb. 5).

In einer Spezialabteilung des Zentrallabors in Eisleben entstand aus dem goldhaltigen Schlamm Feingold mit einem Anteil von 99,90 bis 99,92 %, das als 1 kg-Barren an die Notenbank abgegeben wurde. Platin als 14. und Palladium als 15. Metall fielen bei diesem Prozess in Pulverform mit je 97 bis 98 % Anteil an. Die Silberproduktion aus beiden Verarbeitungsverfahren (Ziervogelprozess und Anodenschlammverarbeitung) betrug im Jahre 1936 ca. 143 t. Aus den Schlämmen der neuen Silberelektrolyse wurden in diesem Jahr bereits 9 kg Feingold sowie 99 g Platin und 216 g Palladium gewonnen. Die Selenproduktion stammte bis 1938 aus der bereits beschriebenen Umarbeitung des selenhaltigen Bleikammerschlammes und wurde nach Rückfluss des Anodenschlamms 1927 durch dessen Seleninhalte ergänzt. Nach einer Reinigung des Rohselens durch Destillation ging es als Reinselen mit 99,5 % Se in den Handel. Wieder aufgenommen wurde mit der Inbetriebnahme der Elektrolyse die Herstellung von Nickelvitriol für die Galvanikindustrie.

Mit der Errichtung der Bessemerei wurde es auch möglich, das im Kupferschiefer enthaltene Vanadin zu gewinnen. Beim Einschmelzen des Steins vor

Abb. 6: In Fässern verpacktes Zinksulfat

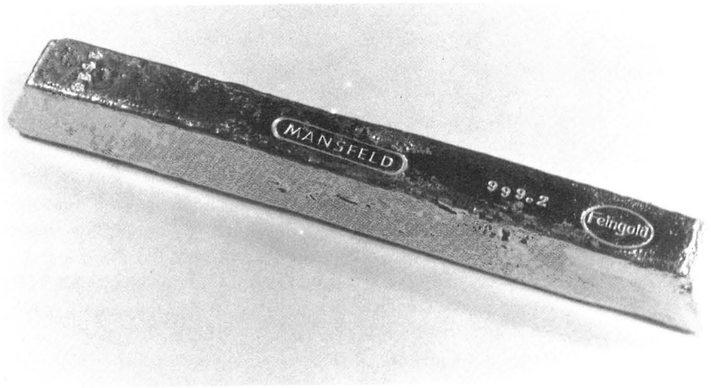


Abb. 7: Goldbarren aus dem Mansfelder Verhüttungsprozess

dem Verblaseprozess im Konverter fiel eine Schlacke an, in der sich der Vanadininhalt des Kupfersteins konzentrierte. Sie war mit 1,5 bis 1,8 % Vanadin das Vorlaufmaterial der Vanadinanlage. Die Anlage ging – sicherlich durch den Kriegsbedarf forciert – 1942 in Eisleben in Betrieb. Das als Vanadinpentoxid in den Handel abgegebene Vanadin war das 18. aus dem Mansfelder Kupferschiefer ausgebrachte Element.

Konsequenzen aus den Veränderungen der Vorlaufzusammensetzung

Zwecks Rationalisierung der bislang nicht optimal gelösten Verarbeitung der Flugstäube des Verhüttungsprozesses wurde 1921 mit dem Aufbau der Bleihütte auf der stillgelegten Kupferkammerhütte begonnen. Mitbestimmend für diese trotz der verfahrenstechnischen Probleme getroffenen Entscheidung war der Zwang zur möglichst schadlosen Beseitigung der Rohhüttenflugstäube. Im Verlauf der diesbezüglichen Entwicklungsarbeit ist ein großes Kapitel Mansfelder, aber auch ein nicht unbedeutender Teil überregionaler Metallurgiegeschichte geschrieben worden. Die Vielzahl an metallurgischen Aktivitäten, die im Verlauf der folgenden 30 Jahre nicht zuletzt aufgrund von Veränderungen des Marktes zur Lösung des Problems notwendig waren, können hier nur gestreift werden.

Nach der Fertigstellung der Bleiraffination im Jahre 1924 wurde das „Original Hüttenweichblei Mansfeld“ in den Handel gebracht. Die bei der Raffination anfallenden antimon- und arsenhaltigen Abstriche wurden zur Ausgewinnung ihrer Metallinhalte an geeignete Hüttenwerke abgegeben. In einer nächsten Entwicklungsphase wurden die Zinkinhalte der verschiedenen Zwischenprodukte zu Handelsprodukten weiterverarbeitet. So entstanden Verfahren für die Herstellung von Zinksulfat (Abb. 6), gehandelt als so genanntes Schneesalz und Zinkoxid, als Pigment für die Farbenindustrie. Bei diesen Entwicklungsarbeiten fand man auch Rhenium, das im Flugstaub als wasserlösliches Rhenat vorlag. Zu seiner Ausgewinnung entwickelten 1948/49 der Direktor der Hauptabteilung Hütten im Mansfeld Kombinat, Dr.-Ing. Karl Wagenmann, und der Technische Direktor der Bleihütte Hettstedt, Georg Lindemann, ein kompliziertes Auslauge-Fällungsverfahren, das 1950 den Betrieb aufnahm und Mansfeld für lange Zeit zum Großproduzenten für dieses Metall werden ließ.

Im Zuge des Rhenium-Gewinnungsverfahrens fiel (neben zementiertem Kadmium) schon beim Eindampfen der Rohlauge aus der Flugstaubverlaugung Jod als Thalliumjodid aus, das zu apothekenreinem Jod aufgearbeitet wurde, während Thallium als Fällschlamm an fremde Abnehmer ging. Kadmium, Thallium und Jod waren das 19., 20. und 21. aus Mansfelder Kupferschiefer ausgebrachte Element.

Ein weiteres seltenes Element – das Germanium (22.) – fand sich im Flugstaub der Bleischachtöfen. Der beachtliche Gehalt von bis zu 100 g/t war Anlass zur Entwicklung eines ab 1959 betriebenen Gewinnungsverfahrens. Eine Wasserlaugung des Flugstaubes entfernte dabei die löslichen Zink- und Cadmiumsalze, der Laugerückstand ging als Schlamm zur Extraktion des Germaniums an die Nickelhütte Aue, die ein zur Halbleiterfertigung im damaligen „VEB Spurenmetalle“ in Muldenhütten bei Freiberg geeignetes Germaniumkonzentrat herstellte. Nachdem sich in der Halbleiterindustrie zunehmend Silizium durchsetzte, wurde dessen Produktion 1970 eingestellt. Immerhin mögen zwischen 1960 und 1970 etwa 300 kg Germanium aus Kupferschiefer erzeugt worden sein.

Abb. 8: Deichbefestigung aus Schlackensteinen in Holland

Außer den Kupferprodukten, die die international anerkannte Bezeichnung MEK trugen, wurden alle beschriebenen Erzeugnisse der Kupferschieferverhüttung mit einem Werksgütezeichen versehen, das sich bald Ansehen und Achtung der Verbraucherkreise erwarb. Seien es Silber, Gold, Platin, Palladium, Blei, Selen, die Schwermetall-Chemikalien oder die Säure – alle trugen das Namenszeichen Mansfeld als direkten Stempel oder auf der Verpackung (Abb. 7). Lediglich die ebenfalls bekannten Mansfelder Schlackeerzeugnisse konnten dieses Zeichen wegen des Mangels an Bezeichnungsmöglichkeit nicht tragen.

Verwertung der Mansfelder Kupferschlacke

Die über 800 Jahre währende Förderung und Verhüttung von Kupferschiefererz im Mansfelder Land prägten die Landschaft und gaben ihr einen unverwechselbaren Charakter. Insbesondere die technische und soziale Entwicklung im Industriezeitalter ließ die Produktion erheblich ansteigen, wodurch ein wesentlich höherer Anfall an Bergematerial und Schlacken eintrat, dem wir heute in Form von weithin sichtbaren Halden begegnen. Infolge der flüssigen Verkippung der Schlacke entstand allein am Standort Helbra eine Halde mit einem Fassungsvermögen von 30 Mio. t, am Standort Eisleben eine solche von 20 Mio. t.

Seit jeher versuchte man, die Schlacke einer sinnvollen Verwendung zuzuführen. Aber erst in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts begann die umfassende Nutzung der Rohhüttenschlacke, wenn man einmal von ihrer Verwendung zu medizinischen Bädern bereits seit dem 15. Jahrhundert absieht. Die um 1800 aufkommende Verwendung von Koks anstelle von Holzkohle ergab heißere Schlacken, die sich in Partien bis zu 15 kg in noch halbflüssigem Zustand von den Herden abziehen ließen. Über die stets mit Flugstaub bedeckte Hüttensohle gewälzt, nahm sie diesen zum Teil in sich auf und ergab, während des Blähens in Formen gedrückt, eine geformte „Wickel-“ oder „Blähschlacke“. Diese Bauformstein-Erzeugung war Nebenbeschäftigung der Ofenbesatzungen und blieb vorerst in bescheidenem Rahmen. Erst 1864 gelang die Herstellung eines getemperten kristallinen Schlackenblockes. Das war die Geburtsstunde des Mansfelder Pflastersteins.

Mansfelder Temperschlackensteine und Schotter wurden zum bevorzugten Baumaterial der Mansfelder Gewerkschaftlichen Chaussee- und Wegebauverwaltung. Großen Auftrieb erhielt die Pflastersteinproduktion sodann mit der Errichtung der Krughütte in Eisleben im Jahre 1870. Die aus den neuen Öfen anfallenden großen Mengen Schlacke konnten großtechnisch für die Pflastersteinproduktion genutzt werden. 1873 wurden auf diesem Wege die ersten 2000 Pflastersteine gegossen, 1890 waren es schon 4,3 Mio., und 1905 war die Zahl auf 16,8 Mio. Pflastersteine angewachsen – auf vielen Strassen und Plätzen sind sie noch heute in Deutschland zu sehen.

Gegen Ende des 19. Jahrhunderts begann der Vertrieb der Mansfelder Schlackensteine auch im Ausland. So wurde er im großem Umfang etwa für Deichbefestigungen in Holland eingesetzt (Abb. 8). Mit dem weiteren Anstieg der Erzverarbeitung in den 1960er Jahren und der daraus folgenden Erhöhung des Schlackenanfalles wurden umfangreiche Forschungsarbeiten mit dem Ziel durchgeführt, dieses Abfallprodukt noch besser ökonomisch zu verwerten. Das betraf sowohl die Mechanisierung der genannten Verwendungsmöglichkeiten, die Herstellung von Wickelschlacken und Schlackenpflastersteinen, aber auch die Entwicklung von neuen Schlackenprodukten wie Verschleißschutzmaterial und die Verwendung der Schlacke als Zement-Zumahlstoff. Durchgehende Verwendung fand Schlacke als Schottermaterial für den Straßenbau, wofür sie noch heute von den alten Halden abgebaut wird.

Anmerkungen

1 Siehe den Aufsatz im vorliegenden Heft.
2 Knitzschke 1995.
3 Eisenächer/Klette/Prohl 1999.
4 Eisenächer 1978.
5 Steinbeck 1863.

Bibliographie

EISENÄCHER, Wolfgang:
1978 400 Jahre metallurgischer Koks, in: Mitteilungen der Kammer der Technik, 1978, Heft 5, S. 6-11.
EISENÄCHER, Wolfgang/KLETTE, Walter/PROHL, Heinrich:
1999 Vom Kupferschiefer zum Metall – Die Verhüttung, in: Mansfeld. Die Geschichte des Berg- und Hüttenwesens, hrsg. v. Verein Mansfelder Berg- und Hüttenleute e.V./Deutsches Bergbau-Museum Bochum, Eisleben/Bochum 1999 (= Veröffentlichungen aus dem Deutschen Bergbau-Museum Bochum. 80), S. 205-359.
KNITZSCHKE, Gerhard:
1995 Produktionsbilanz für das Kupferschieferbergbaurevier Mansfeld/Sangerhausen 1200-1990, in: Protokollband zum Kolloquium anlässlich der ersten urkundlichen Erwähnung Eislebens am 23. November 1994, Halle 1995 (= Veröffentlichungen der Lutherstätten Eisleben. 1), S. 249-257.
STEINBECK, Albert:
1863 Ueber den Röstprocess des Mansfelder Kupfersteins behufs dessen Entsilberung durch die Ziervogel'sche Extractionsmethode, in: Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im preußischen Staate 11, 1963, Teil B, S. 95-147.

Anschrift des Verfassers:

Walter Klette
Johannes-Noack-Str. 15
D-06295 Lutherstadt Eisleben