



# **Molybdeen in afvalwater en slib**

Kathleen Geertjes

Kees Baas

Stephan Verschuren

Remco Kaashoek

Cor Graveland

**CBS Den Haag**  
Henri Faasdreef 312  
2492 JP Den Haag  
Postbus 24500  
2490 HA Den Haag  
+31 70 337 38 00  
[www.cbs.nl](http://www.cbs.nl)

Projectnummer: 14159

Datum: 22 maart 2016

Kennisgeving: De in dit rapport weergegeven opvattingen zijn die van de auteur(s) en komen niet noodzakelijk overeen met het beleid van het Centraal Bureau voor de Statistiek.

# 1. Inleiding

Deze informatiefolder beoogt een indicatie te geven van de hoeveelheden en gehalten van molybdeen op verschillende plekken in de afvalwaterketen. Met deze informatie zijn plekken in de afvalwaterketen aan te wijzen die mogelijk geschikt zijn om molybdeen terug te winnen.

Deze folder is tevens opgenomen als hoofdstuk in het rapport “*Kritische materialen in afvalwater en slib*” dat het Centraal Bureau voor de Statistiek in opdracht van het Ministerie van Economisch Zaken heeft gepubliceerd <link>. In het rapport kan met terecht voor meer informatie over de gehanteerde methoden en bronnen bij de totstandkoming van de cijfers in deze folder. Naast deze folder zijn er folders over andere kritische materialen.

De folder is als volgt samengesteld. In hoofdstuk 2 staat algemene informatie over de verschijningsvorm, de waarde van de stof en het wereldproductie- en importvolume. Hoofdstuk 3 geeft de hoeveelheden en gehalten van de stof in het *afvalwater* weer, al dan niet uitgesplitst naar bedrijfstak. De hoeveelheden en gehalten van de stof in het *slib* worden in hoofdstuk 4 behandeld. Tot slot volgt een korte samenvatting.

## 2. Kenmerken molybdeen

Molybdeen is een grijs overgangsmateriaal. Het is een chemisch element met symbool Mo<sup>1</sup>.

### *Verschijningsvorm*

Molybdeen wordt in verschillende mineralen aangetroffen, maar alleen molybdeniet is commercieel aantrekkelijk. Molybdeniet, ook wel molybdeenglans geheten, wordt als zodanig gewonnen maar komt ook vrij als bijproduct van de koperwinning. Het gehalte zuivere molybdeen in het erts varieert van 0,01 tot 0,5 procent. De belangrijkste molybdeenmijnen zijn te vinden in China, de Verenigde Staten en Chili.

*Tabel 2.1 De wereldproductie en Nederlandse invoer en uitvoer van molybdeen*

	Wereldproductie		Nederland			
	2012	2013	Invoer		Uitvoer	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
	<i>miljoen kg</i>					
Mijnbouw <sup>1</sup>	256	270	.	.	.	.
Metaal molybdeen	.	.	0,2	0,2	0	0
Erts en concentraten	.	.	39,8	30,2	24,1	29,8
Oxiden	.	.	0,6	0,6	6,4	7,3

1) Molybdeengehalte in erts.

Bron: Britisch Geological Survey.

<sup>1</sup> <https://nl.wikipedia.org/wiki/Molybdeen>

### Waarde

De prijs van molybdeenoxide is gedaald in 2015 en ligt rond de 10 euro per kilogram. De prijs hangt deels af van de koperproductie, omdat molybdeen een bijproduct is bij het delven van koper. Van 2008 tot 2012 was er veel vraag naar koper en molybdeen<sup>2</sup>.

Figuur 2.1 De wereldmarktprijs van molybdeen, 2000-2015



### Toepassingen

Ongeveer 70 procent van al het wereldwijd geproduceerde molybdeen wordt in legeringen gebruikt, zoals in hastelloy<sup>3</sup>. Molybdeen bevattend staal is aanmerkelijk sterker, corrosiebestendiger en beter bestand tegen temperatuurwisselingen dan normaal staal. Om die redenen vindt er veel toepassing van molybdeen plaats in raketmotoren en chemische pijpleidingen. Behalve als legeringselement wordt molybdeen in de chemie toegepast. Slechts een paar procent wordt voor molybdeenmetaal gebruikt. Molybdeen is waardevol als katalysator bij de verrijking van petroleum. Het wordt toegepast als glasvezel in elektronische en elektrische apparatuur. Molybdeen is een essentieel ingrediënt van plantenvoeding. Molybdeen sulfide is een smeerolie.

### Hergebruik molybdeen

Over hergebruik van molybdeen uit afvalwater en slib is weinig tot niets bekend.

## 3. Molybdeen in afvalwater

### Totale emissie aan molybdeen

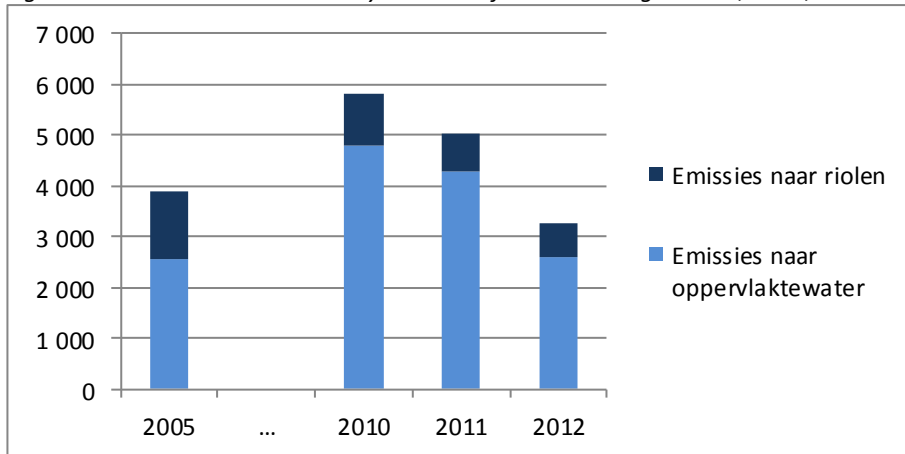
De totale emissie aan molybdeen in Nederland in afvalwater bedroeg circa 3,3 ton in 2012, waarvan 80 procent op het oppervlaktewater geloosd is. Afvalbehandelingsbedrijven lozen driekwart van al het molybdeen in afvalwater, gevolgd door vervaardiging basischemicaliën en verkeer & vervoer (slijtage van remvoeringen). De afvalbehandeling en chemische industrie lozen het molybdeen vrijwel volledig op het oppervlaktewater. Het molybdeen afkomstig van

<sup>2</sup> <http://www.wallstreetdaily.com/2015/01/19/molybdenum-bottoming-out/>

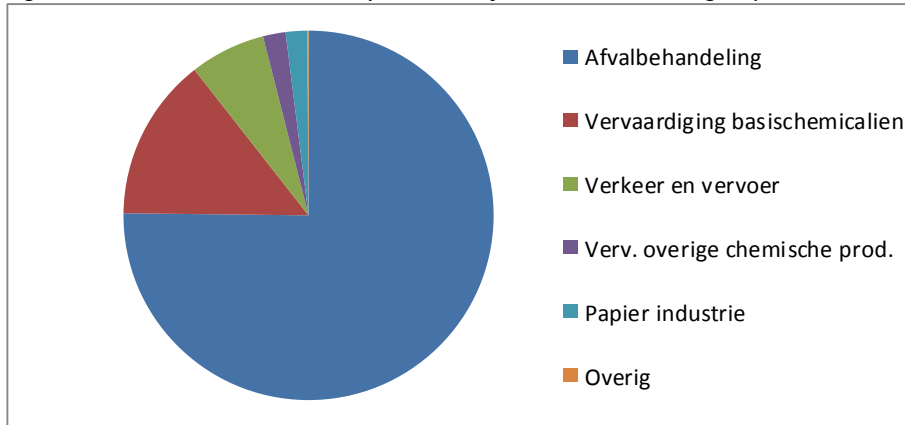
<sup>3</sup> <http://www.lenntech.nl/periodiek/elementen/mo.htm#ixzz3tBM2Ga5f>

verkeer & vervoer en de papierindustrie wordt voornamelijk naar het riool afgevoerd. Zie de volgende drie figuren.

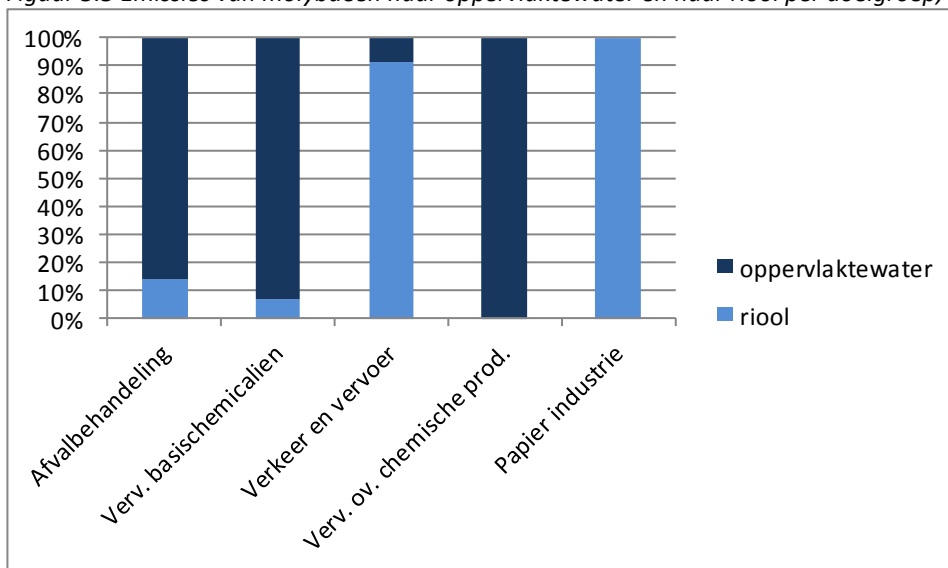
Figuur 3.1 Totale emissie aan molybdeen in afvalwater in kg in 2005, 2010, 2011 en 2012



Figuur 3.2 Totale emissie aan molybdeen in afvalwater naar doelgroep in 2012



Figuur 3.3 Emissies van molybdeen naar oppervlaktewater en naar riool per doelgroep, in 2012



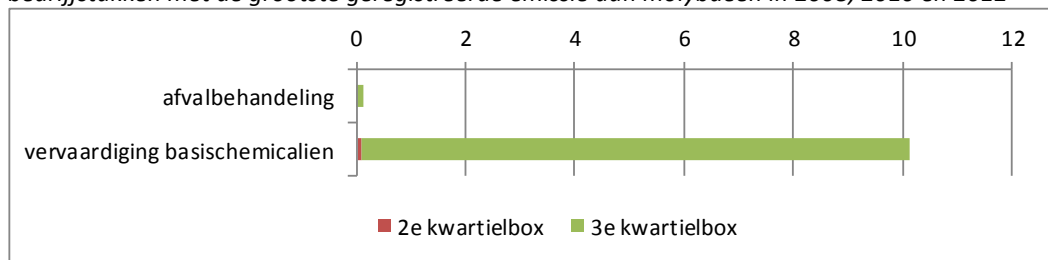
### Gehalte aan molybdeen in afvalwater bij industriële bedrijven

Bedrijven in de bedrijfstakken B Winning van delfstoffen, C Industrie, D Energievoorziening en E Waterbedrijven & afvalbeheer (SBI2008) hebben met circa 93 procent een groot aandeel in de emissie van molybdeen in afvalwater.

Van de bedrijfstakken met de hoogste emissies geeft figuur 3.4 een beeld van de gehalten aan molybdeen in het afvalwater. Hierbij is geen onderscheid gemaakt naar lozing op riool of oppervlaktewater en wel/geen eigen AWZI (afvalwaterzuiveringsinstallatie). Door de grote verschillen in gehalten tussen bedrijven geven we, na sortering op gehalte, de gehalten van de middelste helft van de waarnemingen weer: tweede en derde kwartielbox. De mediaan (middelste waarneming) is ook weergegeven en is de overgang van het tweede naar derde kwartiel.

Niet van alle bedrijven zijn de emissies in afvalwater en daarmee de gehalten bekend. Voor opgave aan de Emissieregistratie geldt voor molybdeen geen drempelwaarde. In 2012 is circa 86 procent van de totale emissie aan molybdeen waargenomen via individuele registratie door industriële bedrijven. Er zijn dat jaar 15 bedrijven in de Emissieregistratie bekend met een emissie aan molybdeen (tabel 3.1). Over 2008, 2010 en 2012 zijn 51 waarnemingen over de emissie van molybdeen in afvalwater bekend. Deze gegevens zijn afkomstig van 22 verschillende industriële bedrijven (tabel 3.2).

Figuur 3.4 Gehalte aan molybdeen in afvalwater in mg per liter (alle stromen) voor de industriële bedrijfstakken met de grootste geregistreerde emissie aan molybdeen in 2008, 2010 en 2012



Het gehalte aan molybdeen in het afvalwater is hoog bij de bedrijven die basischemicaliën vervaardigen. In deze bedrijfstak loost de helft van de bedrijven in de registratie 0,03 tot 10 mg Mo per liter afvalwater. De mediaan ligt binnen deze bedrijfstak op 0,1 mg Mo per liter en het gemiddelde ligt op 3 mg Mo per liter afvalwater. In de afvalbehandeling is de gemiddelde emissie veel lager met 0,1 mg Mo per liter afvalwater, maar is de totale emissie hoger door een meer omvangrijke afvalwaterstroom.

De bedrijfsgroepen afvalbehandeling en vervaardiging basischemicaliën zijn nader beschreven voor zover er voldoende waarnemingen zijn.

In tabel 3.1 staan het aantal industriële bedrijven en het aantal waarnemingen bij deze bedrijfstakken waarop de emissies van molybdeen in afvalwater in 2012 zijn gebaseerd. Voor de gehalten is uitgegaan van de waarnemingen in 2008, 2010 en 2012 en die staan in tabel 3.2.

Tabel 3.1 Waarnemingen van molybdeenemissie in afvalwater door bedrijven in 2012

	Bedrijven in Emissie- registratie	Emissies in afvalwater		
		Totaal	w.v.	
			Waargenomen	Geschat
<i>aantal</i>	<i>kg</i>	<i>%</i>		
Totaal industrie <sup>1</sup>	15	3 039	92	8
w.o.				
Afvalbehandeling	6	2 446	94	6
Vervaardiging basischemicaliën	4	464	95	5

1) SBI bedrijfstakken B Delfstoffen, C Industrie, D Energievoorziening en E Waterbedrijven & afvalbeheer.

Tabel 3.2 Waarnemingen van molybdeengehaltes in afvalwater door bedrijven in 2008, 2010 en 2012

	Bedrijven in Emissie- registratie	Gerapporteerde waarden	Gehaltes in afvalwater			
			Q1	Q2	Q3	Gemiddelde
			<i>aantal</i>	<i>µg/liter</i>		
Totaal industrie <sup>1</sup>	22	51	0	20	187	>Q3
w.o.						
Afvalbehandeling	8	23	0	12	134	Q2-Q3
Vervaardiging basischemicaliën	4	11	25	95	10122	Q2-Q3

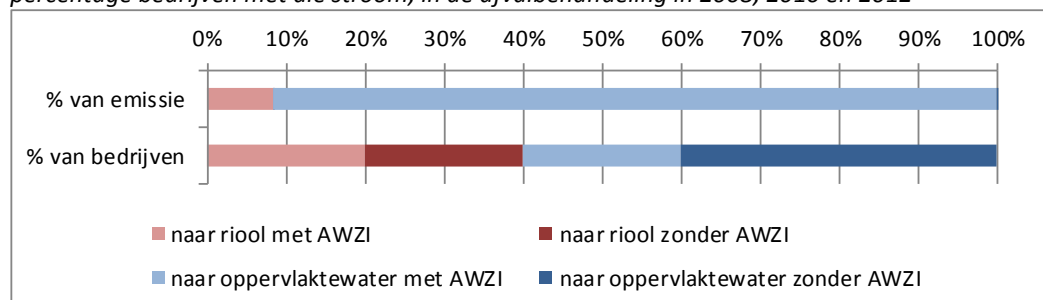
1) SBI bedrijfstakken B Delfstoffen, C Industrie, D Energievoorziening en E Waterbedrijven & afvalbeheer.

### Afvalbehandeling

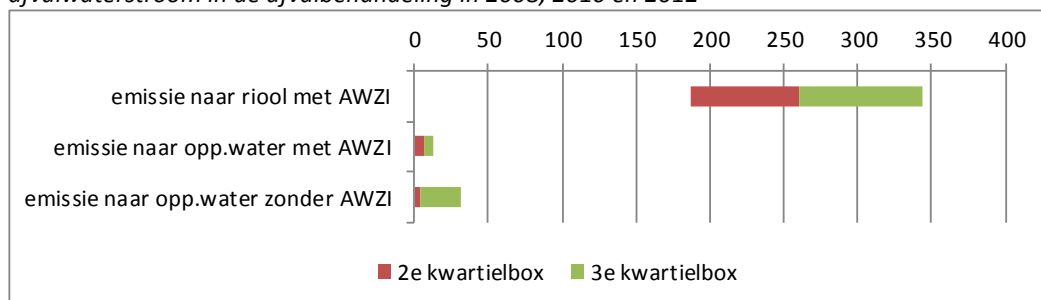
Met een emissie-aandeel van 75 procent (2,4 ton Mo) in 2012 heeft de afvalbehandeling de hoogste molybdeenemissie in water. In de Emissieregistratie is in 2012 naar schatting 94 procent van de emissie in de afvalbehandeling waargenomen (bij 6 bedrijven). De hierna volgende analyses zijn gebaseerd op deze waarnemingen en die in 2008 en 2010.

In figuur 3.6 is te zien dat het gehalte aan molybdeen in afvalwater het hoogst is bij bedrijven met een eigen AWZI die lozen naar het riool. Deze afvalwaterstroom betreft 20 procent van het aantal bedrijven en 8 procent van de totale emissie aan molybdeen van de bedrijven in de registratie (figuur 3.5). Veel lagere gehalten zijn er bij de bedrijven met een eigen AWZI die op het oppervlaktewater lozen.

Figuur 3.5 Procentuele verdeling van emissiestromen van molybdeen in afvalwater met het percentage bedrijven met die stroom, in de afvalbehandeling in 2008, 2010 en 2012



Figuur 3.6 Gehalte aan molybdeen in afvalwater in  $\mu\text{g}$  (microgram) per liter per afvalwaterstroom in de afvalbehandeling in 2008, 2010 en 2012

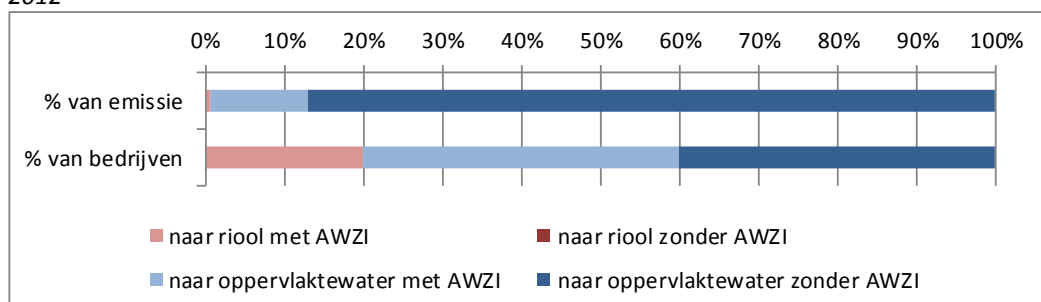


#### Vervaardiging basischemicaliën

De bedrijven die basischemicaliën vervaardiging hebben hoge emissiegehalten van molybdeen in het afvalwater. In 2012 heeft deze bedrijfsgroep een aandeel van 14 procent (464 kg Mo) in de totale emissie van molybdeen in afvalwater.

De gehalten aan molybdeen in afvalwater bij vervaardiging van basischemicaliën zijn het hoogst bij bedrijven zonder eigen AWZI die lozen op het oppervlaktewater. Door een te klein aantal waarnemingen zijn de gehalten per afvalwaterstroom niet opgenomen in een figuur. Figuur 3.7 geeft nog een beeld van de afvalwaterstromen van molybdeen in de basischemicaliën industrie.

Figuur 3.7 Procentuele verdeling van emissiestromen van molybdeen in afvalwater met het percentage bedrijven met die stroom, in de vervaardiging basischemicaliën in 2008, 2010 en 2012



## 4. Molybdeen in slib

Van 7 bedrijven in de mini-enquête zijn 11 waarnemingen bekend over het molybdeengehalte in het slib. De gehalten liggen tussen de 1 en 60 mg per kg droge stof, met een gemiddelde van 14 mg per kg droge stof (ongewogen naar volume). De waarnemingen zijn van bedrijven in de afvalbehandeling, de chemische industrie en de voedingsmiddelenindustrie.

In de slibregistratie zijn geen gegevens bekend over molybdeen.

#### Bij slibverbranders

In 2012 is 66 procent van het slib van RWZI's verbrand in een slibverbrandings- of afvalverbrandingsinstallatie. Het slib bij SVI Dordrecht en SNB, de twee bedrijven waar CBS gegevens van heeft ontvangen, bevat in 2012 in totaal 1,9 ton molybdeen. In de verbrandingsas zit 1,8 ton molybdeen (94 procent). Gemiddeld over de jaren 2012, 2013 en 2014 is dat 2,0 ton molybdeen in het slib en 1,8 ton molybdeen in de as (91 procent). De verschillen tussen de



hoeveelheden in het aangevoerde slib en in de as zijn voornamelijk toe te schrijven aan onnauwkeurigheden in de metingen.

Het gehalte aan molybdeen in de as bedraagt 30 mg per kg ds. Dit is het gewogen gemiddelde gehalte over 2012, 2013 en 2014. Het gehalte in het inkomende slib is onbekend.

#### **4.1.1 Samenvatting molybdeen**

De bedrijfspgroep afvalbehandeling is de belangrijkste emissiebron van molybdeen in het afvalwater, gevolgd door vervaardiging basischemicaliën en verkeer & vervoer. Bij bedrijven die afval behandelen of basischemicaliën produceren, zijn ook relatief hoge gehalten aan molybdeen in het afvalwater aangetroffen.