

Umweltgeochemisches Seminar

WS 2003/ 2004

Vanadium und Molybdän

von der Lagerstätte bis zur Verwendung

Lagerstätten- Ressourcen - Abbau - Produktion - Verwendung - Recycling -
Umweltbelastung/Toxizität

Referentin: Johanna Gietl

Betreuer: Dr. S. Norra

Prof. Dr. D. Stüben

1	Einleitung	4
2	Physikalisch-chemische Grundlagen.....	4
2.1	Grundlagen	4
2.2	Eh-pH Diagramm	5
3	Vanadium	7
3.1	Lagerstätte	8
3.1.1	Vorkommen.....	8
3.1.2	Lagerstätte	9
3.2	Ressource.....	9
3.3	Abbau/Aufbereitung	9
3.4	Produktion	11
3.5	Verwendung	11
3.6	Recycling.....	12
3.7	Umweltbelastung.....	12
3.8	Gefährdungspotential	12
3.8.1	Positive Auswirkungen.....	13
3.8.2	Negative Auswirkungen	13
3.8.3	Grenzwert	13
4	Molybdän.....	14
4.1	Vorkommen.....	14
4.1.1	Lagerstätte	14
4.1.2	Auftreten in Gesteinen.....	15
4.2	Ressource.....	16
4.3	Abbau/ Aufbereitung	16
4.3.1	Abbau	16
4.3.2	Aufbereitung.....	16
4.4	Produktion	17
4.5	Verwendung	18
4.6	Recycling.....	19

4.7	Umweltbelastung.....	19
4.8	Gefährdungspotential	19
4.8.1	Auswirkung auf Pflanzen	20
4.8.2	Auswirkung auf den Menschen.....	20
4.8.3	Auswirkungen auf Tiere	21
4.8.4	MAK-Wert	21
5	Zusammenfassung	21
	Literatur	22

1 Einleitung

Vanadium und Molybdän, zwei Schwermetalle, wurden Ende des 17. Jhd. bzw Anfang des 18. Jhd. entdeckt, wobei beide Entdeckungen zunächst rückgängig gemacht wurden. Vanadium wurde fälschlicherweise für ein Bleichromat und Mo für Graphit gehalten.

Beide Metalle haben einen hohen Schmelz- und Siedepunkt, weswegen ihnen eine große Bedeutung in der Stahlindustrie sowie als Zusatz zu Legierungen zukommt. Aber nicht nur dort profitiert man von V und Mo. Auch für den Menschen selbst sind diese zwei Metalle in Spuren lebensnotwendig, was bedeutet, dass sich ein Mangel wie auch eine übermäßige Aufnahme der Substanzen auf den Menschen negativ auswirken kann.

Der hohe Verbrauch an V und Mo, die endlichen Ressourcen und die Belastung der Böden durch V- und Mo-Stäube sowie –Dünger führen zu der Frage, wie hoch die Umweltbelastung ist und ob eine Wiederverwertung der Metalle möglich ist.

2 Physikalisch-chemische Grundlagen

2.1 Grundlagen

Vanadium ist in verunreinigtem Zustand ein äußerst hartes und sprödes Metall von grauer Farbe. Wird es unter Anwesenheit von O_2 erhitzt, oxidiert das Metall und verändert, abhängig von der Oxidationsstufe, seine Farbe. V_2O_3 liegt braun-schwarz vor, das vier-wertige V (V_2O_4) ist blauschwarz. Wird V_2O_4 weiter oxidiert, bildet sich das rot-orange fünf-wertige Metall in der Verbindung V_2O_5 (Meckelburg, 1974).

In reinem Zustand ist V dehnbar und geschmeidig. Ist das Schwermetall kompakt, dann ist es beständig gegen Luftsauerstoff, Alkalilaugen sowie Salz- und Schwefelsäure. Gegen Fluss- und Salpetersäure ist das Element nicht resistent, es löst sich. Vanadium bildet leicht Legierungen und ist ein Reduktionsmittel für Edelmetallsalzlösungen (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html).

Vanadium liegt zu über 99 % als Isotop ^{51}V und dementsprechend wenig als ^{50}V . Es kommt überwiegend als unlösliches, dreiwertiges Oxid vor. „Da V^{3+} einen ähnlichen Ionenradius wie Fe^{3+} besitzt, kann es letzteres in vielen Eisenmineralien ersetzen“ (Alloway, 1999, 374).

Anhand der Tabelle 1 wird deutlich, dass Mo einen äußerst hohen Schmelz- sowie Siedepunkt aufweist. Diese Eigenschaft wird in der Stahlindustrie sehr geschätzt. Molybdän ist ein hartes, sprödes und hochschmelzendes Metall, welches beim Erhitzen eine blaue, haftende Oxidschicht bildet. Das Metall lässt sich leicht schmieden und löst sich in Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure und Flusssäure. Laugen und Halogene greifen das Metall an (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html).

Im Gegensatz zu V besitzt Mo sieben Isotope mit den Massen 92, 94, 95, 96, 97, 98 und 100, wobei die Häufigkeiten zwischen 23,0% (^{98}Mo) und 9,6% (^{97}Mo) schwanken (Meyer, 1935).

Tab. 1: physikalisch-chemische Grundlagen der Metalle Molybdän und Vanadium nach www.erklein.de/datenbank/pse/html

	Vanadium	Molybdän
Ordnungszahl	23	42
Atommasse	50,9415	95,94
Siedepunkt (in $^{\circ}\text{C}$)	3350	4923
Schmelzpunkt (in $^{\circ}\text{C}$)	1915	2893
Elektronegativität	1,6	1,8
Dichte (g/cm^3)	6,11	10,28
Wertigkeit	II- V	II-IV
Spez. Wärme ($\text{cal} / \text{g}^{\circ}\text{C}$)	0,11	0,061
Atomradius (Å)	1,34	1,35
Elektrische Leitfähigkeit ($\text{mW}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	0,120	0,190

2.2 Eh-pH Diagramm

Wie anhand des Diagrammes in Abbildung 1 verdeutlicht wird, ist V in den meisten Verbindungen löslich. Nur in geringen Bereichen der Oxide V_2O_4 und des V_2O_3 liegt das Metall solide und vor. Dennoch sind diese V-Verbindungen in den Oxidationsstufen III und IV von gewisser Bedeutung, da sie im mittleren pH-Bereich (5-7) und oberhalb der Sulfid-Sulfat Grenze vorkommen (Brookins, 1988).

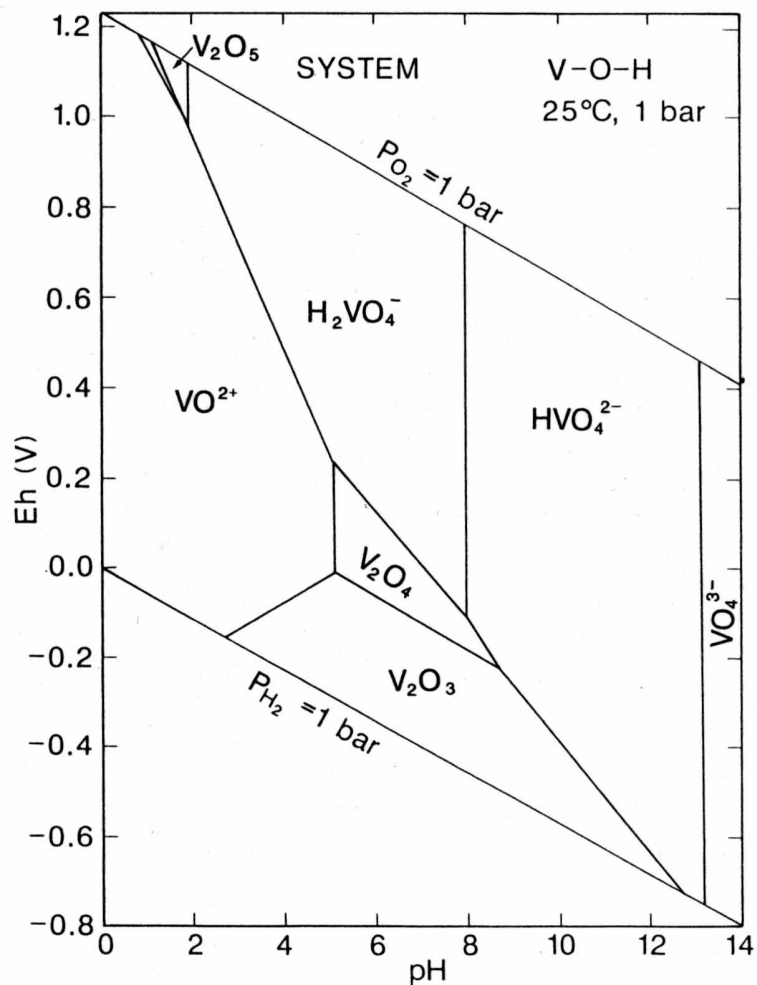


Abb. 1: Eh-pH Diagramm für Vanadium (V-O-H) (

Das Eh-pH Diagramm für Mo ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Mit Hilfe dieser Darstellung ist abzulesen, dass unter Sulfat-stabilen Bedingungen lösliche Verbindungen vorherrschen, mit Ausnahme der kleinen Gruppe der Ilsemannite (Mo_3O_8). Molybdänverbindungen in natürlichen Gewässern kommen unter oxidativen Bedingungen als verschiedenartige Oxid-Ionen (MoV, VI) vor. Zudem ist Mo unter hohen Eh-Werten sehr instabil und kann sich in Folge dessen leicht bei Anwesenheit von Wassern lösen (Brookins, 1988).

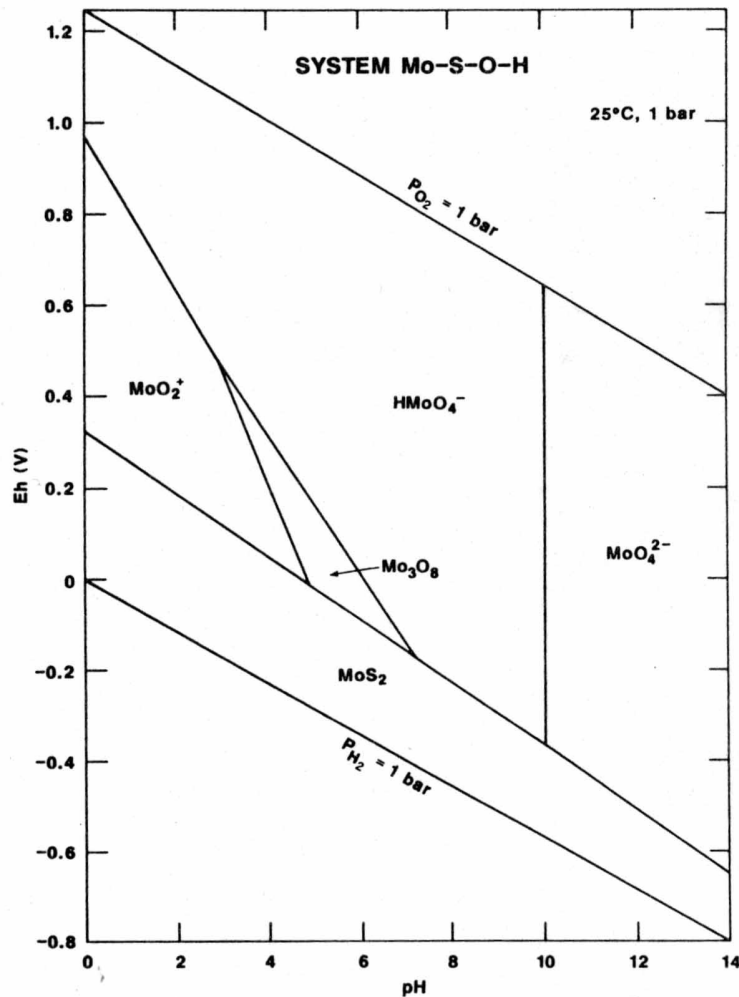


Abb. 2: Eh-pH Diagramm für Molybdän

3 Vanadium

Das erste Mal beschrieben wurde V 1801 von del Rio. Allerdings erhielt das Metall zunächst den Namen „Panchrom“, das Allfarbige. Später wurde es von del Rio umbenannt in „Erythronium“, was ‘das Rote’ bedeutet. In den folgenden Jahren wurde del Rios Entdeckung angezweifelt und geriet in Vergessenheit bis 1831 das V von dem Schweden Sefström wiederentdeckt wurde. Er benannte das Element „aufgrund der farbenprächtigen Verbindungen nach Vanadis, einem Beinamen der germanischen Göttin der Schönheit und Liebe“ (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/v.html>). Die Darstellung in fast reiner Form geschah aber erst 1867 durch Roscoe (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/v.html>).

3.1 Lagerstätte

3.1.1 Vorkommen

Die durchschnittliche Konzentration des V in der gesamten Erdkruste beträgt 100 ppm (Merian, 1984). Vanadium kommt somit in der Erdkruste als 19. häufigstes Element vor und steht in der Häufigkeitsverteilung zwischen Zirkonium und Chlor. Das Element ist zwar weit verbreitet, liegt aber meist nur in geringen Konzentrationen vor, da es selbst kein gesteinsbildendes Mineral ist (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html). Es tritt auch nicht als freies Metall auf, sondern nur in sulfidischer oder oxidierter Form (Merian, 1984). Überwiegend kommt es im Magnetit eingeschlossen als Oxid vor. In der Lithosphäre beträgt der mittlere Gehalt in etwa 150 mg/kg, was ungefähr dem Vorkommen von Ni, Cu, Zn und Pb entspricht (Alloway, 1999).

„Die größten Vanadiumvorkommen befinden sich in Südafrika (42,2 %), Turkestan (39,2 %) sowie China. Kleinere Lagerstätten existieren in Australien, Finnland und in den USA.“ (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/v.html>).

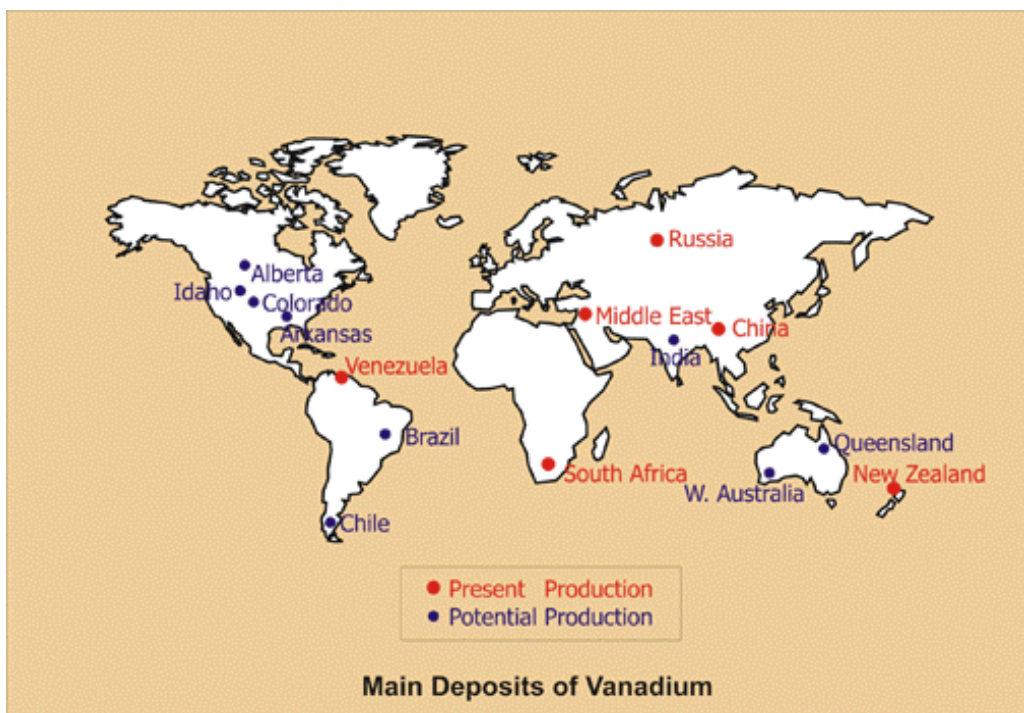


Abb. 3: Verteilung der momentane und der möglichen Abbauggebiete des Vanadiums
(www.vanitec.org/e/images/vanadium_map.gif)

Es existieren auch noch einige Lagerstätten, in denen noch kein Abbaubetrieb stattfindet. So findet man V in Magnetitvorkommen in Brasilien, Chile und Malaysia. Des weiteren gibt es noch nicht erschlossene Vorkommen in Nordamerika, Queensland und Australien, wo vanadiumhaltige Ölschiefer und Teersande die V-Quellen bilden (www.vanitec.org/e/images/vanadium_map.gif).

3.1.2 Lagerstätte

Vanadium wird selten in wirtschaftlich interessanten Erzlagerstätten gefunden. Generell ist es vergesellschaftet mit anderen wertvollen Produkten und zwar vor allem mit Uran. Carnotit, ein Vanadium-Uran-Erz ($K_2O \cdot 2UO_2V_2O_5 \cdot 3H_2O$), ist eines der 60 bekannten V-Mineralen, und wohl das einzige, das wirklich von Bedeutung ist (Alloway, 1999). Ein weiteres Beispiel hierfür ist neben Carnotit, das in Australien und USA abgebaut wird, Vanadinit ($Pb_5[ClVO_4]_3$), ein Blei-Kupfer-Vanadium-Erz. Allerdings ist in keinem der Erze der Vanadiumgehalt größer als 3% (Merian, 1984). Des weiteren gehören zu den wichtigsten V-mineralen Patronit ($V_2S_5 + nS$), Descloizit ($4(Zn,Cu,Pb)O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$), Mottramit ($PbCu[VO_4][OH]$) und Roscoelit ($KV_2[(OH)_2/AlSi_3O_{10}]$) (Meckelburg, 1974).

Vanadiumlagerstätten werden auf unterschiedliche Weisen gebildet. Zum einen kommen V-Verbindungen in Titanmagnetiten vor, die liquidmagmatisch gebildet wurden. Liquidmagmatisch bedeutet, dass die Erze in einem frühen Stadium aus der magmatischen Schmelze bei Temperaturen zwischen 500°C und 600°C ausgeschieden sind. Zum anderen schätzt man, dass die Lagerstätten sulfidischen Pb-Zn-Kupfers in SW-Afrika und Rhodesien hydrothermalen Ursprungs sind. Die mit V angereicherten Erze von Colorado und Tuja Mujun in Turkestan sind aus Verwitterungslösungen entstanden (Petrascheck, Pohl, 1982; www.uni-muenster.de/Rektorat/museum/d2musmm6.htm).

3.2 Ressource

Die Weltmetallproduktion an Vanadium lag 1980 bei 36000 t / Jahr (Merian, 1984). Laut Angabe der Firma Vanitec ist der Verbrauch momentan auf 33250 t gesunken. In der Zukunft wäre auch ein erneuter Anstieg der V- Nachfrage gesichert, da nach Schätzungen der Firma Vanitec noch 41,3 Mio. t V wirtschaftlich rentabel abbaubar sind (www.vanitec.org/e/s1b2p1le.htm).

3.3 Abbau/Aufbereitung

Die Abbauwürdigkeitsgrenze beträgt 1% V. Ist das Metall mit wirtschaftlich interessanten Eisenerzen vergesellschaftet, ist auch der Abbau bei einem V-Gehalt von 0,02% lohnenswert. Der größte Teil des heutzutage abgebauten V stammt aus Erzen, die durch Verwitterung angereichert wurden (Petrascheck/, Pohl, 1982).

Es ist schwer, reines, duktiles V herzustellen. Auf Grund dessen nutzt man im technischen Bereich Ferro-V welches zu 50% aus V besteht. Hergestellt wird es durch Reduktion eines V-Fe Oxidgemisches im elektrischen Ofen (Meckelburg, 1974). Als Reduktionsmittel haben sich dafür in letzter Zeit Aluminium bzw. Ferrosilicium und Kalk durchgesetzt (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html).

Bei der Verarbeitung der Erze zur V-Förderung, werden zwei Methoden angewandt Allerdings ist mittels diesen Methoden die Gewinnung von Reinstvanadium nicht möglich. Beiden liegt eine nasschemische Gewinnung aus V-Erzen und -Schlacken zugrunde.

Das eine Verfahren ist ein alkalisches, d.h. der Aufschluss findet durch Laugen oder deren Salze statt (Meckelburg, 1974). Im ersten Schritt werden die Erze zerkleinert. Anschließend werden diese mit Natriumsulfat oder Natriumcarbonat (Soda) bei 850°C geröstet. Bei diesem Vorgang entsteht Natriumvanadat (NaVO_3), welches mit Wasser gelaugt wird (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html). Laugung ist ein „Verfahren, um die metallhaltige Komponente eines Erzes in Lösung zu bringen und so von der Gangart abzutrennen“ (Mortimer, 1996: 705). Es erfolgt eine Freisetzung von V_2O_5 oder VO_3 . Diese Art der Rohstoffverarbeitung wird überwiegend bei Sandsteinen mit geringem V-Gehalt (viel in Amerika) angewendet (Meckelburg, 1974).

Die zweite Methode ist ein saures Verfahren. Die Erze werden in H_2SO_4 gelöst. Es erfolgt eine Anreicherung des in Schwefelsäure gebildeten Polyvanadats. Dieses wird danach thermisch zu V-Pentoxid zersetzt (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html). Anschließend wird das Oxid (V_2O_5) durch Al oder Ca reduziert. Das Verfahren wird Goldschmidt-, Thermit- oder aluminothermisches Verfahren genannt. Aluminium ist hier auf Grund der hohen Bildungsenthalpie von Aluminiumoxid ein sehr geeignetes Reduktionsmittel. Das Ergebnis dieser Reduktion ist ein flüssiges Metall, welches sich sehr gut für V-Legierungen eignet (Mortimer, 1996). Diese Methode wird häufig in Südafrika bei V-Pb-Cu-Erzen eingesetzt (Meckelburg, 1974).

Die Erzeugung von Reinst-V erfolgt über die thermische Zersetzung des Iodids an einem glühenden Wolframdraht (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/v.html>). Das Verfahren nach Goldschmidt ist jedoch billiger, wenngleich es den Nachteil hat, dass es zu höchstens 98% reines V produziert. Es gibt ein weiteres Vorgehen zur Herstellung von Reinst-V. E.Gregory hat durch V_2O_3 Reduzierung von V-Pentoxid im H_2 -Strom erhalten. Diese V-Verbindung wurde mit Ca (in Präsenz von $CaCl_2$) reduziert und dann zu Reinstvanadium dargestellt (Meckelburg, 1974).

3.4 Produktion

Zur Weiterverarbeitung gibt es mehrere Möglichkeiten: reines V lässt sich Walzen, Schmieden, Stanzen, Pressen und Schweißen.

Um einen geeigneten Ausgangsstoff für die weitere Verarbeitung des V zu erhalten, ist es sinnvoll, V-Granalien zu einem Block zu schmelzen. Diese Form, in einem W-Lichtbogen oder in einer abschmelzbaren Elektrode im Vakuum erstellt, ist dann praktisch für die Herstellung von Stangen, Blech, Folie und Draht (Meckelburg, 1974).

3.5 Verwendung

Für die Verarbeitung von Stahl werden etwa 80% des V verwendet. Es dient unter anderem als Stahlveredler (in Form von Ferro-V) und wird so überwiegend in Bau-, Werkzeug- und Schnelldrehstählen eingesetzt. Durch Zusatz der Verbindung V_4C_3 entsteht ein sehr verschleißfester Stahl, der vor allem bei der Herstellung von äußerst beanspruchten Teilen angewendet wird (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/v.html>). Deswegen setzt man V Titanlegierungen zu, die in der Flugzeugindustrie, speziell in Hochtemperaturzonen der Düsentriebwerke, in Flugzeugrahmen und -fahrgeräten Anwendung finden. Das Metall kommt aber auch in kommerziellen Anwendungen, wie in Golfschlägern, in Fahrradrahmen und in älteren Humanimplantaten vor. Inzwischen darf V auf Grund seiner Toxizität nicht mehr als Zusatz in Implantaten verwendet werden (www.vanitec.org/g/home2.asp). Zudem wirkt V als Bindestoff bei Stahl/Titan-Verbundblechen (Meckelburg, 1974).

Vanadiumverbindungen sind für viele Industrie- und Konsumgüter unentbehrlich geworden. Sie kommen unter anderem in Brillen und Fensterglas zum Einsatz, und verhindern hier den Durchgang von UV-Licht. Weitere Verbindungen finden sich aber auch in Farbpigmenten, die in Keramiken, Autolacken und Kunststoffen Anwendung finden (www.vanitec.org/g/home2.asp).

Anorganische Vanadiumverbindungen dienen als Katalysatoren in der Schwefelsäureproduktion (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html). Des Weiteren gebraucht man sie beim Abbau von Schwefelwasserstoff aus Erdgas sowie der Abscheidung von giftigen Stickoxiden aus Kraftwerk-Abgasen.

Forschung wird momentan zudem im Bereich der Energiespeichersysteme betrieben. Denn Vanadiumsalze können als Elektrolyt, u.a. in Redox-Batterien, dienen (www.vanitec.org/g/home2.asp). Des Weiteren wird versucht V verstärkt in Schutzhüllen von Kernfusionsreaktoren einsetzen, "da es einen kleinen Spaltneutronenquerschnitt, eine gute Festigkeit bei höheren Temperaturen sowie eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzt" (Meckelburg, 1974, 95).

3.6 Recycling

Etwa 65 % des Vanadiums werden aus Produkten der Eisen- und Stahlindustrie sowie bei der Verhüttung vanadiumhaltiger Titan- und Uranerze wiedergewonnen (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html).

3.7 Umweltbelastung

Vanadium wird als Begleitstoff in Düngern auf Böden ausgebracht und kann dort somit in erhöhten Konzentrationen auftreten. Des Weiteren wird das Metall bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe freigesetzt (Alloway, Ayres, 1996), denn V (wie auch Mo) stellt einen Katalysator der Kohleentstehung dar (home.t-online.de/home/hsm_projekt_oil/00008.html). Von den Spurenelementen, die an der Erdölproduktion beteiligt sind, weist V den größten Anteil auf. Bei der Verbrennung von 1000t Rohöl wird ca. 1 t V_2O_5 frei (Alloway, 1999).

Nach Alloway (1999) ist es möglich, dass sich „Vanadium aus Flugaschen [...] in der Zukunft zu einem Umweltproblem entwickeln“ (Alloway, 1999, 378). Berechnungen ergaben, dass sich die Vanadiumgehalte im Boden bei einer Ausbringungsrate von 167 t/ha um bis zu 10% erhöhen (Alloway, 1999).

3.8 Gefährdungspotential

Vanadium gehört zu den essentiellen Spurenelementen, empfohlen wird eine Menge von 1-2 mg V/Tag (www.erklein.de/datenbank/pse/v.html). Die meisten Pflanzen und Landtiere reichern

das Metall im Gegensatz zu Meereslebewesen nicht an, sondern scheiden es schnell wieder aus. Dennoch können beim Menschen sowie manchen Tiergruppen erhöhte V-Werte auftreten (Merian, 1984).

3.8.1 Positive Auswirkungen

Das Schwermetall wirkt wachstumsfördernd, allerdings ist noch unbestimmt auf welche Weise (Krug, 2000). Eingesetzt wird V bei Diabetes, da es bis zu einem gewissen Grad das Körperinsulin ersetzen und den Blutzucker senken kann. Es besteht auch ein Zusammenhang zwischen der V-Konzentration im Trinkwasser und dem Auftreten von Karies bei Kindern. Es wird vermutet, dass der Zahnschmelz in Anwesenheit von Vanadium weniger gelöst wird (Merian, 1984).

3.8.2 Negative Auswirkungen

Hohe Dosen an V dagegen können negative Auswirkungen erzielen. Es kann eine hemmende Wirkung gegenüber der Na^+/K^+ -ATPase auslösen, denn das Anion Vanadat (VO_3^-) kann Phosphat substituieren. „Die Hemmwirkung findet an der ATP- Phosphorylierungsstelle des Ionenkanals an der Innenseite der Plasmamembran statt“ (Fent, 2003, 210). Allerdings wird das meiste Vanadat im Körper vollständig zu VO_2^+ reduziert, und nimmt somit keinen Einfluss mehr auf die Na^+/K^+ -ATPase. Dies bedeutet, dass man davon ausgehen kann, dass V wenn überhaupt, nur ein sehr geringes Umweltrisiko darstellt (Alloway, 1999).

Zudem haben hohen Konzentrationen an V-Verbindungen, v.a. V-Pentoxid, negative Auswirkungen auf die Atemwege und Schleimhäute. Betroffen sind neben der Nasen- und Halsschleimhaut, die Lunge, die Magen- und Darmschleimhäute sowie die Augen. Die Reizung klingt nach Verlassen des Gebietes mit erhöhten V-Werten in der Luft ab (Merian, 1984). Permanente Aufnahmen über die Atemwege von V-Stäuben kann jedoch zu chronischer Bronchitis führen (Klug, 2000).

3.8.3 Grenzwert

Vanadium wirkt im Allgemeinen nur in Staubform toxisch, orale Aufnahmen führen auf Grund der geringen Resorption im Darm nicht zu Vergiftungserscheinungen. Folglich gibt es MAK-Grenzwerte (Maximale Arbeitsplatz Konzentration) nur für V_2O_5 - Staub und V_2O_5 - Rauch. In der BRD gilt ein MAK- Wert (1983) für den Staub von $0,5 \text{ mg/ m}^3$ Luft, bei Rauch liegt er bei $0,1$

mg/m³ Luft. In den USA herrschen für den Rauch strengere Richtlinie. Die Grenze besteht hier bei 0,05 mg/m³ Luft, für die Staubbelastung liegt Wert ebenfalls bei 0,05 mg/m³ (Merian, 1984). Darüber hinaus gibt es in Deutschland die Emissionsverordnung TA Luft (1986), die 5 mg Vanadiumverbindung/m³ Luft als Grenzwert festlegt (Krug, 2000).

4 Molybdän

Die Bezeichnung Mo leitet sich von dem griechischen Wort für "das Schwere" oder auch "Blei" ab (http://www.plansee.com/index_plansee.html). Plinius und Dioskorides wiesen mit der Bezeichnung „molybdaena“ bereits im 1. Jh. n. Chr. auf bleiähnliche Stoffe wie Bleiglanz, Graphit und Molybdänglanz hin.

1781 gelang es Hjelm erstmals aus dem Oxid das elementare Mo darzustellen (<http://www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html>).

4.1 Vorkommen

Molybdän kommt in der Erdkruste zu etwa 0,0012% vor, d.h. 1,5 ppm oder 1,5 mg/kg (Scheffer, Schachtschabel, 1998) und steht damit an 38. Stelle der Häufigkeiten. Es ist in etwa ebenso häufig wie Pb oder Th (Alloway, 1999).

4.1.1 Lagerstätte

Das Metall liegt, ebenso wie V, in der Natur nicht frei vor (Meckelburg, 1974). Man findet es überwiegend in reduzierter Form in magmatischen, metasedimentären und metasomatischen Lagerstätten (Alloway, 1999). Nach Petrascheck (1982) tritt die reduzierte Mo-Verbindung MoS₂ (Molybdänit, Molybdänglanz) vorherrschend in der pegmatisch- pneumatolytischen Abfolge, d.h. bei Temperaturen zwischen 400°C und 700°C, granitischer und dioritischer Magmen zusammen mit Quarz auf. Man trifft aber auch an hydrothermalen Imprägnationslagerstätten des Cu (Porphyr-Kupfererze) sowie an kontaktmetamorphen Kalken auf Mo (Petrascheck, Pohl, 1982; http://www.etusis.com/geo-d/geo3-d/body_geo3-d.html).

In Sekundärmineralen wird Mo unter anderem in Wulfenit (PbMoO₄), Powellit (CaMoO₄) und in Verbindung mit Fe in Ferrymolybdän (Fe₂(MoO₄)₃) gefunden (Scheffer, Schachtschabel, 1998).

Reiche Mo-Lagerstätten sind äußerst selten, die meisten der abgebauten Erze enthalten nur etwa 0,25-0,5% MoS₂. Abgebaut wird das Schwermetall bis zu einem Mindestgehalt von etwa 0,3 % MoS₂ im Erz, das entspricht ca. 0,2 % Mo. Der Abbau von Erzen mit geringeren Mo-Gehalten rentiert sich nur bei großen Lagerstätten (Petrascheck, Pohl, 1982).

Die größte Lagerstätte befindet sich in Climax, Colorado (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html), und auch diese Lagerstätte weist im Durchschnitt nur ca. 0,4% MoS₂ im Erz auf (Meckelburg, 1974). Dort wird präkambrischer Granit durch eine Verwerfung von karbonischen Sedimenten getrennt. Molybdänit findet sich in der den porphyrischen Granit umgebenden Erzzone, mit einer Mächtigkeit von 100-200 m und in den Begleitsprüngen der Störung (Petrascheck, Pohl, 1982).

In Europa liegt die größte Lagerstätte in Norwegen, die *Knabengrube* in der Provinz Telemarken. Die Lagerstätte hat ein Ausmaß von 20 km Länge und einigen 100 m Breite, die durchsetzt ist mit Imprägnationslinsen und Quarzgängen mit Molybdänit. Der Gehalt an der MoS₂-Verbindung schwankt zwischen 0,2 und 0,3% (Petrascheck, Pohl, 1982). Deutschland besitzt kleinere Vorkommen in Oberbayern (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html). Weltweit gibt es rentable M-Lagerstätten noch in Kanada, Chile, Mexiko und der ehemaligen UDSSR, häufig vergesellschaftet mit Cu (Meckelburg, 1974).

Molybdän tritt selten unter oxidierenden Bedingungen auf und wenn, dann tritt es meist als Begleiter des oxidisch vorliegenden W auf. Oft kommt es dagegen zusammen mit Mineralen des Fe, Zn und Ti vor. Re ist zudem ein mit Mo vergesellschaftetes Schwermetall in Erzlagerstätten (Alloway, 1999).

4.1.2 Auftreten in Gesteinen

Das Vorkommen von Mo in Gesteinen ist stark abhängig von der jeweiligen Genese. In Gesteinen mit organischer Substanz tritt Mo mit Werten > 2 mg Mo/kg Gestein auf. In Kohle können es sogar Werte zwischen 3 und 5 mg Mo/kg Gestein sein. Sandstein und sandige Lockersedimente sind dagegen arm an Mo (Scheffer, Schachtschabel, 1998).

Sehr reich an Mo sind bituminöse Schiefer und alluviale Sedimente mit reichlich organischer Substanz. Molybdän tritt als Sulfid in Mengen von 20-2000 mg/kg auf. Wird dieses Mo durch die Verwitterung der Gesteine freigesetzt, liegt es in anionischer Form als Molybdat (MoO₄²⁻) vor.

4.2 Ressource

Die Weltjahresproduktion lag 1980 bei 108.000t (Merian, 1984), wobei vor allem Molybdit (MoO_3), Wulfenit (PbMoO_4), Powellit (CaMoO_4) neben Molybdänit (MoS_2) von wirtschaftlicher Bedeutung sind (Alloway, 1999). Lange trug die Lagerstätte Climax mit bis zu 80% der Weltproduktion an Mo bei. Nach dem allmählichen Abbau der Reserve, wurde auf weitere Lagerstätten zurückgegriffen.

4.3 Abbau/ Aufbereitung

Molybdänit (MoS_2) wird häufig aus Quarzgängen in meist pegmatischen Graniten, d.h. in grobkörnigem Gangestein, abgebaut (Alloway, 1999).

4.3.1 Abbau

Die Abbauart ist abhängig von der Lagerstätte. So wurde früher das Molybdän in Climax im Tagebau gewonnen, ging dann aber in einen überwiegend Untertagebau über (Petrascheck, Pohl, 1982). In beiden Fällen werden die sulfidischen Erze zerkleinert, indem sie erst grob und dann fein gemahlen werden. Anschließend werden sie durch Flotation angereichert. Flotation ist ein Erzanreicherungsverfahren, bei dem das gemahlene Erz mit einem Tensid und Wasser angerührt wird (Mortimer, 1996). „Als Flotationsmittel verwendet man helles, neutrales Öl, geringe Mengen von dampfdestilliertem Kiefernöl und synthetische Benetzungsmittel“ (Meckelburg, 1974, 43). Die Zugabe von Wasser bewirkt, dass die Gangart, also unerwünschte Minerale und Gesteine, wie Quarz und Granit, eine wasserabstoßende Hülle bildet. Danach wird durch eingeblasene Luft ein Schaum erzeugt, der die Gesteinspartikel der Gangart an die Oberfläche trägt (Mortimer, 1996).

4.3.2 Aufbereitung

Das Molybdänit-Endkonzentrat enthält, nach der Trocknung, zwischen 80 und 95% MoS_2 (Meckelburg, 1974). Daraufhin gelangt das Konzentrat zur Röstung in Etagenöfen bzw. in leistungintensivere Wirbelschichtrostanlagen. Hier werden die Sulfide in Oxide umgewandelt, da so die Metalle leichter zu gewinnen sind. Bei einer Temperatur von 650°C entsteht dann MoO_3 (Mo-Trioxid), welches bereits zur Herstellung von Ferrolegierungen Verwendung findet (Alloway, 1999; www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html). Das Oxid wird auch in der

Stahlindustrie gebraucht, um die Härtebarkeit und Zähigkeit des Stahls zu verbessern. Dazu wird es in Stahlbehälter oder Papiersäcke gepackt und mit Pech vermischt. Das Pech soll als Binde- und Reduktionsmittel dienen (Meckelburg, 1974).

Die Aufbereitung von Ferromolybdän, welches einen Anteil an Mo zwischen 60 und 75 % trägt, erfolgt durch elektrothermische oder siliko-aluminothermische Reduktion des Oxids. Als Reaktionsmittel für diese Reduktion werden Mo-Trioxid, Ferrosilizium oder Aluminium verwendet. Zusätzlich wird noch ein Flussmittel benötigt, das Kalkstein oder Flussspat sein kann (Meckelburg, 1974).

Nach dem Abbau erfolgt eine Reinigung durch Sublimation des Oxides, entweder MoO_3 oder Ammoniummolybdat, im Drehrohrofen. Daraufhin wird das Oxid mit Hilfe von Wasserstoff in elektrischen oder mit Gas auf $1100\text{ }^\circ\text{C}$ beheizten Öfen reduziert (Alloway, 1999; www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html). Die Reduktion verläuft stufenweise über MoO_2 zu Mo-Metallpulver (Meckelburg, 1974). Das pulverförmige Mo hat einen so hohen Schmelzpunkt, dass man es nicht leicht einschmelzen kann. Es werden zwei Verfahren angewandt, um das Pulver in eine kompakte Metallform umzuwandeln, die pulvermetallurgische und die Lichtbogenschmelzmethode.

Bei der *pulvermetallurgischen Methode* wird das Pulver unter Druck zusammengepresst. Der Druck liegt dabei zwischen 1600 und 3000 kg/cm^2 . Anschließend wird in Wasserstoff oder unter Vakuum das gepresste M-Pulver gesintert (Meckelburg, 1974). Unter Sintern versteht man das Zusammenbacken des Pulvers bei hohen Temperaturen (Mortimer, 1996). Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass man nur relativ kleine Mo-Teile produzieren kann (Meckelburg, 1974).

Das *Lichtbogenschmelzverfahren* wird folglich verwendet, wenn größere Mo-Körper benötigt werden, so wie dies in der Flugzeug- und Raketentechnik der Fall ist. Mittels dieser Methode können Mo-Blöcke, die schwerer als 1 t sind hergestellt werden. Das Pulver wird „unter Vakuum im Lichtbogen einer wassergekühlten Cu-Kokille erzeugt“ (Meckelburg, 1974, 44).

4.4 Produktion

Zur Mo-Produktion sind eine Reihe neuer Verfahren in Entwicklung, z.B. der Aufschluss mittels nasschemischer Druckoxidation zur Vermeidung von SO_2 -Emissionen (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html).

4.5 Verwendung

Da Mo sehr hart ist und einen hohen Schmelzpunkt besitzt, ist es ein geeigneter Werkstoff für Materialien, die extrem beansprucht werden (Alloway, 1999). Zudem lässt es leicht mit Metallen, unter anderem mit Pb, Fe, Al, Ni, Mn, Cr und W zu Legierungen verbinden. (Meckelburg, 1974). Die Stahlveredlung trägt zum größten Mo-Absatz bei, bedeutend sind zudem der Einsatz, zur Erhöhung der Härte und Korrosionsfestigkeit, bei Legierungen (Alloway, 1999). Nur etwa 4% gelangen als reines Metall zur Anwendung.

„1988 gliederte sich die Verbraucherstruktur wie folgt: 12% für Verbindungen wie z.B. Pigmente oder Katalysatoren, 27% für die Metallurgie (Gusseisen, Superlegierungen) sowie 57% für die Stahlindustrie.“ (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html).

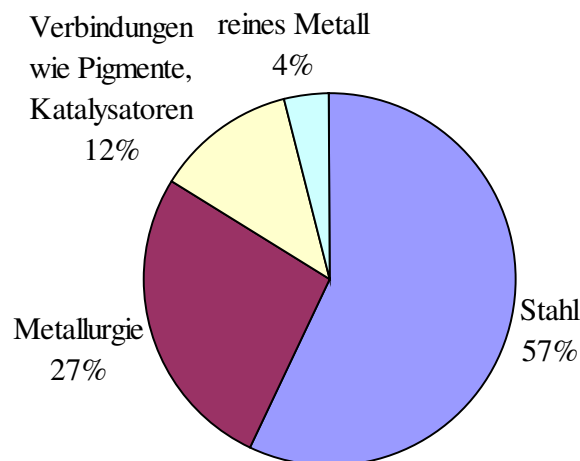


Abb. 4: Verbrauchsstruktur des Mo 1988 (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html)

Metallisches Mo findet in verschiedenen Industriezweigen Verwendung, zum Beispiel in der Elektronik- und Beleuchtungsindustrie. Hier wird Mo in Form von Draht oder Blech für Halte- und Gitterdrähte, Anoden, Abblendkappen von Autolampen und für Stromzuführungen in Glühlampen eingesetzt. Mo-Drähte finden des Weiteren Anwendung in Flammen- und Plasmaspritzanlagen zum Aufbringen korrosions- und verschleißfester Schichten auf Stahlteilen (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html). „Weitere Anwendungsgebiete sind Trägermaterialien

für Halbleiterbauelemente sowie stark korrosionsgefährdete Bauteile in der chemischen Industrie“ (www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html).

4.6 Recycling

Eine Wiederaufbereitung des Mo-Schrotts erfolgt nur, wenn der das Ausgangsprodukt einen hohen Mo-

Gehalt aufweist. Als zusätzliches Kriterium muss erfüllt sein, dass die Trennung von den Begleitmetallen ohne großen Aufwand erfolgt. Grundsätzlich ist davon auszugehen, dass die Verwertung von Abfällen aus der Mo-Erzeugung und Legierungen rentabel ist. Bei Mo-haltigen Superlegierungen sowie Katalysatoren ist sicherzugehen, dass auch die Wiedergewinnung der anderen Metalle, z.B. Ni, Co und V gegeben ist. Denn nur die Aufbereitung von Mo, unter Missachten der weiteren Metalle, ist nicht wirtschaftlich (Meyer, 1935).

4.7 Umweltbelastung

Molybdän wird als Dünger, entweder eigenständig in Form von Ammoniummolybdat, Natriummolybdat oder Molybdäntrioxid oder als Zusatz in NPK- Düngern, ausgebracht (Alloway, 1999). Durch die anthropogene Zugabe wird Mo stark im Boden angereichert und kann zu einer Akkumulation in den Pflanzen führen. Neben dem bewussten Ausbringen von Mo liegt auch eine Anreicherung durch atmosphärische Deposition vor. Diese Deposition kommt durch die Freisetzung bei der Metallverhüttung und -verarbeitung, bei der Raffination von Öl und bei der Verbrennung fossiler Brennstoffe zustande. Molybdän ist in der Flugasche der Kohleverbrennung konzentriert, typische Werte in den USA sind 0,2 –50 mg/kg, wobei die Konzentration von der Kohleart abhängig ist. Gültig ist allgemein, dass kleine Ascheteilchen eine besonders hohe Affinität gegenüber Molybdän besitzen (Alloway, 1999).

„Obwohl die Mobilisierung von Molybdän durch die Verbrennung im allgemeinen verglichen mit der natürlichen Verwitterung gering ist (2300 t/Jahr aus Kohle und Öl im Vergleich zu 64000 t/Jahr Flussfracht), können lokale Bodenverunreinigungen auftreten.“ (Alloway, 1999, 346)

4.8 Gefährdungspotential

Molybdän ist ein essentielles Spurenelement für Pflanzen und Tiere, kann aber in größeren Mengen toxisch wirken.

4.8.1 Auswirkung auf Pflanzen

Für Pflanzen ist die Aufnahme von Mo wichtig, da es Bestandteil ihrer Nitrat-Reduktase sowie der Nitrogenase bei Prokaryonten ist. Es kommt generell auch zu keiner Toxizität auf Grund eines Überschusses sondern zu Mo-Mangelscheinungen. Die Mangelsymptome treten überwiegend auf sauren Böden auf, da Mo in anionischer Form in Böden geht und die Molybdationen MoO_4^{2-} mit abnehmendem pH-Wert verstärkt gebunden werden (Hock/Elstner, 1995).

Bei pflanzlichen Organismen werden drei Gruppen von Mangelscheinungen unterschieden. Die erste betrifft Leguminosen. Bei ihnen tritt eine Hemmung der Nitrogenase auf, wenn Mo nicht ausreichend vorhanden ist. Diese Hemmung bewirkt dann einen Stickstoffmangel der Pflanze. Die zweite Gruppierung hat ihre Ursache in der Beeinträchtigung der Nitrat-Reduktase, d.h. das Nitrat wird nicht in Ammonium umgewandelt. Somit kommt es zu einer Nitratanreicherung in den Blättern, welche dann mitunter vergilben oder am Blattrand Nekrosen aufweisen. Die dritte verbreitete Mangelscheinung wird durch eine Störung der normalen Gewebsdifferenzierung verursacht und führt zu einer unvollständigen Ausbildung der Blattspreite (Hock u. Elstner, 1995).

4.8.2 Auswirkung auf den Menschen

Menschen haben einen Bedarf von 60-500 μg / Tag (nach www.gesundheit.gs/molybdean.htm, bzw. 75- 250 μg / Tag nach www.labors.at/analysen/medinfo/vitamine.html) aber eine Menge von bis zu 1mg/ Tag hat wohl keine toxischen Auswirkungen (www.gesundheit.gs/molybdean.htm). Der menschliche Körper benötigt es als Bestandteil verschiedener Enzyme, wie z.B. bei der Xanthinoxidase, Aldehydoxidase oder Sulfitoxidase. Ein vollständiger Mangel dieser Enzyme kann zu einem Block der Fettsäuresynthese aus Kohlehydraten sowie zur Verhinderung der Harnsäureproduktion führen (Merian, 1984).

Ein Mangel kann bei Menschen erhöhte Harnsäurespiegel und Nierensteine, Abwehrschwäche und Haarausfall hervorrufen. Zudem führt der Mangel zu Impotenz, Müdigkeit und zu einem erhöhten Risiko von (Speiseröhren-) Krebs. Des weiteren vermehrt zu Karies, denn Mo begünstigt die Fluorid-einlagerung in die Zähne (www.gesundheit.gs/molybdean.htm, www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html).

Bei einer Aufnahme von 10- 15 mg Molybdän /Tag, wird angenommen, dass der Mensch unter einem häufigerem Auftreten von Gicht leidet (www.gesundheit.gs/molybdean.htm).

Erhöhte Mo-Werte treten häufig zusammen mit anderen Krankheiten auf. Viele Patienten mit Hepatitis, Leberzirrhose, Lebermetastasen oder Gallengangverschluss haben zusätzlich gesteigerte Mo-Werte (www.labors.at/analysen/medinfo/vitamine.html).

4.8.3 Auswirkungen auf Tiere

Schwer betroffen von zu hohen Mo-Werten sind in erster Linie Weidetiere, also Rinder, Schafe, Pferde und Schweine. Sie erkranken häufig an Molybdänose, einem auf Grund einer überschüssigen Aufnahme von Mo auftretendem Kupfermangel, denn Mo erhöht die Cu-Ausscheidung über die Nieren. Die üblicherweise chronischen Vergiftungen wirken sich in Wachstumsverminderung, Anämie, Anorexie und Koordinationsstörungen aus (Merian, 1984).

4.8.4 MAK-Wert

In Deutschland gilt ein MAK-Wert von 5 mg/m³ für lösliche Mo-Verbindungen und ein Wert von 15 mg/m³ für unlösliche Verbindungen (Merian, 1984).

5 Zusammenfassung

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Metall V und Mo in vielen Bereichen Anwendung finden, der Schwerpunkt allerdings eindeutig in der Stahlverarbeitung liegt.

Die schlechte Ausbeute aufgrund geringer Konzentration im Erz steht der Massenproduktion der Metalle (noch immer) entgegen.

Es ist davon auszugehen, dass die Forschung im Bereich des Recyclings noch zu Fortschritten führt, so dass sich in Zukunft der Anteil an wiederverwertetem Metall erhöhen wird.

Des Weiteren ist zu erwähnen, dass die Metalle zwar negative Auswirkungen auf den Mensch und seine Umwelt haben, von ihnen aber keine gravierenden Umweltgefahren ausgehen. Dies wird auch noch dadurch verdeutlicht, dass die Mangelerscheinungen vermehrt und meist gravierender ausfallen als der Überschuss der Spurenelemente.

Literatur

ALLOWAY, Brian J. (Hrsg.) (1999)

Schwermetalle in Böden; Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg

ALLOWAY, B.J., D.C. AYRES (1996)

Schadstoffe in der Umwelt; Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg Berlin

BROOKINS, Douglas G. (1988)

Eh-pH diagrams for geochemistry, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg

FENT, Karl (2003)

Ökotoxikologie; Umweltchemie- Toxikologie- Ökologie; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2.Auflage

MEYER, R.J. et al, (1935)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System 53, Molybdän, Verlag Chemie, Berlin, 8.Auflage

PIETSCH, E. et al, (1968)

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, System 48, Vanadium Teil A-Lieferung 2, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 8.Auflage

HOCK, B., ELSTNER, F. (Hrsg.) (1995)

Schadwirkungen auf Pflanzen, Spektrum Verlag, 3.Auflage

MECKELBURG, Ernst (1974)

Seltene Metalle, Blaue TR-Reihe; Heft III, Verlag Techn. Rundschau in Hallwaag Verlag, Bern,
Stuttgart

MERIAN, Ernest (Hrsg.) (1984)

Metalle in der Umwelt; Verteilung, Analytik und biologische Relevanz; Verlag Chemie,
Weinheim

MORTIMER, Charles E. (1996)

Chemie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 6. Auflage

PETRASCHECK, W., POHL, W (1982)

Lagerstättenlehre; Eine Einführung in die Wissenschaft von den mineralischen Bodenschätzen; E. Schweizerbart'sche Buchhandlung, Stuttgart

SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P (1998)

Lehrbuch der Bodenkunde; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 14. Auflage

Internetseiten

www.erklein.de/datenbank/pse/v.html

www.erklein.de/datenbank/pse/mo.html

www.vanitec.org/g/home2.asp

http://home.t-online.de/home/hsm_projekt_oil/00008.html

www.gesundheit.gs/molybdean.html

www.labors.at/analysen/medinfo/vitamine.html

www.uni-muenster.de/Rektorat/museum/d2m_mm15.htm

www.etusis.com/geo-d/geo3-d/body_geo3-d.html

www.plansee.com/index_plansee.html