

Fældning af vanadiumsalte

Med udgangspunkt i et problem med overskridelsen af grænseværdien for vanadium i gips fra afsvovlingsanlæg er det undersøgt, hvordan man kan reducere vanadiumindholdet i vand

Af Martin Feldskov og Kaj Thomsen, Institut for Kemiteknik, DTU

På et dansk kraftvarmeværk er der problemer med tungmetallet vanadium i forbindelse med vedligeholdelsesstop. Det skyldes, at der foretages skylning af luftforvarmeren. Rensevæsken ledes til et sedimentationsbassin, hvor forskellige tungmetaller herunder vanadium fældes.

I øjeblikket er der en kortfattet vejledning til fældning af vanadium ved tilførsel af jern. Problemet er, at der mangler klarhed over fældningsprocessens kemiske baggrund. Den rensede væske indføres i afsvovlingsanlægget, hvor der produceres industrielt gips. Såfremt vanadium ikke er fældet i tilstrækkelig høj grad, ender tungmetallet i gipsen.

Aftageren af gips har fastsat et kontraktmæssigt krav om at indholdet af vanadium maksimalt må være 35 ppm V. Nedenfor præsenteres en undersøgelse af, hvordan fældning af vanadium med jern finder sted.

Modelopstilling

I tabel 1 ses en oversigt over tre af de mindst opløselige vanadiumforbindelser. Heraf fremgår det, at jernmetavanadat har en lavere opløselighed end begge calciumvanadater, og det bør være muligt at fjerne vanadium ved fældning som jernmetavanadat. Dette fældningsprincip er skitseret i figur 1. Af figuren fremgår det, at det ønskes at opnå en sådan udfældning af $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ efter tilførsel af Fe^{2+} , og at den tilbageværende mængde af vanadium ikke er i stand til at udfælde som calciumvanadat i afsvovlingsanlægget.

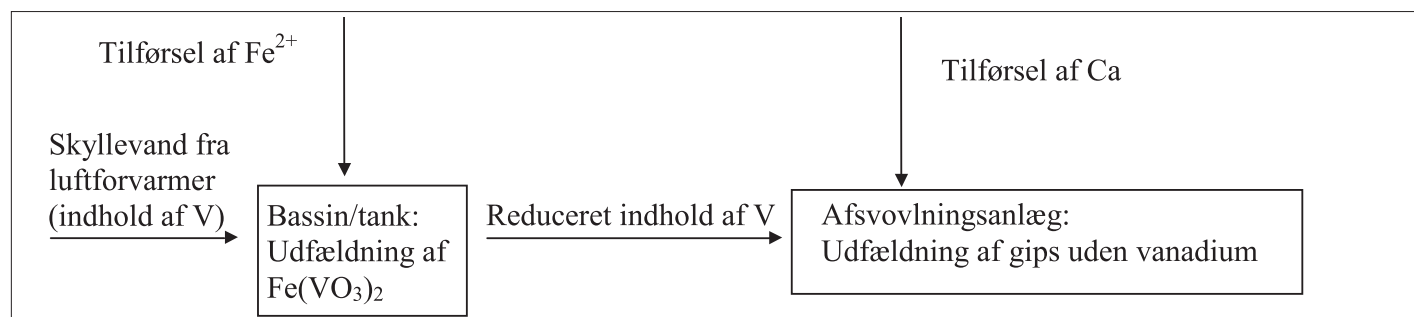
Skitsen på figur 1 er anvendt til at opstille en model til bestemmelse af mætningsindeks af de to calciumvanadater som følge af en tilført mængde jern. Der vælges et pH samt en total-koncentration af vanadium. Vha. modellen bestemmes koncentrationerne af 16 kendte vanadiumioner/-komponenter, herunder metavanadationen VO_3^- , ud fra i alt 16 tilhørende reaktionsligninger. Den valgte jernmængde korrigeres for udfældning af $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Herefter kan den udfældede mængde af $\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$ bestemmes og således også den reducerede koncentration af VO_3^- .

Mætningsindeks er defineret som titalslogaritmen til forholdet mellem et salts ionaktivitetsprodukt og dets opløselighedsprodukt. Ved mætningsindeks mindre end nul har man en umættet opløsning. For mætningsindeks lig nul og større end nul er der hhv. ligevægt (mættet opløsning) og udfældning (overmættet opløsning). Opløselighedsprodukterne er $K_{\text{sp}}(\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) = 2,88 \cdot 10^{-8}$ [2] og $K_{\text{sp}}(\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}) = 1,37 \cdot 10^{-6}$ [4].

I figur 2 vises resultatet af en beregning ved 25°C for en opløsning med en koncentration af vanadium på 0,001 mol/L og calcium 2 mol/L, når der tilsættes fire forskellige mængder jern. Heraf fremgår det, at tilføres der ikke jern, bliver mætningsindekset af calciummetavanadat større end nul og calciummetavanadat udfældes i gipsen. Ved at tilføre en jernkoncentration på 0,001 mol/L, bliver mætningsindekset mindre end nul, og udfældningen kan afværges. I takt med at jernkoncen-

Stof	Formel	Opløselighed ppm V	Ref.
Jernmetavanadat	$\text{Fe}(\text{VO}_3)_2$	10 (20°C)	[1]
Calciummetavanadat	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	925 (20°C)	[2]
Calciumdecavanadat	$\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$	13000 (22°C)	[3]

Tabel 1. Opløselighed af vanadiumforbindelser.



Figur 1. Skitse for udfældningsprincip.

trationen øges, formindskes mætningsindekset for calciummetavanadat, fordi der udfældes mere jernmetavanadat, og koncentrationen af metavanadationen dermed falder.

Figur 3 viser en tilsvarende figur, hvor calciumkoncentrationen er sænket til 0,015 mol/L, og der fås en graf, der har samme form, blot er mætningsindekset lavere pga. det mindskede ionaktivitetsprodukt for calciummetavanadat.

Mætningsindekset for calciumdecavanadat $\text{Ca}_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}\cdot 17\text{H}_2\text{O}$ beregnes til mindre end -30 uanset pH-værdi og tilført mængde af jern. Det skyldes, at koncentrationen af decavanadationen $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ er uhyre lille. Desuden blev vandaktiviteten i disse meget fortyndede opløsninger antaget at være 1. Samlet viser resultaterne, at calciumdecavanadat ikke har tendens til at udfælde ved 25°C.

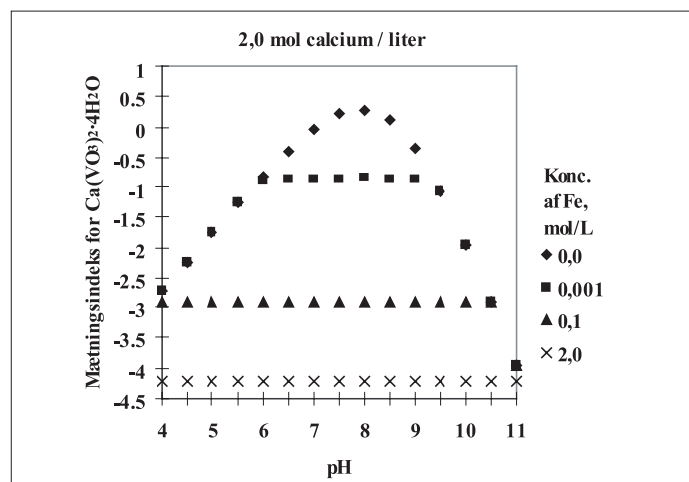
Mht. calciummetavanadat hjælper det ikke at tilføre jern ved vanadiumkoncentrationer mindre end 10^{-4} mol/L, hvor hverken jernmetavanadat eller calciummetavanadat udfælder. Ved vanadiumkoncentrationer større end 10^{-4} mol/L mindsker jerntilførsel udfældningen af calciummetavanadat. Med den rette mængde af jern kan udfældning af calciummetavanadat helt undgås.

Sammenligning af resultater

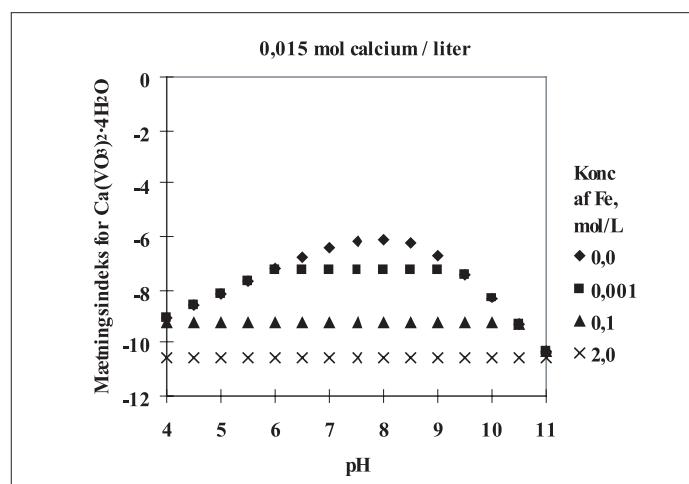
Den udviklede model blev sammenlignet med resultater opnået med programmet PHREEQC [6], der er udviklet af USGS (United States Geological Survey). Programmet giver mulighed for anvendelse af fire forskellige databaser med varierende indhold af faser og ioner.

Ved simulering af udfældning af calciumvanadater vha. PHREEQC, er det muligt at anvende de tre stoffer: $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ og $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, hvor førstnævnte er calciummetavanadat, derimod er calciumdecavanadat ikke til rådighed i databasen. Figur 4 viser en afbildning af en beregning foretaget i PHREEQC. Det ses, at mætningsindekset for jernmetavanadat er større end nul i hele pH-intervallet. Kurven for calciummetavanadat $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ viser samme tendens som jernmetavanadat, blot er mætningsindekset mindre end nul i hele pH-intervallet. De to øvrige calciumvanadater, $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ og $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, har begge stigende mætningsindeks i hele pH-intervallet, og værdierne for sidstnævntes mætningsindeks er større end nul for pH = 11.

Ved at sammenligne figur 3 og figur 4 ses det, at kurven for calciummetavanadats mætningsindeks på figur 3 er konstant omkring -9,5, mens der på figur 4 er et mætningsindeks mellem -1 og -4. Der er hermed ikke kvantitativ overensstemmelse mellem de to modeller. Det skyldes formodentlig forskelle i dataværdier for vanadiumligevægte. Ifølge PHREEQC har $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ og $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ desuden højere mætningsindeks end calciummetavanadat. Disse forskelle gælder også for beregninger



Figur 2. Mætningsindeks for calciummetavanadat $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ som funktion af pH for en opløsning med en total koncentration af vanadium på 0,001 mol/L og calcium 2 mol/L ved fire koncentrationer af jern (25°C).



Figur 3. Mætningsindeks for calciummetavanadat $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ som funktion af pH for en opløsning med en total koncentration af vanadium på 0,001 mol/L og calcium 0,015 mol/L ved fire koncentrationer af jern (25°C).

foretaget med PHREEQC for opløsninger med andre koncentrationer. Det er ikke muligt entydigt at fastslå vha. PHREEQC, at tilførsel af jern reducerer udfældningen af calciumvanadat.

Alternative rensningsmetoder

Frem for at udfælde vanadat som jernmetavanadat kan man al-



SKANLAB

Retsch
Solutions in Milling & Sieving

www.skanlab.com

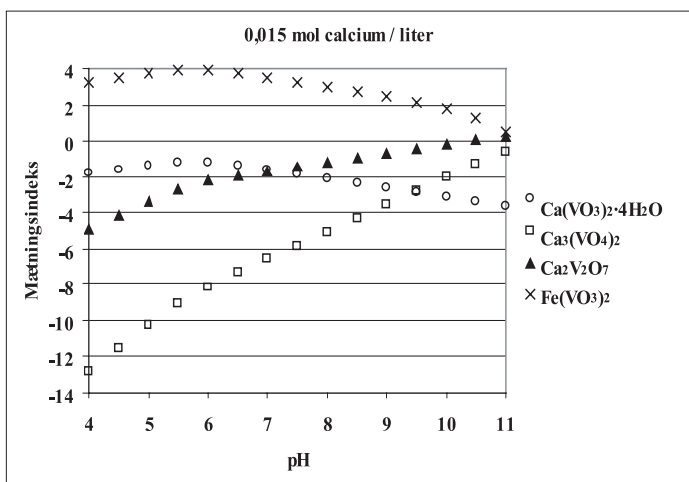
retsch@skanlab.com



Rietschle Thomas

Vakuumpumper
Lavtrykskompressorer
Sidekanalblæsere

www.rtpumps.dk
e-mail: rtpumpsdk@rtpumps.com
+45 59 44 40 50



Figur 4. Afbildning af mætningsindeks for tre calciumvanadater samt jernmetavanadat som funktion af pH for en opløsning med koncentrationer af vanadium 0,001, calcium 0,015 og jern 0,1 mol/L - simulering i PHREEQC ved 25°C.

ternativt anvende ionbytning. Vha. ionbytning er det ifølge producenten af ionbytter muligt at oprense til en slutkoncentration på 10 ppm vanadium [6]. Denne koncentration svarer til opløseligheden af jernmetavanadat (tabel 1).

Martin Feldskov udførte projektet som eksamensprojekt på Institut for Kemiteknik, DTU med lektor Kaj Thomsen som vejleder.

E-mail-adresse

Martin Feldskov: martinfeldskov@hotmail.com

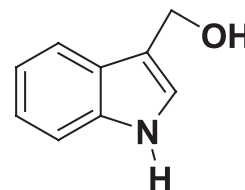
Kaj Thomsen: kth@kt.dtu.dk

Referencer

1. R.G. Kunz, J.F. Giannelli, H.D. Stensel; Vanadium removal from industrial wastewaters, *Journal of Water Pollution Control Federation*, 48 (4), 762-770 (1976).
2. V.A. Leitsin, T.P. Sirina, R.F. Pershina, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 18 (9), 1360-1361 (1973).
3. I.G. Chufarova, A.A. Ivakin, N.I. Petunina, M.P. Glazyrin, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (5), 747-750 (1978).
4. P.I. Fedorov, V.K. Andreev, N.P. Slotvinskii-Sidak, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 23 (6), 914-915 (1978).
5. <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc/download.html>.
6. <http://www.solmetex.com/pdfs/SOLiexposterFNLsmall.pdf>

Nyt om...

Kål klarer kyssesår



Indol-3-carbinol

Spis broccoli, kål eller rosenkål og undgå kyssesår. Herpes simplex virus er årsag til de ubehagelige kyssesår eller forkølelsessår på læberne. Det er også skyld i den udbredte genitale herpesinfektion. En forbindelse i kålplanterne – indol-3-carbinol – hæmmer herpesvirus 99,9% i cellekulturer. Forbindelsen er næsten ugiftig og virker ikke på virus selv. Processen, hvor celler kopierer arvemateriale fra den invaderende plage, hæmmes. Så hindres produktionen af nye viruspartikler, infektionen får ikke tag i cellerne og dør ud.

Carsten Christophersen

Kilde:

T. D. Stoner, T. J. SM. Fu, A. L. DeLucia og J. J. Docherty *Journal of Chemotherapy* 2005 Bind 17, side 133. Replication of herpes simplex virus is inhibited by indole-3-carbinol.

TÆNK....

TÆNK PENTI

Når Penton arbejder betyder noget!
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære

SKANLAB

Tlf. 4738 1014
www.skanlab.com



TÆNK STORT

Når Skanolab arbejder betyder noget!
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære

TÆNK HURTIGT

Når Skanolab arbejder betyder noget!
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære
Penton er en af de mest populære

Hetsch

Industrielt Laboratorier
og Instrumentation



os på nettet

