

含锰废水制备高纯碳酸锰的研究

赵立新¹, 孙来九¹, 郭人民¹, 程卫华²

(1. 西北大学 应用化学研究所, 陕西 西安 710069; 2. 西安硫酸厂, 陕西 西安 710054)

摘要:以对苯二酚生产中副产物含锰废水为原料,研究了生产高纯碳酸锰时除杂质钠盐与硫酸根的工艺,并研究了影响杂质含量的诸因素,如温度、锰离子浓度、加料方式等。在进行大量的探索后,最终优选出母液加入法,使产品中钠及硫酸根含量达到GB10503-89标准。该工艺简单,易于操作,产品成本低廉,质量合格,从而为含锰废水的利用开辟了一条新的途径。

关键词:对苯二酚;含锰废水;高纯碳酸锰

中图分类号:TQ611.65 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274X(2002)03-0268-03

以苯胺为原料生产对苯二酚时,产生大量含锰废水,有的企业将此废水直接排放,严重污染环境;利用此废水生产碳酸锰,以达到资源的有效利用。但是,由于废水中硫酸根含量和钠盐含量较高,因而使产品中硫酸根及钠盐含量亦较高,严重限制了其应用范围,只能作为粗产品销售,产值低,而高纯碳酸锰却是一种急需材料。它可用于制造金属锰和收音机、电视机、计算机等电器使用的磁棒、磁环等,若钠含量高影响其磁性,若硫酸根含量高则易导致磁棒产生砂眼^[1]。本文用不同方法优选出最佳工艺,使产

品中钠、硫酸根含量达到GB10503-89标准: $\text{Na} \leq 0.02\%$, $\text{SO}_4^{2-} \leq 0.50\%$ 。

1 实验部分

1.1 实验原料及原理

我国某化工公司以苯胺为原料,二氧化锰为催化剂生产对苯二酚,副产含锰废水经过中和,脱色,除钙后其成分如表1。笔者以含锰废水为原料,生产高纯碳酸锰。其制备工艺如图1所示。

表1 经中和,脱色,除钙后的含锰废水成分

Tab. 1 The component in manganiferous waste water after removing calcium

含量	成分					
	Mn/mol · L ⁻¹	NH ₄ ⁺ /mol · L ⁻¹	SO ₄ ²⁻ /mol · L ⁻¹	Ca ²⁺ /mg · L ⁻¹	Na ⁺ /mg · L ⁻¹	其他重金属
	0.78	0.28	1.06	12	320	0

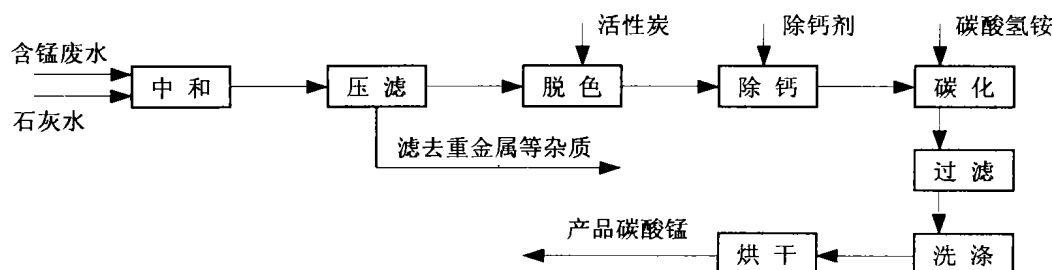


图1 碳酸锰制备工艺

Fig. 1 Preparation technics of manganese carbonate

收稿日期:2001-01-25

作者简介:赵立新(1974-),男,陕西大荔人,西北大学硕士生,从事精细化工研究。

由于体系中硫酸根及钠盐含量太高,单纯靠洗涤产品很难达到要求。对于钠盐,很难从溶液中沉淀分离出来。文献[2,3]报道的黄钠铁矾法,使钠生成黄钠铁矾沉淀。如果采用此法,体系中需加入大量的铁盐,造成体系中铁含量增加,同样影响产品质量。因此,黄钠铁矾沉淀法不适用本工艺,只有通过采用调节工艺参数,运用不同加料方式,改善结晶条件,减少颗粒夹带,使产品中钠盐及硫酸根含量达到标准。

1.2 实验步骤

本实验共采用以下4种方式进行碳化反应^[4]。

1.2.1 同步加入法 于烧杯中加入一定体积的水,将10%~20% NH_4HCO_3 溶液和含锰废水300 mL,以一定速度同时加入到烧杯中,同时加完,搅拌速度60 r/min。加完后再搅拌0.5 h,过滤,洗涤,烘干,得产品。正交实验因素选择如表2。

1.2.2 碳化剂加入法 将10%~20%碳酸氢铵溶液以100 mL/min的速度加入到300 mL含锰废水中,并以60 r/min的速度搅拌。加完后再搅拌30 min,过滤,洗涤,烘干得产品。

1.2.3 母液加入法1 预先加入10%~20%碳酸

氢铵溶液,在常温,搅拌速度60 r/min条件下,将300 mL含锰废水以100 mL/min的速度加入到烧杯中。加完后再搅拌30 min,过滤,洗涤,烘干得产品。

表2 正交试验因素选取表

Tab. 2 The table of chose factors in experiment

	水 平		
	(1)	(2)	(3)
反应温度/°C	30	40	50
滴加时间/h	0.5	1	2
加入水量/mL	100	150	200
碳化度/%	80	90	100

1.2.4 母液加入法2 预先加入5%~20%碳酸氢铵的氨水(比例1:1)溶液,其他操作与母液加入法1相同,过滤,洗涤,烘干得产品。

2 实验数据及分析

4种不同方法、不同条件下最终产品含钠离子及硫酸根杂质如表3。

表3 不同方法产品中钠及硫酸根杂质的含量

Tab. 3 The components of Na and SO_4^{2-} in products made by vary ways

加料方法	温度/°C	滴加时间/h	加水量/mL	碳化度/%	产品中杂质含量/%	
					Na^+	SO_4^{2-}
同步加入法	30	0.5	100	80	0.043	
	30	1	150	90	0.047	0.63
	30	2	200	100	0.048	
	40	0.5	150	100	0.046	
	40	1	200	80	0.037	0.85
	40	2	100	90	0.050	
	50	0.5	200	90	0.035	1.2
	50	1	100	100	0.047	
	50	2	150	80	0.038	
	碳化剂加入法	30			90	0.330
母液加入法1	30			90	0.250	0.54
母液加入法2	30			100	0.020	0.45

2.1 加入方式对杂质含量的影响

不同的加料方式对碳酸锰纯度影响很大。同步加入法可有效降低钠杂质含量,但硫酸根含量较高,而且消耗纯净水多。碳化剂加入法效果最差,可能是由于反应体系最初杂质含量太高,造成晶核形成无

序,包裹大量钠离子和硫酸根离子,从而导致杂质含量高,而且难于洗涤。

母液加入法2效果较好,纯度达到GB10503-89标准,表4为本法杂质含量与国标的比较。

表 4 母液加入法 2 的产品与国标的比较

Tab. 4 Compare the product made by mother-liquor-adding feeding with the grade

	成分含量/%									
	Mn	Cl	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	Al	K	Na	Ca	Mg	Pb
GB 合格品标准	≥43.5	≤0.03	≤0.50	≤0.05	≤0.05	≤0.02	≤0.03	≤1.0	≤0.5	≤0.001
本法产品	45.11	0.021	0.45	0.048	0.02	0.0048	0.02	0.016	0.01	0.00

2.2 温度的影响

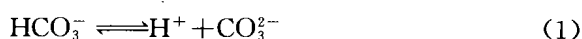
实验发现,温度高时,晶粒粗大,颜色呈微肉红色,易于干燥。在同步加入法中,温度高时钠杂质含量降低,温度为 50℃ 时钠含量可降低到 0.03% 左右,但硫酸根杂质含量却相反,温度高时明显升高。这可能是由于温度高时,晶粒生长速度过快,而体系中硫酸根含量较高,造成晶粒内部包裹夹带现象,仅用洗涤难以除去硫酸根杂质。

2.3 碳化度的影响

实验发现,碳化度对最终产品杂质含量有一定影响,即碳化度越低,产品杂质含量越低(碳化剂加入法例外)。但是,碳化度高低直接影响产品的最终收率,不宜选择太低,一般选取 90% 较为适宜。

2.4 碳化剂的影响

实验中选择两种碳化剂,一种是碳酸氢铵水溶液,另一种是碳酸氢铵与氨水(1:1)混合液(即碳酸铵溶液)。由实验可知:用碳酸铵碳化时,产品颗粒细小,约为 0.074~0.043 mm,为白色无定形状,钠杂质含量较低;用碳酸氢铵溶液碳化时,产品颗粒粗大,颜色为微肉红色,但杂质含量较高,可能是碳酸氢铵经以下步骤与锰盐进行反应的结果。



在碳酸锰制备过程中,碳酸氢铵分解为控制步骤,所以晶粒析出速度慢,从而产品颗粒粗大。同时,由于过饱和度较小,杂质含量应较低,但试验中发现用碳酸氢铵溶液碳化时钠杂质含量较高。因此,应考虑到钠是以其他某种机制进入晶体内部的。

2.5 洗涤条件影响

洗涤对产品的最终杂质含量有一定影响,表 5

数据为不同方法所得产品,在洗涤用水与产品固液比为 1:6,洗涤温度为 40℃ 时,打浆洗涤 3 次与洗涤前杂质含量的对比。

表 5 不同方法产品洗涤前后杂质含量对比

Tab. 5 The component in products made by vary ways after washing

加料方法	洗涤前/%		洗涤后(40℃, 3次)/%	
	Na	SO ₄ ²⁻	Na	SO ₄ ²⁻
同步加入法	0.037	1.33	0.029	0.9
碳化剂加入法	0.39	1.11	0.33	0.76
母液加入法 1	0.32	0.83	0.25	0.53
母液加入法 2	0.026	0.62	0.020	0.45

从表 5 可知,在固液比 1:6 条件下,洗涤 3 次,洗涤温度 40℃,杂质含量基本稳定,再多次洗涤效果不明显。这说明大量杂质是以离子置换或者包裹形式进入固相的,单独靠洗涤难以达到要求。

洗涤温度大于 40℃ 时洗涤效果较好,利于节省洗涤用水,但温度过高容易造成产品部分氧化,变为灰黄色。因此,选择洗涤温度 40℃,洗涤固液比为 1:6,洗涤 3 次较为适宜。

3 结 论

利用对苯二酚生产中副产的含锰废水,制备高纯度碳酸锰的工艺是可行的。实验中采用母液加入法 2,可有效降低钠及硫酸根等杂质含量,所得产品中钠含量 < 0.02%,硫酸根含量 < 0.50%。该工艺操作简单,成本低廉,具有良好的生态效益和社会经济效益。

参考文献:

- [1] 陈冠荣,时 钧,朱亚杰,等. 化工百科全书(11 册)[Z]. 北京:化学工业出版社,1991. 610-618.
- [2] 何法明,刘世昌. 盐类矿物鉴定工业方法手册[Z]. 北京:化学工业出版社,1996. 302-307.
- [3] 李新海. 硫酸锰溶液除钾理论基础[J]. 无机盐工业,1990,(4):18-23.
- [4] 赵立新,孙来九. 含锰废水制备高纯碳酸锰除钙的研究[J]. 无机盐工业,2001,(6):38-39.

(编辑 张银玲)

(下转第 274 页)

5 结 论

在储层四性特征及其四性关系研究的基础上,

以岩心分析数据为标定,测井为工具,BP 神经网络为方法,基本可以实现储层物性参数的精确预测,且比常规数理方法具有较高的精度,显示出 BP 神经网络在储层参数预测中具有较为广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 周继承. 人工神经网络——第六代计算机的实现[M]. 北京:科学普及出版社,1993.
- [2] 张 珂. 应用人工神经网络识别水淹层[J]. 测井技术,1996,(20)3:210-214.
- [3] 丁次乾. 矿场地球物理[M]. 东营:石油大学出版社,1992. 59-61;121-130.
- [4] 曾文冲. 油气藏储集层测井评价技术[M]. 北京:石油工业出版社,1999. 248-330.

(编 辑 张银玲)

Application of BP neural network in reservoir parameter prediction of E_{s3}^2 in Liangjialou Oilfield

HUANG Shu-wang¹, DOU Qi-feng¹, PENG Shi-mi¹,
WANG Shao-hua¹, LIU Wei²

(1. Department of Geoscience, University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Geological Team of No. 3 Oil Production Factory, Zhongyuan Oilfield, Shenxian 242393, China)

Abstract: On the basis of investigating reservoir's characteristics of lithologic, physical, electrical and oil-bearing properties and the relationship of them, the prediction of the reservoir lithologic parameter (shale content) and physical parameters (porosity and permeability) were carried out with the method of BP neural network. The prediction accuracy is tested. Through the accuracy correlation between the neural network interpretation results and the conventional mathematical statistics method, it is proved that the parameter prediction accuracy of the former is greatly improved. Moreover, the advantage and application potential in reservoir parameter prediction of BP neural network is further verified.

Key words: BP neural network; porosity; permeability; accuracy test

(上接第 270 页)

A study on preperation of high-purity manganese carbonate from manganiferous waste water

ZHAO Li-xin¹, SUN Lai-jiu¹, GUO Ren-min¹, CHENG Wei-hua²

(1. Institute of Applied Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Vitriolfactory, Xi'an 710054, China)

Abstract: High-purity manganese carbonate from the manganiferous waste water was produced from the manufacture of 1,4-dihydroxy benzene, especially the preparations from waste water containing plenty of natrium and sulphate were studied. The factors influencing concentration of the impurities were examined, such as temperature, manganese concentration, feeding moods, and so on, and eventually the mother-liquor-adding feeding was optimized, which can make the percentage of natrium and sulphate in production to catch up with GB10503-89 grade. The operation is easy and the product cost is low. The product is white farina, drying temperature must be lower than 110°C. Therefore a new way to use this manganiferous waste water is opened up.

Key words: 1,4-dihydroxy benzene; manganiferous waste water; high-purity manganese carbonate