

# 对苯二酚生产中含硫酸锰废水的综合利用

顾 祥 和

(江苏省射阳农药厂)

**摘要** 根据硫酸锰废水的特性,采用中和除铁和硫化除钴、镍等方法先使废水净化,得到合格电解液。其后对该电解液通电并加入硒电解 24 小时,再经钝化等处理制得金属锰。利用电解硫酸锰后的阳极废水制取碳酸锰,并从碳酸锰废水中回收硫酸铵。本工艺简单可行,产品金属锰纯度达 99.8% 以上,经济和环境效益显著。

**关键词** 对苯二酚;含锰废水;综合利用。

对苯二酚(HQ)广泛用于照相用药、医药和染料中间体、长效尿素以及作为防老剂、阻聚剂、脱硫剂、抗氧剂、分析试剂等重要原料。国内生产厂都是采用苯胺法路线制取对苯二酚。在生产过程中,每产一吨对苯二酚有 60 多吨的废水产生。它的主要成分是硫酸锰,经测定含锰量为 45g/L 左右,水质外观黑色、偏酸、腐蚀性强,若排放,将严重污染环境。目前,国内生产对苯二酚的工厂尚无一家对此废水能做到彻底治理。我们对该含锰废水进行综合治理,从中制取金属锰和碳酸锰,在生产上已获成功,产品批量生产并出口创汇,效益显著。

## 一、工艺及实验过程

对苯二酚废水生产金属锰的工艺过程分两步进行。

### 1. 废水净化

对苯二酚废水中除含有硫酸锰外,还有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等金属杂质,在制取金属锰之前需经化学处理制得合格的电解液。

制取电解液的主要原料为:液氨、硫化钠。工艺流程见图 1。

如图 1 所示,先将对苯二酚废水( $\text{pH} = 2-3$ ),注入反应锅,然后通氨中和和除去  $\text{Fe}^{2+}$ ,滤液再经硫化除去  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  等杂物,从而制得合格的电解液。其主要反应方程式如

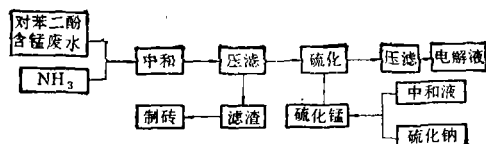
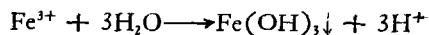
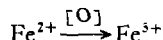
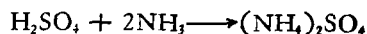


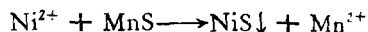
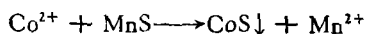
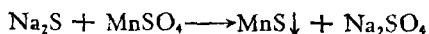
图 1 对苯二酚废水净化处理工艺流程

下。

中和除铁:



硫化除钴和镍:



对苯二酚废水净化处理的主要设备有:中和反应锅、压滤机、硫化锅、硫化锰反应锅、电解液地池等。

### 2. 电解硫酸锰

电解液的主要成分是硫酸锰。通过电解工艺制取金属锰,其工艺流程如图 2 所示。

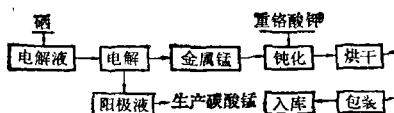
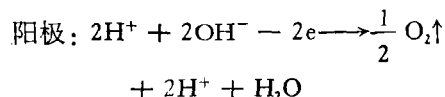
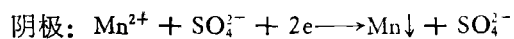


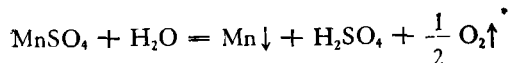
图 2 电解金属锰工艺流程

如图 2 所示,对苯二酚废水经处理后制

得合格电解液,注入电解槽,再加硒通电解,24小时后起板,将其金属锰浸入钝化槽,钝化后再经烘干,敲下其锰片,经分析化验即可包装入库。其电极反应如下:



总反应式为:



电解金属锰的主要设备为:电解槽、阴阳极板、钝化槽、烘房、敲锰池。

3. 利用电解硫酸锰后的阳极液废水制取碳酸锰。

合格的电解液经电解后,排出的阳极液中仍有约 12g/L 左右的锰,继续采用化学法提取,其工艺流程见图 3。

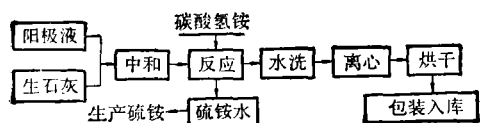
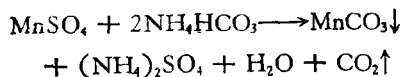
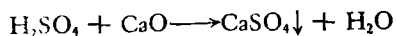


图 3 阳极液制取碳酸锰工艺流程

如图 3 所示,阳极液废水呈酸性,故用石灰进行中和,再加碳酸氢铵反应,固体物进行水洗,离心烘干即为碳酸锰成品,而反应后的废水即为硫酸铵水,再生产硫酸铵。其主要反应方程式如下:



阳极液废水制取碳酸锰的主要生产设备为:中和反应锅、硫铵水槽、抽滤器、离心机、真空干燥器等。

4. 从碳酸锰生产废水中回收硫酸铵

制取碳酸锰后的废水中含有硫酸铵,经分析含量在 120g/L 左右。根据硫酸铵在不同温度下溶解度不同的原理,采用蒸发浓缩

法使硫酸铵分离出来,用直火加热硫酸水槽,使硫酸铵在过饱和状态下制取出来,经离心脱水烘干后产品包装入库。

对离心下来的母液再返回浓缩,这样就可以使对苯二酚的废水最终真正做到综合利用,彻底治理。

## 二、经济效益分析

利用 HQ 废水制取金属锰经济效益显著。自 1988 年试车投产至 1989 年底共生产电解锰 405 吨,新增产值为 287.55 万元,销售收入 356 万元,创利税 63.585 万元,其中出口 279 吨,创外汇 47.43 万美元,其成本费用情况见表 1。

表 1 1989 年度电解锰成本明细表(以吨成品计)

| 科 目    | 金额(元) |
|--------|-------|
| 原材料    | 3160  |
| 燃料及动力  | 2370  |
| 工资及附加费 | 200   |
| 车间经费   | 1050  |
| 企管费    | 750   |
| 工厂成本   | 7530  |
| 销售价格   | 9160  |
| 利税     | 1570  |

利用电解锰废水生产碳酸锰,因主要人员工资费用在电解生产中已列支,故以主要新增原料 518.9 元/吨和部分经费 515 元/吨计,则每吨碳酸锰成本为 1036.1 元,销售价

表 2 碳酸锰成本核算明细表

| 科 目    | 金额(元)  |
|--------|--------|
| 原材料    | 518.9  |
| 燃料及动力  | 100    |
| 工资及附加费 | 65     |
| 车间经费   | 100    |
| 企管费    | 250    |
| 工厂成本   | 1033.9 |
| 销售价格   | 2300   |
| 税金     | 230    |
| 利润     | 1036.1 |

为 2300 元/吨, 则创利税 1266.1 元/吨。其成本费用情况列于表 2。

### 三、结 束 语

1. 通过工业化生产实践证明, 利用对苯二酚废水制取金属锰工艺成熟、简单可行, 产品纯度高、质量好。按照国家标准检验方法分析金属锰, 其纯度已达到 99.8% 以上。符合国家标准 GB3418-82 电解锰 99.7% 和电解锰 99.5% 两个牌号质量要求。碳酸锰达

到部颁标准 HG<sub>3</sub>-1076-77, 硫铵可达到 GB 535-79 标准。

2. 经济效益好。电解锰是一个出口创汇产品, 利用对苯二酚废水制取金属锰成本低, 利润率达 17.25% 以上, 碳酸锰利润率为 45.05%, 硫铵的利润率为 50%。

3. 环境效益好。对苯二酚废水经三步连续化生产处理后, 最后无废水排出, 根本上解决了废水污染问题。

(收稿日期: 1990 年 11 月 16 日)

## • 环境信息 •

### 美加签署越境空气污染协定

美国总统布什和加拿大总理 Brian Mulroney 于 1991 年 3 月 13 日签定了期待已久的越境空气污染协定。协定要求采取行动, 例如到 2000 年 SO<sub>2</sub> 排放量要比 1980 年的水平减少 1000 万吨。到 1994 年, 加拿大东部的 SO<sub>2</sub> 必须降至 230 万吨, 并维持此水平直到 1999 年。加拿大也将在 2000 年前将其

全国 SO<sub>2</sub> 排放量限定在每年 320 万吨之内。此外, 到 2000 年, 美国必须把 NO<sub>x</sub> 排放量减少到低于 1980 年 200 万吨的水平; 加拿大也要相应减少。按照协定, 两国都必要准确监测 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>x</sub> 的排放。

高忠译自 ES&T, 25(5), 811(1991)。

### 美国水土保持学会发现, 1995 年侵蚀会消除, 但仍面临着挑战

水土保持学会的一项最新研究表明, 到 1995 年, 美国的耕地侵蚀问题可能被解决。这份 1989 年在 21 个州的 22 个县和 1000 多个农场进行的调查报告, 相信 1985 年农业议案中的保护条款能对这个问题产生重大影响。

水土保持学会的科研项目负责人施尼夫·马克思说: “在下一个五年里, 我们对国家耕地侵蚀的控制方案的完成要超过过去的五十年”。但他补充说: “虽然我们认识到 1985 年农业议案保护条款的全部潜力, 但剩下的大量工作将留待农场主们和联邦政府去做”。

研究重点包括:

(1) 资源保护区规划 (CRP)——10 年 CRP 合同所登记的土地上的土壤侵蚀将减少 91%; 野生生物将大大受益, 尽管该计划中未强调这一点; 所调查

的田野中大约 25% 的土地由于干旱和虫灾问题而没有足够的覆盖。对农场主和农业综合企业将大为有利。

(2) 草地破坏者和沼泽地破坏者——尽管美国农业部没有在一些地区充分地监视和实施这些政策, 农业规划收益的潜在损失, 似乎将阻止农场主们错误地耕种贫瘠的土地和改造沼泽地。

(3) 保护规定的遵从——对于许多生产者来说难以执行这一政策, 然而, 大约 75% 受影响的被检查者支持这项政策, 80% 的人说他们完成的计划是合理的和实用的。54% 的人认为一项相似的规定将是解决农业地下水问题的合适的办法。

宋春霖摘译自 Ecology USA, p. 34,  
Feb. 26, 1990.

**and PAC in PACT Sludge.** Zang Bingqi, Zhang Lindi, Xiao Zhicheng (Environmental Protection Research Institute, Shanghai Petrochemical Complex): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 52—54

Based on mass balance relationship of activated sludge process this paper presents a method for the calculation and determination of biomass and powdered activated carbon (PAC) in PACT sludge. The results of the calculation show that the concentration of PAC in mixed liquor of aeration tank increased with the raise of the dosage of PAC and the ratio of sludge age to hydraulic retention time. From the weight loss of sludge and PAC at different temperatures, the basic coefficients of three simultaneous equation were obtained. These equations were used to predict the concentration of biomass and PAC in actual PACT sludge samples.

**Key Words:** PACT; activated sludge; biomass; PAC mass.

**Comprehensive Utilization of Manganese Sulphate Containing Waste water from Hydroquinone Production.** Gu Xianghe (Sheyang Chemical Plant of Jiangsu): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 55—57

Waste water containing manganese sulphate was firstly neutralized to remove Fe and then sulphurated to remove Co and Ni from the water so as to obtain electrolysis liquid up to standard. After addition of Se, the liquid underwent electrolysis for 24 hrs and inactivation to get metallic manganese. Manganese Carbonate was prepared from anode waste water resulting from the electrolysis of manganese sulphate and then ammonium sulphate was recovered from the waste water of manganese carbonate. The purity of the manganese produced herefrom can reach 99.8%. The process proved to be simple and feasible and possess tangible economical and environmental benefit.

**Key Words:** manganese sulphate; manganese carbonate; electrolysis.

**Plutonium-239, 240, Americium-241 and Cesium-137 in Soils from Some Areas in China.** Sha Lianmao (China Institute for Radiation Protection, Taiyuan, China) M. Yamamoto, K. Komura, K. Ueno (Low Level Radioactivity Laboratory Kanazawa University, Japan): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 58—63

The surface soil samples with a set of 0—5cm and 5—20 cm depth were collected from Beijing,

Taiyuan, Shijiazhuang, and Jinan of China in early 1990. The samples were analyzed for  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , including naturally occurring radionuclides, to estimate their present levels and distributions. From these results, the average accumulated depositions were estimated roughly to be  $24 \pm 13 \text{ MBq/km}^2$  for  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $10 \pm 5 \text{ MBq/km}^2$  for  $^{241}\text{Am}$  and  $1.2 \pm 0.7 \text{ GBq/km}^2$  for  $^{137}\text{Cs}$ , respectively. The activity ratios of  $^{239,240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$  and  $^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$  ranged from 0.016 to 0.026 (with a mean value of  $0.020 \pm 0.004$ ) and 0.35 to 0.49 (with a mean value of  $0.43 \pm 0.05$ ), respectively. The relation between the inventories of these nuclides and excess  $^{210}\text{Pb}$  in soils was also discussed.

**Key Words:** plutonium; americium; cesium; radionuclide.

**Studies on Flow Injection Chemiluminescence Analysis of Trace Nitrite—I<sub>2</sub>-EDTA-NO<sub>2</sub> Photochemical Reaction System.** Liu Renmin and Liu Daojie (Department of Chemistry, Liaocheng Teacher's College, Shandong): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 64—66

A flow injection chemiluminescent method for the determination of trace nitrite was developed based on its inhibitory effect on the photochemical reaction between  $\text{I}_2$  and EDTA and the chemiluminescent reaction between  $\text{I}_2$  and luminol. Optimum analytical conditions were established. The linear range for nitrite determination is  $1.0 \times 10^{-7}$ — $4.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  and the detection to limit is  $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ . The method was applied to the determination of nitrite in natural water and recoveries of the method were determined to be 93—103.5%.

**Key Words:** nitrite; flow injection analysis; chemiluminescence analysis; photochemical reaction.

**Analysis of Trace Radioactive Thorium in Environmental Samples with N263 Solvent Extraction Technique.** Wu Jinhai, Chou Tienpao, Li Jinqian (Institute of Radiation Medicine, Shanghai): *Chin. J. Environ. Sci.*, **12**(6), 1991, pp. 67—68

This paper describes a method for the analysis of trace thorium by using N263 solvent extraction technique to separate the element from other elements like uranium, radium and rare earth in the environmental samples. Such influencing factors as extraction, reverse extraction, interfering ion, etc. were examined. The method was used for