

二氧化硫脲废水的特性和利用

潘志信, 郭相坤

(烟台师范学院环境科学研究所, 山东烟台 264025)

摘要: 新鲜二氧化硫脲废水中主要含有二氧化硫脲、 H_2O_2 和三氧化硫脲等污染物质; 废水中的二氧化硫脲与 H_2O_2 可以转化成三氧化硫脲; 废水中 H_2O_2 与另外加入的适量硫脲反应得到二氧化硫脲粗品, 有很高的收率, 所得粗品在预置水中溶解而被全部利用; 减压蒸发可以回收三氧化硫脲, 回收量 21 kg/m^3 。

关键词: 二氧化硫脲; 废水; 三氧化硫脲; H_2O_2 ; 回收

中图分类号: TQ125.14 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-0439(2004)02-0040-03

The properties and use of thiourea dioxide wastewater

PAN Zhi-xin, GUO Xiang-kun

(Institute of Environmental Science, yantai teachers college, yantai 264025, China)

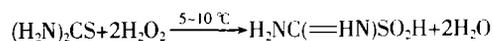
Abstract: The fresh wastewater from thiourea dioxide production contains mainly thiourea dioxide, H_2O_2 , thiourea trioxide etc as pollutants. The thiourea dioxide and H_2O_2 in the wastewater can be turned to thiourea trioxide. Thiourea, when added in adequate amount in the wastewater, can be oxidized by H_2O_2 into crude thiourea dioxide in high yield. The crude product dissolves in the pre-put water and can be totally utilized. Thiourea trioxide may also be recovered by evaporation at reduced pressure at a yield of 21 kg/m^3 .

Key words: thiourea dioxide; wastewater; thiourea trioxide; H_2O_2 ; recovery

二氧化硫脲[甲脒亚磺酸, $H_2NC(=NH)SO_2H$, 以下简称 TD]在碱性条件下水解产生次硫酸。次硫酸有很强的还原能力。在适当的温度和碱度条件下, 其还原电势高达 $-1\ 300 \text{ mV}$ 。TD 在印染和精细有机合成中有广泛应用, 是重要的印染助剂。我国已有大规模的 TD 生产, 产品大多出口。多年来, 虽然生产技术不断改进, 但收率较低、污染严重的局面仍不容忽视。TD 废水的相关报道很少, 本实验研究了 TD 废水的产生、转化和利用问题。

1 TD 废水的污染物质及其转化

工业过程中, TD 是由硫脲在冷水介质中用 H_2O_2 氧化而制得。



一般是在 $5\sim 10^\circ C$ 的预置水中交替投入硫脲和双

氧水, 并不断搅拌, 移出大量的热。反应完毕迅速过滤, 分离 TD 晶体。母液作为废水排放。按现行的工艺技术水平, TD 的收率约为 80%; 生产 1 t 工业 TD 约排放废水 6 m^3 。

TD 废水的产量虽然不很大, 但废水中的污染物质质量浓度很高, 对环境污染严重。对某 TD 生产厂废水检验结果见表 1。

表 1 TD 废水的污染程度

外观	COD_{Cr} / $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	减压蒸干残渣 / $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	pH	甲基橙酸度 / $\text{mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$
无色澄清	7 100	55.6	2~3	119.8

注: 所采水样为滤出 TD 后的新鲜水样。

表 1 可见, TD 废水的 COD 超出排放标准 70 倍, 对环境污染严重。研究表明, 刚滤出 TD 后的新鲜废水的主要污染物质有 TD、 H_2O_2 、三氧化硫脲^[1,2]和少量脲。

收稿日期: 2003-07-10

作者简介: 潘志信(1948-), 男, 山东莱州人, 教授, 主要从事环境工程和化学工程研究。

1.1 生产 TD 所排放的废水为 TD 的饱和溶液. 实验测得, 0 ℃时 TD 在水中的溶解度可达 11.5 g/dm³, 生产废水 8 ℃时的溶解度为 15 g/dm³. 显然 TD 是废水中的主要污染物之一.

1.2 废水中的 H₂O₂ 质量浓度与 TD 的生产工艺密切相关. 在生产过程中为了降低产品中的硫脲质量浓度, 常过量投入 H₂O₂. 一般 n(H₂O₂):n(硫脲)为 2.02:1~2.21:1. 近年来, 随着对 TD 质量要求的提高, H₂O₂ 加入量常采用其高限. 如果按理论计算, 废水中的 H₂O₂ 物质的量浓度约 0.8~1.16 mol/dm³. 实际上, 由于副反应发生, 废水中的 H₂O₂ 比这一数值范围小且随时间变化. 对投料比为 n(H₂O₂):n(硫脲)=2.15:1 的 TD 生产废水 8 ℃的降解情况示于图 1.

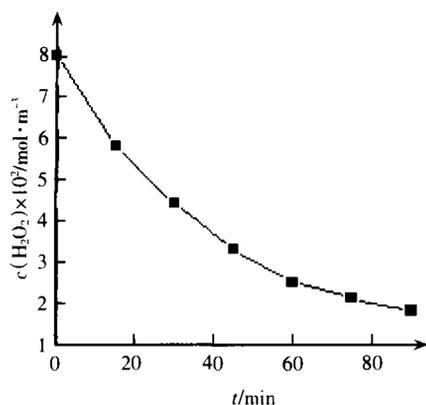


图 1 TD 废水 H₂O₂ 物质的量浓度与时间的关系

研究表明, 与废水中若干还原性物质发生氧化反应是 H₂O₂ 质量浓度不断降低的主要原因. 一方面废水中残存的少量硫脲与 H₂O₂ 快速反应, 消耗 H₂O₂, 更主要的一方面是废水中的 TD 被 H₂O₂ 氧化成三氧化硫脲.



动力学研究表明, H₂O₂ 对 TD 的氧化反应对 H₂O₂ 属于二级反应, 反应速率较快, H₂SO₄ 对该反应有明显的催化作用^[2]. 虽然生成的三氧化硫脲也可以被 H₂O₂ 继续氧化, 但速率很低, 表 2.

表 2 H₂O₂ 在 TD 和三氧化硫脲饱和溶液中的消耗速率

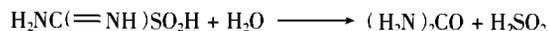
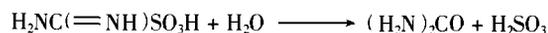
饱和溶液	H ₂ SO ₄ 用量 /mol · dm ⁻³	时间 /h	H ₂ O ₂ 量/mol · dm ⁻³	
			初始	消耗
三氧化硫脲	-	307	0.5	0.0
TD	-	307	0.5	0.16
TD	0.05	307	0.5	0.32

注: H₂O₂ 物质的量浓度采用钼酸铵比色法测定; 各饱和溶液中始终保存过量晶体, 以保持饱和溶液质量浓度.

表 2 表明, 在较低温度(5 ℃)下, TD 在废水中不

是稳定形态, 容易被 H₂O₂ 氧化; 在酸性条件下更容易被氧化. 三氧化硫脲难以被氧化, 是污染物质的相对稳定的存在形态.

如果升高温度或与碱性溶液接触, 三氧化硫脲和 TD 都能发生水解, 分别生成亚硫酸和次硫酸.



显然, 三氧化硫脲分子中的 C—S 键有更强的极性, 更容易发生亲核取代而水解. 水解产物中亚硫酸和次硫酸都是较强的还原剂, 易被 H₂O₂ 氧化成为硫酸. 这些 H₂SO₄ 又加快了 TD 的氧化. 所以, 较高温度下, 尿素、硫酸铵、碳酸铵是废水中污染物更稳定的存在形态.

2 以往的 TD 废水利用

由于 TD 废水清澈透明, 污染物质质量浓度高, 人们很早就已经对 TD 废水进行了利用和无害化处理的研究. 但由于对该废水中的化学作用机理认识不清, 特别是对其中的 TD 氧化和三氧化硫脲缺乏认识, 使以往的研究没有取得实际性的进展: (1) 将生产 TD 的晶体过滤母液(废水)用不锈钢槽收集起来, 作为再生产的预置水使用, 企图以此重复利用母液中的 TD 和 H₂O₂, 但实践的结果很不理想, 产量没有提高, 产品质量明显下降. 实际上, 根据 TD 容易被 H₂O₂ 氧化成三氧化硫脲的研究结果, TD 晶体过滤母液在收集和存储过程中已经转化成相应的三氧化硫脲或其它物质(微量物质难以分离). 重复利用 TD 是不可能的; (2) 采用碱土金属碳酸盐或氢氧化物中和处理滤出 TD 后的母液(废水), 分离出相应的硫酸盐沉淀, 循环利用母液. 这种方法虽然清除了母液中的硫酸, 但不能清除反应中生成的三氧化硫脲和脲, 影响了产品质量, 结果不如人意; (3) 用 Na₂SO₃ 去除母液中残余的 H₂O₂, 依次用阴、阳离子交换树脂处理, 再经浓缩回收 TD, 效果很不理想; 手续繁杂, 设备庞大, 回收的 TD 纯度很低. 显然, 这种处理方法也没注意到 TD 被 H₂O₂ 氧化, 没注意母液中大量存在的三氧化硫脲, 失败是注定的.

3 从 TD 废水中回收有用材料

3.1 H₂O₂ 属于高能耗化学品

回收废水中的 H₂O₂ 不但对降低生产成本有利, 而且可以调整废水中的 H₂O₂ 质量浓度为回收三氧化硫脲作好准备. 由于废水中三氧化硫脲和脲的溶解度

比 TD 的溶解度大得多^[2],所以新鲜废水对 TD 是饱和溶液,对三氧化硫脲和脲远没饱和,不会结晶析出。如果在新鲜废水中加入适量硫脲,废水中的 H_2O_2 将硫脲迅速氧化成 TD。由于系统中没有 H_2O_2 的局部质量浓度过高,反应温度均匀,生成 TD 有很高的收率^[3]。在生产现场取废水样,在废水中加入硫脲,经废水中 H_2O_2 氧化后过滤得到 TD 晶体,实验结果如表 3。

表 3 用硫脲回收废水中的 H_2O_2

废水量 /ml	温度 /℃	时间 /min	硫脲量 /g	回收晶体量 /g	w(TD) /%	w(硫脲) /%
500	5	15	10	12.5	96.4	0.5
500	5	15	8	10.5	97.6	0.35
500	5	15	6	8.20	98.0	0.25

注:反应时间包括投料时间。

从表 3 可以看出,硫脲投加量 12 g/dm^3 时 TD 收率接近 100%,硫脲投加量 16 g/dm^3 的处理样收率也很高,但所得晶体硫脲质量浓度都超过标准。即回收的晶体为 TD 粗品。将这些粗品用于预置水配制,可使粗品充分利用。

有文献报道,TD 在 269 nm 水溶液有紫外吸收,水解后 269 nm 无吸收^[4]。用紫外分光光度计监视 TD 水溶液的水解情况发现,50℃以下,TD 基本不发生水解;高于 50℃有水解现象。按生产工艺要求,根据反应釜容量,若总共投入硫脲 100 kg,需加入预置水 300 kg。在反应釜中将预置水冷却至 0~5℃时开始投料。初始投入的硫脲和 H_2O_2 发生氧化反应,并不析出晶体,只是将预置水转变成 TD 饱和溶液。如果在预置水冷却前(<50℃)投入适量 TD 粗品,全部溶解。当预置水冷却至 0~5℃,析出 TD 高纯度晶体并形成 TD 饱和溶液。粗品中的少量杂质对大量的预置水而言可忽略。这样,TD 粗品得到全部利用,与重结晶提纯粗品相比,收率高,工艺简单。另外,用硫脲回收废水中的部分 H_2O_2 后,废水中尚含有 H_2O_2 0.35~0.45 mol/dm³,TD 12~16 g/dm³ 和一定量的三氧化硫脲。一定条件下,上述 TD 和 H_2O_2 也可以转化成三氧化硫脲。

3.2 将回收 H_2O_2 后的废水减压蒸发至适当浓缩比,然后冷却至 2~4℃可以结晶出三氧化硫脲。所得三氧化硫脲晶体的产量和质量与蒸发前 H_2O_2 物质的量浓度有关,由表 4 可以看出,蒸发前废水中的 H_2O_2 物质的量浓度对蒸发结果有明显影响。显然,随着水分蒸发, H_2O_2 物质的量浓度不断增加,氧化能力不断增强。如果初始质量浓度过大,将对三氧化硫脲深度氧化,使收率明显降低。若 H_2O_2 初始物质的量浓度过低则

不能把 TD 全部氧化成三氧化硫脲,使收率降低。三氧化硫脲有良好的胍化试剂,有机合成已有应用^[5]。

表 4 减压蒸发法回收三氧化硫脲

初始 c(H_2O_2) /mol·dm ⁻³	结晶形状	ρ (晶体) /g·dm ⁻³	w(三氧化硫脲) /%	w(TD) ^[4] /%
0.6	颗粒	8	91	3.2
0.4	颗粒	21	92	4.5
0.2	针状	18	81	18
0.1	针状	13	75	19

注:操作真空度 0.085 MPa,浓缩比 8:1,结晶温度 2℃。

3.3 回收三氧化硫脲后的残液主要含有脲、三氧化硫脲、硫酸氢铵等,加入适量石灰中和后可转化成硫酸钙盐沉淀和铵盐溶液,分离的溶液可用于农田。

参考文献:

- [1] Kim K, Lin Y T, Mosher H S. Monosubstituted guanidines from primary amines and aminoiminomethanesulfonic acid[J]. Tetrahedron Lett, 1988, (26): 3 183-3 184.
- [2] 潘志信, 臧剑雨. 二氧化硫脲生产中的一个重要副反应[J]. 印染助剂, 2001, (8): 11-13.
- [3] 潘志信. 改良高锰酸钾法测定二氧化硫脲[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版), 1999, (1): 44-46.
- [4] 邹春生. 紫外分光光度法测定二氧化硫脲[J]. 印染, 1984, (9): 45-46.
- [5] Miller A E, Bischoff J J. A facile conversion of amino acids to guanidino acids[J]. Synthesis, 1986, (9): 777-779.

(上接 39 页)

Lan L 处理后羊毛纤维的强力损失较大,是由于羊毛纤维局部受到严重损伤或诺和 Lan L 蛋白酶对羊毛纤维有很强水解作用的缘故。这也是为什么染料上染经诺和 Lan L 蛋白酶处理后的羊毛织物有较高的初染率的原因。

3 结论

使用双氧水→诺和 Lan L+WSL new 复合工艺处理羊毛织物,能够得到优良的改性效果,不仅染料对织物的上染百分率提高,而且处理后织物的强力保持率也在 87.00%左右。

参考文献:

- [1] 陈魁. 实验设计与分析[M]. 北京:清华大学出版社, 1995. 1-198.
- [2] 罗贵民, 曹淑桂, 张今. 酶工程[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 1-137.
- [3] Wortmann F J, Wortmann G, Zahn H. Pathways for dye diffusion in wool fibres[J]. Textile Research Journal, 1997, (67): 69-72.