

多硫代碳酸盐的应用研究进展

曹洪斌,申明金,陈莲惠

(川北医学院化学教研室,四川 南充 637000)

摘要:多硫代碳酸盐主要包括三硫代碳酸盐、四硫代碳酸盐和五硫代碳酸盐等。介绍了多硫代碳酸盐的结构、性质和制备,对多硫代碳酸盐在重金属废水处理、金属矿物浮选和土壤生物污染防治的应用研究现状进行了综述。

关键词:多硫代碳酸盐;三硫代碳酸盐;四硫代碳酸盐;五硫代碳酸盐

中图分类号:TQ11

文献标志码:A

引言

工业废水是造成环境污染的主要污染源之一。其中,含重金属离子废水的污染尤为严重^[1]。重金属废水主要来源于采矿、电镀、化工等部门所排废水^[2]。由于重金属废水的大量排放,导致其在水源和土壤中的累积加剧,而且在自然界中,由于重金属易发生生物富集,从而对生物和人体健康造成严重的威胁^[3-6]。因此,必须在废水排放到自然环境之前做好重金属废水的处理工作,保证废水有效地净化之后安全的排放。目前已开发应用的废水处理方法主要有化学沉淀法、膜分离法、离子交换法、生物吸附法等,其中化学沉淀法是目前处理废水应用较广的方法,具有投资小,运行费用低、处理效果好等优点^[7-8],但采用此法时,沉淀剂选择至关重要,严刚^[9]采用石灰作沉淀剂处理含 Pb^{2+} 废水时,污泥量大且难以资源回收;雷鸣等^[10]采用硫化物沉淀法处理含 EDTA 的重金属废水,虽处理效果好,但需要过量且高浓度 Na_2S ,在酸性条件下易产生 H_2S ,造成二次污染。

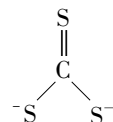
为了高效地处理废水和资源化利用,部分多硫代碳酸盐作为一种新型沉淀剂,广泛的应用于处理工矿企业所产生的废水。多硫代碳酸盐主要包括三硫代碳酸盐

(又名全硫碳酸盐)、四硫代碳酸盐和五硫代碳酸盐等,其中,三硫代碳酸盐和五硫代碳酸盐常作一种优良的沉淀剂,且三硫代碳酸盐可作捕收剂用于浮选金属矿物,而四硫代碳酸盐用作土壤的熏蒸剂防治土壤生物污染。本文论述了多硫代碳酸盐在重金属废水处理、金属矿物浮选和土壤生物污染防治等方面的应用研究进展。

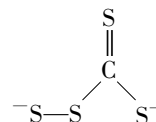
1 多硫代碳酸盐的结构、性质和制备

1.1 多硫代碳酸盐的结构

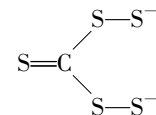
三硫代碳酸盐的阴离子结构为:



四硫代碳酸盐的阴离子结构为:



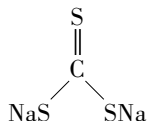
五硫代碳酸盐的阴离子结构为:



1.2 多硫代碳酸盐的性质和制备

1.2.1 三硫代碳酸盐

三硫代碳酸盐中最常见的为三硫代碳酸钠,是一种玫瑰红色针状固体,分子式为 Na_2CS_3 (sodium trithiocarbonate), 分子结构式为



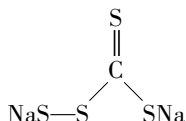
,易溶于丙酮和乙醚。一般情况下 Na_2CS_3 溶液的颜色视浓度而定,低时为黄色,一般时为红色,高时为深红色^[11]。

为了获得最佳产率,三硫代碳酸钠制备以离子液体作为相转移催化剂,采用 Na_2S 和 CS_2 在常温下进行反应^[12-13]。其反应方程式为



1.2.2 四硫代碳酸盐

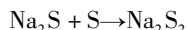
四硫代碳酸钠,为黄褐色针状晶体,分子式为 Na_2CS_4 (sodium tetrathiocarbonate), 分子结构为



,常温下,易溶于水和乙醇,其水溶液

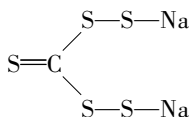
呈黄色且稳定,其乙醇溶液呈浅黄色且不稳定^[14]。

四硫代碳酸钠以 Na_2S 、 CS_2 和 S 三种原料进行制备^[15]。其反应方程式为



1.2.3 五硫代碳酸盐

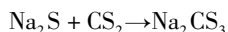
五硫代碳酸钠,是一种桔红色针状固体,分子式为 Na_2CS_5 (sodium polythiocarbonate), 分子结构式为



,易溶于水和乙醇,难溶于丙酮,一般

情况下, Na_2CS_5 都是以溶液形式存在,呈弱碱性,其溶液颜色视浓度而定,低时为浅黄色,一般时为桔红色。

采用 Na_2CS_3 和 S 为原料,在相转移催化剂离子液体和微波辅助下,高效、快速地合成 Na_2CS_5 ^[16]。其反应方程式为



2 多硫代碳酸盐的应用

2.1 三硫代碳酸盐在重金属废水处理的应用

水溶性的三硫代碳酸盐主要包括部分碱金属和碱

土金属组成的三硫代碳酸盐(如 Na_2CS_3 , K_2CS_3 , Mg_2CS_3 等)。具有水溶性的三硫代碳酸盐,在溶液中解离产生的 CS_3^{2-} 能与绝大多数重金属离子(如 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 等)进行反应,生成一种难溶于水的重金属三硫代碳酸盐沉淀物 M_xCS_3 。该沉淀物具有较大的分子量和比重,且沉降速率较快,可采用过滤的方法将其从废水中除去并回收利用,达到净化废水和资源化再利用目的。Geraldine S. Elfline^[17]采用 NaOH 、纤维素黄原酸盐和 Na_2CS_3 法作比较,分别处理含 Cu^{2+} (14.25 mg/L)、 Pb^{2+} (13.73 mg/L) 和 Zn^{2+} (14.79 mg/L) 的 pH 3.5 的废水。结果表明,将 pH 值调到 7.8 时,纤维素黄原酸盐法处理效果优于 NaOH 法。在最适宜条件下, Na_2CS_3 法优于纤维素黄原酸盐法;加入 Na_2CS_3 3 mL 时和加入纤维素黄原酸盐 0.45 g 时,废水中残留 Cu^{2+} 的含量无法检出,残留 Pb^{2+} 的含量基本一致,而 Zn^{2+} 的含量从 0.24 mg/L (纤维素黄原酸盐法)降至 0.17 mg/L (Na_2CS_3 法),去除率提高了 29.2%。Effendi G 等^[18]报道了采用 Na_2CS_3 作沉淀剂,处理废油中的重金属 Pb 和 Cr ,提供了一种处理含重金属废油的新方法。Michael F. Mohn^[19]采用传统沉淀法、二甲基二硫代氨基甲酸钠法和 Na_2CS_3 法处理某一钢厂酸洗废液,结果表明,当调节废液 pH 值和加入沉淀剂用量一致时, Na_2CS_3 法优于二甲基二硫代氨基甲酸钠法优于传统沉淀法 (NaOH 法和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 法)。在各自适宜条件下,经 Na_2CS_3 处理废液后,残留的 Al^{3+} 为 1.78 mg/L, Co^{2+} 1.92 mg/L, Cu^{2+} 0.34 mg/L, Mn^{2+} 10.40 mg/L, Zn^{2+} 0.72 mg/L 较二甲基二硫代氨基甲酸钠法相应重金属离子的去除率分别提高了 58.1%、9.0%、94.9%、13.3%、12.3%。有报道^[20]采用 Na_2CS_3 作沉淀剂能高效快速处理矿山尾矿酸性废水。对于 500 mL 废水中含 Pb^{2+} 2.46 mg/L, Zn^{2+} 8.83 mg/L, Cu^{2+} 1.18 mg/L, Cd^{2+} 0.36 mg/L, Ni^{2+} 1.90 mg/L, Fe^{2+} 620 mg/L, 加入 6.5 mL Na_2CS_3 作搅拌反应 5 min 后,残留的 Pb^{2+} 为 0.20 mg/L, Zn^{2+} 0.07 mg/L, Cu^{2+} 0.01 mg/L, Cd^{2+} 0.01 mg/L, Ni^{2+} 0.23 mg/L, Fe^{2+} 0.43 mg/L, 能达到污水排放标准。

2.2 三硫代碳酸盐在金属矿作捕收剂的应用

目前,三硫代碳酸盐作单一捕收剂或者与其它的捕收剂混合使用已广泛用于浮选金属矿物,且浮选效果好。C·E·沃斯等^[21]在浮选铂族金属矿石的二硫代碳酸盐(DTC)/二硫代磷酸盐(DTP)药剂中添加少量的十二个碳原子的三硫代碳酸盐(TTC)后,可大幅度地提高

精矿铂族金属的脱除率,同时可以加速铂族金属矿物的浮选速度和提高精矿铂族金属品位。A·T·马康扎等^[22]考察了以十二烷基三硫代碳酸盐(C_{12} -TTC)和异丁基黄原酸钠(SIBX)用作混合捕收剂对从氰化尾矿中浮选含金黄铁矿、伴生金和铀浮选的影响。结果表明,使用混合捕收剂比单一捕收剂 SIBX 浮选捕收金和铀的效果要好,而硫的回收率差别不大。采用 8% 摩尔浓度 TTC 时,铀和金的回收率最高,分别为 28.30% 和 47.40%。J·A·文特等^[23]证实了三硫代碳酸盐(TTC)在基质表面上的吸附与基质表面的电位有关,TTC 起到了硫醇或硫醇盐在表面吸附的中间物的作用,TTC 只对硫醇或硫醇盐在基质表面上吸附起促进作用。张文征^[24]研究显示表明,o-异丙基三硫代碳酸的捕收优于传统的辉钼矿捕收剂柴油和煤油。V·A·钱途利亚等^[25]介绍了进入到改性黄药溶液中并能与铂族金属形成络合的环状亚烷基三硫代碳酸盐的吸附和浮选性能研究结果。与传统典型的黄药浮选比较,亚烷基三硫代碳酸盐的使用可提高 Cu-Ni-Pt 矿物的回收率增加 5%~7%。

2.3 四硫代碳酸盐在土壤生物污染防治的应用

四硫代碳酸钠(STTC)常作有机硫农用土壤熏蒸剂,具有对农作物、环境和动物安全性高,而植物对 STTC 有较强耐药性等优点。STTC 能有效地净化多种有害生物复合污染土壤,且入土后其又分解为属于作用较缓的熏蒸剂 CS_2 等挥发性气体,具有双重持久杀虫、除菌作用。因此,STTC 已广泛用于土壤生物污染的防治。刘红霞等^[26]考察了三种传统杀菌剂(如扑菌特、多菌灵、50%代森锰锌等)和 STTC 在同一浓度下对青霉菌、毛菌、黑曲菌、镰刀菌的抑制作用。结果表明,传统的杀菌剂(仅扑菌特和多菌灵)仅对部分真菌(镰刀菌和毛菌)有抑制作用,而 STTC 除毛菌外对其他三种真菌均有较强的抑制效果。马承铸等^[27]在室内和田间考察了二甲基二硫醚、二烯丙基二硫醚、异硫氰酸烯丙酯、二硫氰基甲烷、四硫代碳酸钠、大扫灭和钾-威百亩等有机硫熏蒸剂对土壤植物病原物控制效果。结果表明,在供试药剂中,STTC 对土壤真菌、细菌和杂草、植物线虫和自由生活线虫具有较强的抑杀作用,以及其对蔬菜作物的安全性最好。马承铸等^[28]还报道了 STTC 在黄瓜、青菜、豇豆、菜豆和几个多年生草本作物(如草莓、苜蓿等)生长期间进行漫灌和穴灌根围土壤处理的田间试验结果显示,STTC 稀释液浓度为有效成分 600~800 $\mu\text{g}/\text{mL}$,

施药 15 d 后,黄瓜、番茄、豇豆、菜豆和几种多年生作物均表现安全,生长良好;土壤中线虫数量降低 67.7%~90.4%,真菌密度降低 80%~90%。杨春^[29]报道了 STTC 植前熏蒸处理后,对辣椒疫病和黄瓜枯萎病有很好的防治效果,对尖孢镰刀菌、疫霉菌、立枯丝核菌、黄萎病菌和核盘菌均具有较好的活性,STTC 浓度低于 1 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 时处理土壤当日,移栽 3 叶期番茄、辣椒、黄瓜幼苗的安全性较好。

2.4 五硫代碳酸盐在重金属废水处理的应用

Na_2CS_5 是一种高效的沉淀剂,能与金属离子螯合形成一种难溶于水且稳定的五硫代碳酸盐,同时 Na_2CS_5 具有较低的氧化还原电势,可作一种优良的还原剂,为处理废水中具有氧化性的重金属离子提供了可能。Thomas G. Legare 等^[30]报道了 Na_2CS_5 为一种新型的高效的螯合沉淀剂,反应 8 min,铜的去除率达到 99.0%,反应 15 min,去除率则高达 99.96%。对于 1 L 的 100 mg/L 铜-铅溶液,采用 Na_2CS_5 对铜-铅的去除效果与 NaOH +硫化物的这种沉淀剂去除效果一样($C_{\text{Cu}^{2+}} < 0.02 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Pb}^{2+}} < 0.1 \text{ mg/L}$)。孙大贵等^[31]等采用 Na_2CS_5 作还原剂处理含 Cr(VI)水溶液,结果表明,含 Cr(VI)水溶液初始 pH 和沉淀阶段溶液 pH 分别控制为 1.5 和 8.0~8.5, $n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}):n(\text{CS}_5^{2-})=1:3$,反应和沉淀时间均为 60 min 时,Cr(VI)的去除率高达 99.9%,而残留的 Cr(VI)的含量 $< 0.041 \text{ mg/L}$,小于《污水综合排放标准》。沉淀物可回收处理制备成重要的化工原料 Cr_2O_3 。刘作华等^[32]在电解锰钝化废水中,将 Mn^{2+} 回收后,加入 Na_2CS_5 能高效地处理钝化液中的 Cr(VI)。该方法具有固体废弃物零排放,生产成本低,易操作和便于实现工业化生产等优点。有报道采用 Na_2CS_5 作螯合沉淀剂处理含铜、铅废水,结果表明,初始浓度均为 200 mg/L 的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} ,经 Na_2CS_5 处理后,残留的浓度各降至 0.38 mg/L 和 0.12 mg/L,达到《污水综合排放标准》的一级排放标准^[33]。

3 结束语

作为重金属废水处理的硫化剂, Na_2CS_3 和 Na_2CS_5 都能高效地处理重金属离子,但 Na_2CS_5 比 Na_2CS_3 具有更大的优势。首先, Na_2CS_5 结构对称,能与金属离子螯合生成较稳定的难溶物,而 Na_2CS_3 法得到的重金属难溶物稳定性不高,在受热或酸性条件下,该难溶物易发生返溶现象。其次, CS_5^{2-} 的摩尔质量较 CS_3^{2-} 大,与重金

属离子形成的沉淀物比重也较大,沉降速率更快。同时, Na_2CS_5 具有较强还原性,能高效地处理废水中具有氧化性的重金属离子。由于五硫代碳酸盐能与有机物中含氯的基团发生取代反应,生成含有硫代碳酸根的有机物。因此 Na_2CS_5 可用于脱除含卤素有机物中的卤素,为处理废水中有机物提供了一种新方法。三硫代碳酸盐除了可作沉淀剂处理重金属废水,还可作捕收剂用于浮选金属矿物以及可作非亚硝胺型的天然乳胶硫化促进剂,为寻找新型无致癌性的橡胶助剂提供了可能。 Na_2CS_4 作土壤熏蒸剂,由于其较高的安全性,常用于土壤生物污染防治。随着进一步研究,多硫代碳酸盐将具有更广阔的应用发展前景。

参考文献:

- [1] 孙胜龙.环境材料[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 成思危.铬盐生产工艺[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [3] 吕水源.断续流动-氢化物发生-原子荧光光谱法测定木材中砷含量[J].分析实验室,2006,25(1):80-82.
- [4] 孙建刚.微波灰化-氢化物发生原子荧光光谱法测定植物油中微量铅[J].光谱学与光谱分析,2003,23(4):793-796.
- [5] 刘 晖,马栓柱.驱铅与微量元素平衡[J].微量元素与健康研究,2006,23(5):61-63.
- [6] 刘自山,肖 晴,岳智慧,等.城市表层土壤重金属污染模型建立与评价[J].四川理工学院学报:自然科学版,2012,25(4):33-36.
- [7] 付丰连.物理化学法处理重金属废水的研究进展[J].广东化工,2010,37(4):115-116.
- [8] 郭燕妮,方增坤,胡杰华,等.化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J].工业水处理,2011,31(12):9-12.
- [9] 严 刚.石灰混凝法处理重金属废水的实验研究[J].青海大学学报:自然科学版,2006,24(2):13-16.
- [10] 雷 鸣,田中干也,廖柏寒,等.硫化物沉淀法处理含 EDTA 的重金属废水[J].环境科学,2008,21(1):150-154.
- [11] 张祥盛.全硫碳酸钠的制备及性质研究[D].重庆:重庆大学,2008.
- [12] 刘作华,杜 军,陶长元,等.相转移催化法制备全硫碳酸钠的方法[P].中国专利:101077780A,2007-11-28.
- [13] Tao Changyuan, Zhang Yangsheng, Liu Zuohua, et al. Preparation of Na_2CS_3 with ionic liquid[J].Cent.South Univ.Technol.2007,14(S3):380-383.
- [14] 刘红霞,胡卫兵,余爱农,等.四硫代碳酸钠的合成及其生物活性[J].合成化学,2005,13(3):309-310.
- [15] Marjorie M Hatter, Charles F Wong. Tetrathioncarbonate continuous process[P].US:5993771,1999-11-30.
- [16] 刘作华,陶长元,杜 军,等.一种五硫代碳酸钠的合成方法[P].中国专利:101302017A,2008-11-12.
- [17] Geraldine S Elflin. Method for removing heavy metal from wastewater streams[P].US:4612125,1986-09-16.
- [18] Effedi G, Mccoy B J. Removal of dissolved lead and chromium from waste oil by sulfide precipitation[J]. Indian Chemical Engineer, Section A: Journal of Indian Institute of Indian Institute of Chemical Engineers, 1994, 36(4):160-166.
- [19] Michael F Mohn. Method for stabilizing metals in wastewater sludge[P].US:5264135,1993-11-23.
- [20] Geraldine S Elflin. Method for removing heavy metal from wastewater streams[P].US:4678584,1987-07-07.
- [21] 沃斯 C E, 林森, 崔洪山. 用三硫代碳酸盐浮选铂族金属矿物[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 6: 29-33.
- [22] 马康扎 A T, 孙吉鹏, 童 雄. 用混合捕收剂浮选含金黄铁矿矿石[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 11: 8-13.
- [23] 文特 J A, 李长根, 崔洪山. 用电化学阻抗光谱法测定二硫代碳酸盐和 三硫代碳酸盐与黄铁矿和铜的作用机理[J]. 国外金属矿选矿, 2008, 9: 23-29.
- [24] 张文征. 辉钼矿浮选捕收剂的寻觅[J]. 中国钼业, 2005, 30(2): 3-6.
- [25] 钱途利亚 V A, 谭 欣, 雨 田. 浮选俄罗斯 Cu-Ni-Pt 矿石的新药剂及药剂制度[J]. 国外金属矿选矿, 2007, 8: 32-35.
- [26] 刘红霞, 胡卫兵, 余爱农, 等. 四硫代碳酸钠的合成及其生物活性[J]. 合成化学, 2005, 13(3): 309-310.
- [27] 马承铸, 李世东, 缪作清, 等. 有机硫熏蒸剂在设施蔬菜土壤生物污染治理中应用效果评估[J]. 上海农业学报, 2009, 25(4): 41-46.
- [28] 马承铸, 李世东, 缪作清, 等. 在蔬菜作物生长期中二

- 硫氨基甲烷和四硫代碳酸钠处理根围土壤的安全性和效果研究[J].上海农业学报,2011,27(1):28-32.
- [29] 杨春.四硫代碳酸钠作为土壤熏蒸剂的应用潜力评估及对土壤生物环境的影响[D].北京:中国农业科学院,2011.
- [30] Thomas G Legare. Method for removing dissolved heavy metals from waste oils, industrial wastewater, or any polar solvent[P].US: 4943377,1990-07-24.
- [31] 孙大贵,曹洪斌,刘作华,等.五硫代碳酸钠处理含Cr(VI)水溶液的实验研究[J].环境工程学报,2011,5(3):515-518.
- [32] 刘作华,孙大贵,陶长元,等.一种在电解锰钝化废水中回收重金属的方法[P].中国专利:101643263A,2010-02-10.
- [33] 曹洪斌,孙大贵,刘作华,等.整合沉淀法处理含铜、铅废水的研究[J].广工化工,2011,38(8):115-116.

Research Progress on Application of the Thiocarbonate

CAO Hong-bin, SHEN Ming-jin, CHEN Lian-hui

(Department of Chemistry, North Sichuan Medical College, Nanchong 637000, China)

Abstract: Thiocarbonates mainly include the trithiocarbonate, the tetrathiocarbonate and the polythiocarbonate. The structure, property and preparation are introduced. The current situation of application is reviewed about the treatment of heavy metal in wastewater, metal mineral flotation and prevention of soil biological pollution.

Key words: thiocarbonate; trithiocarbonate; tetrathiocarbonate; polythiocarbonate