

全民办化学工业参考資料

新农葯多硫化銀的制造

(增訂二版)

江苏省化工研究所 編

化学工业出版社

多硫化鋇（硫鋇粉）在农业上可作为杀菌剂和杀螨剂，其作用与石灰硫黄合剂有許多类似之处，但在包裝、运输和使用上却比后者更为便利。它的制法簡單，原料在我国多数地区也不难取得，是一种适于土法制造和遍地开花的农药。

本書的第一版是在1958年12月出版的。多硫化鋇經一年多的生产与使用以来，在包裝、貯藏和应用方面都有了新的发展。本書作者除对原書所介紹的农药多硫化鋇的土法生产，建厂設計、分析檢驗作了修改外，又补充了农药多硫化鋇的包裝、貯藏、詳細的用途和使用部分。可供农药生产人員与使用者参考。

全民办化学工业参考資料

新农药多硫化鋇的制造

江苏省化工研究所 編

化学工业出版社（北京安定門外和平北路）出版

北京市書刊出版业营业許可証出字第092号

崇文印刷厂印刷 新华書店发行

开本：787×1092·1/32

印张： $\frac{28}{32}$

字数：20千字

定价：(9)0.09元

1958年12月第1版

1960年3月第2版第2次印刷

印数：2,001—5,000

書号：15063 0375

全民办化学工业参考资料

新农药多硫化钼的制造

(增订本)

江苏省化工研究所 编

化学工业出版社

新农药多硫化鋇的制造

目 次

第一节	什么是多硫化鋇·····	3
第二节	多硫化鋇的性状及技术条件·····	4
第三节	多硫化鋇的制造方法·····	6
第四节	多硫化鋇的原料及成品分析·····	17
第五节	多硫化鋇的应用·····	23
(附)	参考書籍·····	27

新农藥多硫化鋇的制造

第一节 什么是多硫化鋇

多硫化鋇又叫硫鋇粉，是一种杀菌剂，同时又是一种杀霉剂。苏联目前生产的多硫化鋇，商品名称叫“索利巴尔”（сольбар），它的外观是深灰色的細粉，这种多硫化鋇是由粉碎的硫化鋇熔体和磨制硫黄粉經机械粉碎后制成的混合毒剂。

制造多硫化鋇的原料容易获得，生产方法简单。多硫化鋇的原料是重晶石（其中主要成分是硫酸鋇）、煤及硫黄。重晶石在我国的浙江、江苏、湖南、湖北、山东、山西、云南、辽宁等地均有出产。質量以浙江的余杭、富阳一带最好，該处的矿石为青白色，成分一般在96%以上。湖南的重晶石矿成分也在95%左右。煤及硫黄的来源更是不成問題。在生产设备上，可以使用筒式旋轉爐或反射爐，也可以用化鉄坩堝燒制，加工的粉碎和混合方面可以用現代化粉碎混合机械，也可以用石磨及其他简单的混合、粉碎设备进行。多硫化鋇的制造过程，非常简单：先将重晶石粉碎，将粉碎后的重晶石粉按三比一或四比一的重量的无烟煤屑混合，調勻后放在反射爐內加热至 $1200\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ，使煤把重晶石还原成硫化鋇。还原完成后，将硫化鋇熔体粉碎与硫黄粉按四比一的重量的混合均匀，制成一定細度，即为成品。

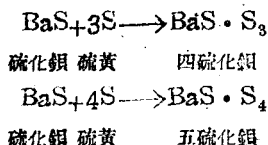
多硫化鋇的杀菌杀霉的作用，基本上是与石灰硫黄合剂相同的，但在包装、运输和使用上，它比石灰硫黄合剂有一些独特的优点，例如因为它是粉剂，所以包装运输的問題較小，在使用时，石灰硫黄合剂如在当地配制，可能会产生一些技术上的問題，而多硫化鋇則可以直接加水調制使用。还能大大地节约硫黄的使用量。

由于以上这些情况，多硫化鋇可以说是最适于土法制造和遍地

开花的农药了。

第二节 多硫化钡的性状及技术条件

一、多硫化钡的性状 多硫化钡是粉碎的硫化钡熔体和磨制硫黄的机械混合药剂，其中硫化钡含量为40~45%，硫黄含量为20~25%。此外，在本剂中尚有30~35%的无效混合物（煤、硫酸钡、碳酸钡及二氧化硅等）。用两指轻捻本剂时，可能发现磨制硫黄的亮黄色细小颗粒。如此配制的多硫化钡粉剂浸入水中时，硫化钡与元素硫黄相互作用后即生成多硫化钡溶液，这种溶液为黄色至深桔红色，或在高浓度时呈樱桃红色，它可以与水以任何比例混合。它的成分主要是四硫化钡和五硫化钡，反应式如下：



如在配制时加热煮沸，反应的进行可以加快，大约在30~45分钟的时间内，化合作用即可完成。

在化学性质方面，多硫化钡和石灰硫黄合剂（即多硫化钙）相似；它在酸中可以分解出元素硫和气体硫化氢；在水溶液中与硫酸铁或硫酸铜生成不溶于水的硫化铜或硫化铁；与脂肪酸的钡盐或钡盐（如肥皂）溶液相遇，多硫化钡可与它们生成不溶于水的钡皂。

多硫化钡的杀菌、杀螨作用是由于把它的水溶液喷布到植物上去以后，在液体蒸发的过程中发生变化；空气中的氧和碳酸气把多硫化钡转变成细小的元素硫、气体硫化氢、碳酸钡和硫代硫酸钡。元素硫和硫化氢在此时就开始了杀菌杀虫作用，硫化氢对任何生物都是极毒的，而细小的元素硫在空气中会不断的散发硫的蒸气和硫化氢，硫的蒸气和硫化氢都可以使病菌和螨类中毒。上述这种分解反应，在水溶液中也不断的进行，尤其是在稀的多硫化钡溶液中进

行得最快。因此，配好的多硫化鋇溶液不宜放得太久，最好是在配好后立即使用，以免降低使用效果。

多硫化鋇在使用时是十分安全的，但是对于这种药剂所分解出来的硫化氢气体，应当给以足够的注意，在工作场所空气内的硫化氢含量不应大于0.01毫克/公升。多硫化鋇的粉尘能够刺激鼻、喉、眼的粘膜。工作人员与多硫化鋇粉体接触过久时，可能对皮肤有些腐蚀作用。

二、多硫化鋇的技术条件 根据苏联生产“索利巴尔”的先进经验，商品多硫化鋇应符合如下的条件：

含量百分比(%)

硫化鋇在标准溶液中 7.0~8.5

元素硫在工业产品中 22.5~23.5

元素硫(在制剂中)或多硫化

物的硫(在多硫化鋇溶

液中)与硫化物中硫之

比，不少于

3:1

粉粒细度，不超过150筛目者

不多于

5

粉粒细度，不超过100筛目者

无

一般无机硫制剂中硫的含量与药效有极密切的关系，多硫化鋇亦不例外，在配制商品多硫化鋇时，硫化鋇与元素硫的含量，必须很好掌握起来，使制品能符合应有的规格。如重晶石粉中硫酸鋇含量过低时，则硫化鋇熔体中生成的硫化鋇量亦低，调制多硫化鋇的硫黄粉用量也需按比例减少，这样制出的多硫化鋇成品，就会达不到上述技术条件，它的药效也就减低。为了配制符合规格的硫鋇粉，硫化鋇熔体中BaS的含量不应少于60%，否则，各生产厂对商品多硫化鋇需要另定规格，同时这种商品到田间使用时稀释倍数要降低，这样才能保证药效。商品多硫化鋇的细度亦极重要，因为它是硫化鋇熔体和硫黄粉的机械混合物，当稀释使用时，它们才在水中起生成多硫化鋇的反应，如粉粒太粗，这种反应就不容易完全。

第三节 多硫化鋇的制造方法

在这一节我們分为原料、硫化鋇的烧制、多硫化鋇的配制、多硫化鋇的車間生产、多硫化鋇的包装貯藏及多硫化鋇的建厂資料等六个部分分別叙述：

一、原料

1. 硫酸鋇 天然的硫酸鋇矿石叫做重晶石，化学式为 BaSO_4 ，通常这种矿石可以分成如下四类：

- ① 普通重晶石：板状、柱状的晶体，或粒状、土状、块状的石块。
- ② 卵臭重晶石：內含有碳質等，摩擦时发出敗卵臭味。
- ③ 貝状重晶石：与硬石膏之形状相似。
- ④ 石灰重晶石：色白，含 6.6% 的石灰及二氧化硅、氧化鋁等杂质。

制造硫化鋇用的重晶石，根据我国上海京华化工厂的要求是：硫酸鋇含量不应小于 94%，二氧化硅含量不应大于 3%；因二氧化硅含量过高，在还原煅烧时生成的玻璃状物質，会将硫酸鋇凝結在內，因而使得还原作用不完全。至于其他杂质如氧化鉄的存在，在煅烧时它要因还原而損耗掉一部分碳，也可使收率降低。氧化鋁及微量的碳酸鈣存在时，对硫化鋇的收率影响不大。根据苏联資料，重晶石的級別可分为：

	級 別			
	最优	一級	二級	三級
硫酸鋇%，不低于	95	90	85	80
杂质（二氧化硅及氧化鉄等）%，不大于	2	4	7	未定
可溶于水的盐类%，不大于	0.3	1	1	1
湿度%				
在重晶石精矿中不大于	3	5	5	10
在碎粒精矿中不大于	1	1	2	未定

在矿石选择时，以采用苏联最优級或一級規格为宜。如采用硫酸鋇

含量較低的重晶石为原料，燒制成的硫化鋇熔体中硫化鋇含量往往过低，配制为多硫化鋇时，即难于达到前述規格了。

此外，对矿石的細度也有一定的要求，生产时以 100 篩目的細度最好（苏联制硫化鋇时重晶石粉的細度要求为 0.2~0.3 毫米），矿石过細，在爐内煅燒时粉粒易被烟筒的吸力帶走，造成浪費，太粗則不能与煤很好的起还原作用，降低收率。

2. 反应煤 反应煤在硫化鋇的制造时是作为还原剂使用的。因此不能含有过多的有机物，而应选用最好的无烟煤如阳泉煤。这类煤色黑、有光泽，燃烧时无烟或极少有烟。还原用煤必須滿足下列的要求，即含有尽可能多量的碳（无烟煤碳含量要在 90~94% 以上）与最小量的揮发性化合物（要在 10% 以下）、最少量的灰分及水分，而且灰分应该具有高熔点（高于 1200°C），因为低熔点的灰分，將妨碍重晶石的还原。

还原重晶石粉用的反应煤，細度应在 40 篩目左右（苏联对細度的要求为 2~3 毫米）。过粗还原不良，过細燃烧太快，两者都会使硫化鋇的收率降低。

3. 硫黃 硫黃是与硫化鋇化合生成多硫化鋇的原料，元素硫含量可采用 98% 以上的，否則配制时要按比例增加用量。細度至少要通过 100 号篩目。

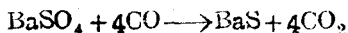
4. 燃料用煤 选取高热質的烟煤作燃料煤。

二、硫化鋇的燒制

硫化鋇是由重晶石与煤在 1100~1200°C 时进行如下的反应制得：



硫酸鋇 碳（煤） 硫化鋇 一氧化碳



硫酸鋇 一氧化碳 硫化鋇 二氧化碳

但实际还原反应在 900°C 时即已开始。正式生产时，反应溫度

有时亦不限定在 1200°C 以内，在使用双层反射爐烧制时，一般是在 $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ 进行反应，八小时（每班）可烧二爐，而有經驗的生产能手，可以把溫度升高至 $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，每班烧至三爐。根据苏联使用人工火焰爐的規定是每爐烧 $3\sim 3\frac{1}{2}$ 小时。而斯达哈諾夫工作者在 $2\sim 2\frac{1}{2}$ 小时內可以結束融烧操作。烧制时硫酸鋇与煤配料的理論比为 $1:0.205$ ，而实际生产时比例可自 $1:0.25$ 至 $1:0.33$ ，配合比例要看原料質量及操作条件而定。

烧制成功的硫化鋇称为硫化鋇熔体，一般报导为灰色至黑褐色物質，在試驗室中以高溫爐烧制时亦呈此色，而据上海京华化工厂的經驗，烧制之成品以淡咖啡色最好，如熔体呈灰白色时，是反应不完全的表現。

硫化鋇可以溶于水中，在水中的溶解度約为 18% ，同时按下式水解：



因此其水溶液为碱性。当把硫化鋇露置空气中时，可吸收二氧化碳及水气生成碳酸鋇、硫化氢等。此反应在湿空气中进行得很快。因此，硫化鋇的包裝儲藏是一个重要問題。

三、多硫化鋇的配制

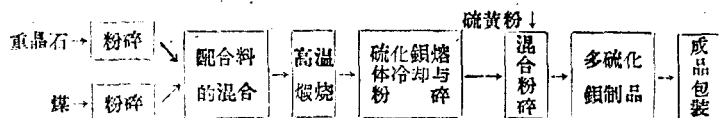
多硫化鋇可以由两种方法制备：

1. 湿法制取 把硫化鋇在水中煮沸，傾濾加入硫黃后可以生成多硫化鋇。根据試驗室配制結果，25克硫化鋇溶于300毫升水中，加入硫黃粉10克，約10分鐘，即可制得深櫻桃紅色的多硫化鋇溶液，比重为 1.137 (30°C 时)。

2. 工业制备 制备工业的多硫化鋇可按苏联的方法进行。

苏联多硫化鋇商品名为“索利巴尔”，是用干法机械混合配制的。其法将硫化鋇熔体（ 75% ）和硫黃粉（ 25% ）經過粉碎，混合均匀，并使細度能全部通过100篩目制得。这一方法的设备及生产路綫都很簡單，本書中多硫化鋇的事間生产一項，就是按照这一方

法写成的，下面为其流程图：



四、多硫化鋇的车间生产

1. 硫化鋇的生产 硫化鋇可利用旋轉爐进行生产，也可用反射爐进行生产，甚至可以用坩埚盛好原料放在焙烧爐內融烧。一般有条件的工厂以利用反射爐生产为宜。现将使用反射爐进行生产的原料、设备及生产操作分述如下：

(1) 重晶石：生产硫化鋇熔体所采用的重晶石，硫酸鋇含量最好在94%以上，二氧化硅不得超过3%，其他杂质越少越好。重晶石块先經粗碎，然后入雷蒙粉碎机內粉碎至細度为100篩目，粉碎过程中矿石的损失率約2%，其他粉碎机械如万能粉碎机、錘磨机等，亦能采用。矿石經粉碎后，重晶石粉中含水量不宜太高，否则在还原时容易結成顆粒或块状，并損失一部分热能，使还原作用不完全，因而降低了轉化率。

(2) 煤：还原用煤要求上好的无烟煤，其中碳含量在90%以上。烟煤因含有有机物多，还原力差，故不采用。无烟煤細度要求粉碎至40篩目左右。煤粉中含水量同样不能太高，理由与重晶石粉相同。煤在粉碎时，可以采用每分鐘2000轉的万能粉碎机，球磨机亦能适用。研磨前煤要經過篩选，以去掉混杂的金属物品（如鉄釘、鉄片等），免得损坏机器。

(3) 反射爐：反射爐又叫还原爐，构造有单层的，也有多层的，反射爐內部与火接触的地方要用耐火砖砌成，火砖外层用絕热材料（如石棉粉、石灰粉、煤渣等）隔热，再用普通砖砌好。在爐子的四周应用三角鉄扎紧，以免爐子受高热时膨胀破裂。二层式反射爐簡图見11頁。

(4) 生产操作：使用双层式反射爐生产时，爐子下层的理

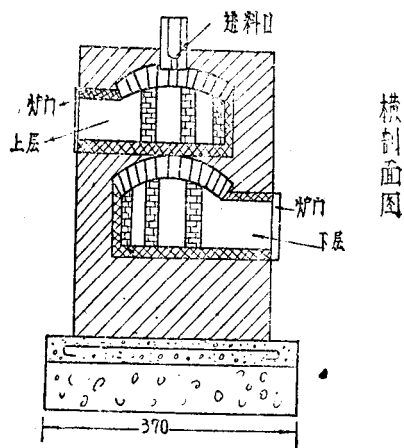
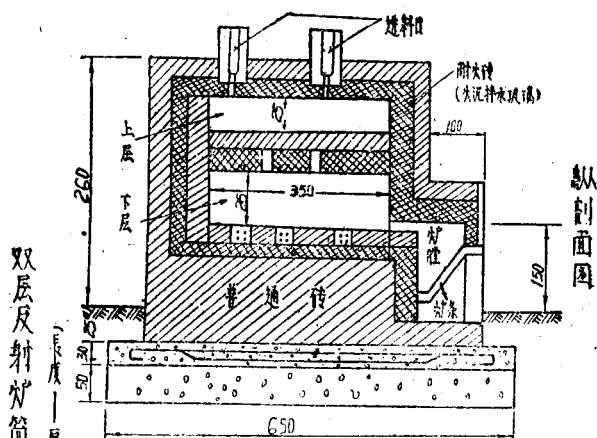
論溫度為 1200°C ，但實際生產時幅度為 $1000\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ，燒火的主要關鍵在於均勻控制火力，否則容易過火或反應不完全，每爐每班人數約為4~5人（人數應看勞動強度及氣溫而定）。操作時將重晶石粉與煤按3:1或4:1（要看重晶石粉及煤的質量而定）配料，先將重晶石粉倒於地上，再將磨好的煤粉加在重晶石粉上，人工拌合（有條件時可用機器拌合），拌合均勻後通過吊車輸送至反射爐上的進料口內。當將所需量完全送到上層（預熱層）後，應即刻封閉進料口，用人工將粉扒平。預熱層上放料主要是預熱性質，但也可能有20~30%的硫酸鋁被還原。通常生產是四個小時上料一次，翻扒二次；然後將料由洞口扒入下層（反應層），用人工將粉扒平。再在上層重複進料。原料在下層正式起還原作用。每爐煅燒4小時，約隔30~45分鐘翻扒一次，爐火溫度反應層一般在 $1300\sim 1350^{\circ}\text{C}$ ，預熱層為 $800\sim 900^{\circ}\text{C}$ 。爐溫的高低與還原所需時間有很密切的關係，溫度高的時候時間短，反之則長；但最低不得低於 950°C ，也不宜太高，太高時還原過頭，影響質量。火力大小，要看還原作用是否正常而定。在出料前必須用煤鏟取小樣，察看其顏色，如系灰白色，則表示燒制未透或不好。此外出料前應進行爐前檢驗（見後），如溶液濃度已達到波美13度以上時，即應該掏爐出料。

一般雙層反射爐每爐用料重量以重晶石計算時，上下兩層各為700公斤。每班（八小時）通常掏兩爐至三爐（掏三爐時工人人數可增至每班五人，翻動次數增為半小時一次，火力亦應提高至 $1300\sim 1400^{\circ}\text{C}$ ）。每班三爐時掏爐分做兩次進行，第一次為料在反應層中煅燒一個半小時後，將上層約7公分厚的硫化鋁熔體掏出；第二次為兩個半小時再將其餘的硫化鋁熔體掏出。

反射爐燃煤加溫。加煤時可以用人工，不必用鼓風機

如果生產上需要，並在煅燒上積有經驗時，兩班掏爐次數還可增加。

（5） 硫化鋁熔體燒制時注意事項，



双层反射炉简图
(长度——厘米)

① 原料要按規格粉碎。

② 重晶石粉中二氧化硅不能多于3%，否則需加用适量的碳酸鈣，以减少二氧化硅与硫酸鋇的作用。

③ 还原好的硫化鋇不要在空气中露置時間过久，以免与二氧化碳、水气等生成氢氧化鋇，硫酸鋇，硫代硫酸鋇等。

④ 煨烧时料应經常翻动，通常每30~45分鐘翻动一次，以促使其均匀接触，反应完全。

⑤ 硫化鋇粉末或水溶液是脫毛剂，能侵蝕皮肤、毛发等，所以操作时要特別注意防护。

(6) 硫化鋇生产过程中的檢驗方法：

① 爐溫的測定：爐溫可用光絲高溫計來測定。測量時用左手執觀察器，用右手調節目鏡，使光絲明晰，再對准欲測量的物體，調節物鏡使其影象明晰。然後轉動光絲調節盤，則光絲之光度漸漸加強，至光絲在物體之影象內恰好消失為止，此時指示器上的讀數，即為該物體之溫度。讀畢應立即將調節盤轉回零點，以免消耗電池。

② 硫化鋇熔體的爐前檢驗：將硫化鋇熔體分別從幾個爐口耙至鐵桶中，然後從每桶中取出一份檢驗樣品，混合均勻後，又從中稱取樣品一斤放於六倍重量的開水中（開水溫度應在90°以上）。用棒加以攪拌，並搗碎塊狀物，三分鐘後，停止攪拌，使其澄清數分鐘，取出水溶液，放在量筒內在70°C時用波美表測定，記錄其波美度數，如已達波美13度以上時即為合格。

③ 取样观察：在估計反应完成時，可取出小樣觀察，樣品如為咖啡色（棕紅色）最好，倘顏色為棕色帶白則說明沒有燒透，呈黑棕色硬塊時為過火現象。此外有經驗的工人還可以從硫化鋇在爐中物理性狀的變化來判斷是否已完完成硫酸鋇的还原反应。

2. 多硫化鋇的生产 按照蘇聯配方，多硫化鋇（商品“索利巴爾”）是磨細的硫化鋇熔體和磨制硫黃的機械混合毒劑，其中純

硫化鋇含量为40~45%，硫黄20~25%，其他无毒混合物（如煤、硫酸鋇、二氧化硅等）30~35%。

加工多硫化鋇时应先将硫黄及硫化鋇熔体分别用粉碎机粉碎至全部通过100筛目，然后用混合机混合半小时即可；如果能用球磨机混合十五分钟至半小时，则更为理想。或者先将硫黄粗碎，然后与硫化鋇熔体在球磨机内研磨至上述细度。

硫黄系危险品，极易着火燃烧，故于粉碎时应考虑选用合适的粉碎设备，并注意安全。

检查制品是否已混合均匀时，可取少量样品放于玻璃片上，用一小硬纸片轻轻刮平，看有无黄色条纹；如无黄色条纹出现，即证明已混合均匀。

由于硫化鋇容易分解，加工完毕的多硫化鋇制品必须密封包装，包装用品应采用防潮油纸袋或密封器具。一般讲来，多硫化鋇最好就地加工，就地使用，不宜储藏存放过久。

五、多硫化鋇的包装与贮藏

硫化鋇与空气接触后，可吸收空气中的水分和二氧化碳生成碳酸鋇、硫化氢等。商品多硫化鋇是工业硫化鋇与硫黄粉的机械混合物，因此多硫化鋇在贮藏过程中如包装不佳，就会发生变质失效。根据浙江省京华化工厂的經驗，如硫化鋇在空气中露置十天，浸出液浓度可由波美15°降至5°或更少。在1959年多硫化鋇的生产过程中，各地对变质失效的意见不一，为澄清此一问题并找出变质失效的关键因素，江苏省重工业厅化学工业研究所进行了在不同湿度下的贮藏试验，试验结果见（14页）表。

根据下表（14页）结果可以看出，硫化鋇或多硫化鋇的变质主要是由于湿度引起的；当样品露置在饱和湿度下，有效成分即迅速下降，但在一般湿度下，变化甚小。然而为了避免贮藏及运输期间受到阴雨及海洋湿空气的影响，最好采用密封容器。在保证湿度不大的情况下，可以采用纸袋包装。水运过程中尤应加小心。在相对湿

在不同湿度下工业硫化钡与商品多硫化钡的贮藏试验

样品在不同条 件下放置时间	工业硫化钡中 BaS 含量变化				商品多硫化钡中 BaS 含量变化			
	露置	相对湿度 20%	相对湿度 40%	相对湿度 60%	露置	相对湿度 20%	相对湿度 40%	相对湿度 60%
开始贮藏	65.57%	64.08%	64.99%	65.41%	63.11%	47.44%	46.53%	46.63%
贮藏后第 1 日	65.56%							44.07%
贮藏后第 3 日	64.07%	63.50%	64.51%	64.40%	59.39%	47.40%	46.92%	47.02%
贮藏后第 4 日						46.86%		35.04%
贮藏后第 5 日	64.65%					47.04%		
贮藏后第 6 日	63.18%							
贮藏后第 7 日						45.53%		
贮藏后第 12 日		64.11%	64.54%	64.40%	54.70%	47.41%	47.29%	47.07%
贮藏后第 20 日	62.15%							22.12%
贮藏后第 21 日						46.49%		
贮藏后第 37 日		61.30%	61.94%	61.00%	44.52%	43.12%	43.22%	42.62%
								0.72%

注：1. 露置系指露放于室内大气中，露置期间无雨平均湿度60%左右。

2. 湿度控制方法按国家标准塑料制品硅胶测定方法控制。

3. 分析方法采用碘滴定法。

4. 部分结果误差系由分析用溴液放置较久未重新标定引起。

度为60左右时，露置时间不宜超过一个月，阴雨天露置时间不能超过一天以上。根据另一试验认为在密封情况下多硫化钡可以贮藏三个月以上，而不致产生重大变化。如果贮藏时间过久，在使用前应按其标准溶液的波美度数检出 BaS 含量后，再行折合使用（见多硫化钡的应用一节）。

六、多硫化钡的建厂资料

1. 硫化钡车间 一个日产3.6吨至5.4吨的（每班掏二爐为3.6吨，三爐为5.4吨），工业硫化钡厂设计情况如下：

(1) 设备：双层式反射爐上层（预热层）面积为 5.18×1.98 平方米，下层（反应层）面积为 5.18×1.68 平方米，需用器材如下：

各种耐火砖	8450块
紅砖	8000~11000块
火泥	4~6吨
6°工字鉄	30.5米
3°角鉄	30.5米
6分洋元	16.8米
出料門	8只
石灰	2吨
爐条	8根（每根約3公斤）
泥工	300工

以上各项共費用約为11,000~12,000元。

(2) 厂房：厂房可根据精簡原則按爐体大小建造，例如上海京华化工厂硫化钡车间厂房高度8米，长寬各为10米，还原爐距屋頂4米，屋頂为石棉瓦，冬季可于四周围以竹篱笆，造价每平方米約为15~20元。

(3) 工具、机械

① 工具：

火鈎 2~3枝（长约3米）