

硫脲的生产

华东师范大学化学系

硫脲生产组编著

上海科学技术出版社

內 容 提 要

硫脲是一种很重要的化工原料，它是制造消治龙的重要原料，还可以用来制造肥皂片，在染料、塑料工业上也有很大用处。

本书着重阐述了硫脲的生产、性质、用途及纯度分析，还简单的说明了关于生产硫脲所需原料的性质、制备、用途及其含量的分析。

本书可供硫脲生产人员及一般化工人员参考。为了易于推广生产，书末还附有中国染料三厂的土法硫脲生产方法。

硫 脲 的 生 产

华东师范大学化学系

硫脲生产组编著

*

上海科学技术出版社出版

(上海南京西路2004号)

上海市书刊出版业营业许可证出093号

上海劳动印制厂印刷 新华书店上海发行所总经销

*

开本 787×1092 1/32 印张 1 字数 22,000

1953年4月第1版 1953年4月第1版第1次印刷

印数 1—7,000

统一书号: 15119·1239

定价: (九) 0.11 元

前 言

硫脲是一种重要的工业原料，它的用途很广。特别是在制药方面，它是消治龙 (S. T.) 的重要原料；在照相材料上可作为显影剂和调色剂；目前又用它来大量制造肥猪片，供应农村需要；硫脲还广泛的应用在染料和塑料工业上。随着科学与生产的发展，硫脲的应用将更为广泛。

以前我国硫脲生产很少，较具规模的生产则为数更少，主要依靠国外进口。至于对这方面的研究，更只有很少人做过。虽然最近期内硫脲生产已有了很大的发展，但仍显得供不应求，不能满足工业部门的需要。

基于这些情况，我系同学在党的领导下，在破除迷信、解放思想的基础上结合开展勤工俭学活动，决心自制硫脲，初步获得了一些成绩，并进而投入了大量生产。为使硫脲生产在我国遍地开花，满足国家需要，我们在党总支的直接领导下，依靠集体智慧，把我们从实际生产中摸索到的一些基本知识，经过整理与补充，汇编成这本小册子。但由于时间匆促，水平有限，实际经验欠缺，定有很多不当之处，希望同志们提出宝贵意见。

在这本书的编写与实际生产过程中，得到了我系物化教研組潘道璽等老师的指导与帮助，我们谨在此致深切的谢意。

华东师范大学化学系硫脲生产组

1958 年 9 月

目 录

前 言

第一章 生产硫脲的原料

§1. 氮氧化钙的制法、性质和用途	1
§2. 氮氧化钙纯度的分析	3
§3. 硫氢化钙的制法、性质和用途	5
§4. 硫氢化钙纯度的分析	6

第二章 硫脲的生产

§1. 反应设备	7
§2. 反应条件	10
§3. 生产过程	11

第三章 硫脲的性质, 用途及纯度的分析。

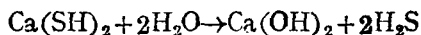
§1. 硫脲的性质	18
§2. 硫脲纯度的分析	20
§3. 生产人员的劳动保护	22

参考文献	23
------	----

附: 土法制造硫脲	中国染料三厂 24
-----------	-----------

第一章 生产硫脲的原料

硫脲的生成是基于硫化氢(H_2S)与氰胺(NH_2CN)的相互作用。但是,实际上我们不是采用这两种原料直接进行反应的。我们生产硫脲是用氨基氰化钙(CaCN_2)及硫氢化钙($\text{Ca}(\text{SH})_2$)为原料。在反应过程中,氨基氰化钙和硫氢化钙均被水解而分别生成我们所需要的硫化氢和氰胺,从而生成硫脲。其反应式可表示如下:



在未讨论硫脲的制造之前,我们有必要先把这两种原料的大概情况简单地介绍一下。

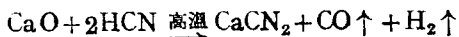
§1. 氨基氰化钙的制法、性质和用途

(1) 制法

氨基氰化钙的制法有好几种:最初是由加热异氰酸钙制得。



以后,纯氨基氰化钙可由氧化钙与双氰胺($\text{NH}_2\text{CNHNHCN}$),在氮气流中相互作用制得,也可以由氧化钙与氰化氢相互作用得到,即是用氯化钙(CaCl_2)干燥过的氰化氢在 500°C 以上的温度下通过氯化钙层,便能产生氨基氰化钙。温度以 800°C 为最适宜,这时能制得含量达99.8%的产品。



但是,目前工业生产中不是用以上方法的,而是使碳化鈣(CaC_2)氮化来制取的。其反应式是:



此反应的溫度以在 $1,000 \sim 1,100^\circ\text{C}$ 为最适宜。如果再加入一些氯化物(主要是氯化鈣)或螢石(CaF_2),則可使反应溫度分別降至 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 或 900°C 。但化学純的碳化鈣是不利于进行氮化的,因为溫度太高会使碳化鈣熔融,使氮化难于进行。

至于加入氯化鈣或螢石时也应当注意:加入的氯化鈣或螢石应当尽可能純淨,若用螢石,其氟化鈣的含量应在 90% 以上,并且要預先进行干燥,以免其中水分使硫化鈣分解。

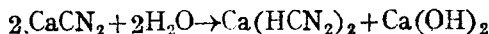
(2) 性質

(一) 物理性質:

氰化鈣分子式是 CaCN_2 , 分子量为 80.106, 比重为 1.083, 化学純的氰化鈣为无色結晶,不溶于酒精,而易溶于水(25°C 时 100 毫升水中可溶 2.5 克), 熔点是 $1,300^\circ\text{C}$, 在一个大气压下, 其昇华溫度是 $1,090^\circ\text{C}$, 它在 $1,100^\circ\text{C}$ 时仍很稳定。工业用的氰化鈣因为含有許多杂质(主要是碳,氯化鈣),故呈灰黑色。

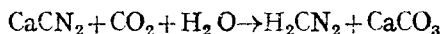
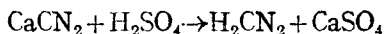
(二) 化学性質:

氰化鈣在室溫下溶于水,并生成氰化鈣的酸性盐及氫氧化鈣

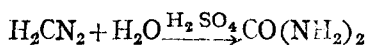


在长期靜止条件下,酸性盐即分解而生成尿素及少量双氰胺(H_2CN_2)₂、三聚氰胺(H_2CN_2)₃、氨基二氰酸($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{O}$)

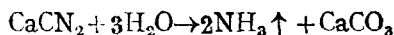
及氨(NH₃)。在与酸作用时,生成具有弱酸性的氰胺



若在其中加入少量的硫酸,则氰胺易水解成为尿素。



若借助于过热水蒸汽(110~115°C)的作用,可使之很快地放出氨(NH₃)



另外,氨氰化钙粉末有毒,对人体有害,不宜与有机体直接接触。

氨氰化钙也易由空气中吸收二氧化碳及水而改变成分,所以最好能藏在干燥仓库里。

(3) 用途

氨氰化钙除可用来制造硫脲外,它最有价值的用途是作为硷性氮肥(技术作物的肥料)。它能阻止土壤中酸性的增高,在一定时期,往土壤中施加氨氰化钙粉末能除灭杂草。另外,用它还可制氨、尿素、胍、药物等,还可以作铁及钢的硬化剂。

§2. 氨氰化钙纯度的分析

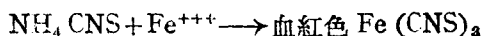
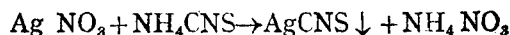
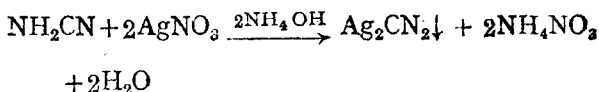
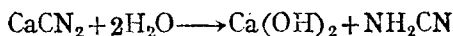
为了要在配料时了解用量的比例,故要先了解原料中氨氰化钙的含量,这就必须要进行纯度的分析。现在我们介绍一种氨氰化钙的分析方法:

(1) 分析步骤

称取样品 1.2~1.3 克放在 250 毫升的容量瓶中,加 100 毫升蒸馏水,在水浴上加热(在 50°C 以下),约半小时后,再加入蒸馏水,至刻度为止,再加 1 毫升蒸馏水,剧烈摇动后用于

滤紙过滤。用移液管吸出50毫升滤液移入烧杯中，再加氫氧化鉍(NH_4OH)，使之成硷性，然后再加含氮的硝酸銀(AgNO_3)溶液，直到不再有黄色沉淀(即氮氰化銀 Ag_2CN_2 沉淀)生成为止，放置2小时后过滤，用冷水洗滌，直到无銀离子为止。把氮氰化銀溶解在1N的硝酸(HNO_3)溶液里，加指示剂硫酸銨鉄 [$\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$] 一滴，溫热，用0.1N的硫氰化鉍溶液(NH_4CNS)滴定至呈微血紅色为止。

(2) 反应过程



(3) 計算

$$\text{CaCN}_2 \% = \frac{(N_{\text{NH}_4\text{CNS}} \cdot V_{\text{NH}_4\text{CNS}}) 80/2000}{\text{样品重量}} \times 100$$

其中 $N_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 表示所用 NH_4CNS 标准溶液的当量濃度， $V_{\text{NH}_4\text{CNS}}$ 表示所用 NH_4CNS 标准溶液的体积，80/2000 表示 CaCN_2 的毫克当量。

(4) 注意事項

(一) 在分析过程中勿加入含有 Cl^- 的物质，所用水也不能含 Cl^- ，以免形成氯化銀(AgCl)沉淀。

(二) 用于滤紙的原因是由于用了湿紙会引起濃度改变。

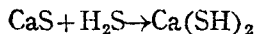
(三) 氮氰化銀遇光极易分解生成銀，所以必須在暗室或避免光綫照射的情况下进行。

§3. 硫氫化鈣的制法、性質和用途

(1) 制法

硫氫化鈣的制法一般可分为下面两种:

(一) 将硫化氫气体通入石灰乳中制得, 反应实际上是首先生成硫化鈣沉淀, 当过量的硫化氫气体通入时, 就能生成溶于水的硫氫化鈣:



此反应速度随着硫氫化鈣的濃度增加而減慢, 濃度在 10% 以下, 反应速度較快, 当超过 10% 以后, 反应速度就減慢了。在整个反应过程中, 必須进行攪拌, 以扩大反应物間的接触面, 加快反应速度, 并使得反应进行得完全。此反应应在密閉容器中进行, 以防有害气体硫化氫逸出, 且可避免硫氫化鈣被氧化。

(二) 用碳还原硫酸鈣, 先制得硫化鈣, 然后再加稀硫酸, 使之水解而制得硫氫化鈣。此法在缺乏硫化氫来源的地方可适用。我們所用的硫氫化鈣是利用硫化染料厂的廢气——硫化氫通入石灰乳中而制得 (用硫化鈣可直接制得硫脲的方法不在此介紹)。

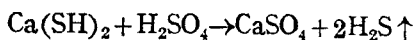
(2) 性質

六水硫氫化鈣 $[\text{Ca}(\text{HS})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 是无色棱柱晶体, 易溶于冷水和热水, 并能溶于醇中。特別在二氧化碳存在时, 无水硫氫化鈣易吸水而放出硫化氫。



若置空气中, 易被氧化而生成多硫化鈣, 顏色由淺黃色轉为桔黃色。

与硫酸反应时也放出硫化氢:



(3) 用途

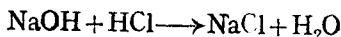
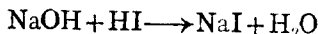
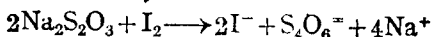
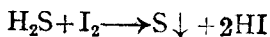
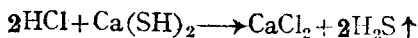
除制硫脲外其他用途尚未见到, 唯它经脱硫化氢后的产物——硫化钙可用来治疥癣及作脱毛剂。

§4. 硫氢化钙纯度的分析

(1) 分析步骤

用滴定管滴加 50 毫升 0.1N 的标准盐酸于 400 毫升烧杯中, 后将 50 毫升 0.1N 的标准碘溶液用移液管注入其中, 混和均匀之, 逐渐由滴定管滴入硫氢化钙溶液至呈淡黄棕色, 然后加 5~6 毫升淀粉指示剂, 这时溶液呈深兰紫色, 再用 0.1N 左右的硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液滴定至兰色刚消失为止, 硫代硫酸钠将多余的 I_2 还原为 I^- , 然后加入 3 滴酚酞指示剂, 最后以 0.1N 左右的标准氢氧化钠 (NaOH) 溶液滴定至呈现出在 30 秒内不消失的粉红色为止。

(2) 反应过程



(3) 计算

$$\text{Ca}(\text{SH})_2\% = \frac{2(V_{\text{NaOH}}N_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}N_{\text{HCl}}) \times 106/4000 \times 100}{\text{样品重}(D \times V)}$$

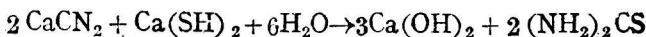
其中 V_{NaOH} 及 V_{HCl} 各表示所用 NaOH 及 HCl 标准溶液

的体积, N_{NaOH} 及 N_{HCl} 各表示所用 NaOH 及 HCl 标准溶液的毫克当量浓度。

第二章 硫脲的生产

§1. 反应设备

生产硫脲是以氰化钙 (CaCN_2) 和硫氢化钙 ($\text{Ca}(\text{SH})_2$) 为原料, 这二种物质在一起作用便制成了硫脲。



这一反应是在一木制反应器中进行, 反应器构造见图 1。

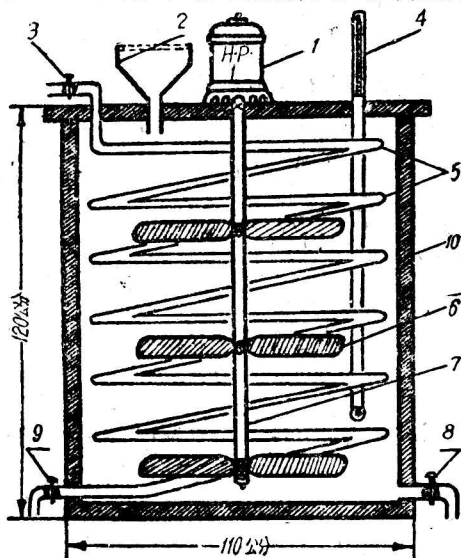


图 1. 反应器断面图

- 1-电动机 2-加料斗 3-开关(水蒸汽进口, 冷却水出口) 4-温度计
5-蛇形水汀管 6-旋桨式搅拌器 7-转轴 8-放料开关 9-开关(冷却水进口, 冷凝水出口) 10-木制反应器壁

用作反应器的木桶不宜太高，口径不宜太大，一般高与直径比以1:1为宜。若桶太高，则反应物上下搅拌就困难；若口径过大则桶壁附近搅拌不良，致使反应进行得不完全。

反应器应用木制品或陶瓷制品，尽量避免使用金属，特别忌用铜，因在反应器内反应的物质如硫氢化钙、氰化钙及氰氧化钙等均为硷性，同时在反应过程中有副产物氨生成



在硷性环境中，铜遇到氨极易生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ ，而使金属铜不断溶解。硫脲也能与铜或其他金属形成络合物（详细内容见本书硫脲性质一节）。这样不但机件容易损坏，而且影响了产品的质量。下面就反应器各主要部分的构造简单地介绍一下：

(1) 搅拌器：

搅拌器的主要作用是使加入的氰化钙均匀地与硫氢化钙溶液混合。其构造见图2。

图2只是旋桨搅拌器中的一对叶片，按反应器大小可安装三至四对。制造搅拌器旋桨片的木质必须坚固厚实，否则容易损坏。

搅拌器由牵引机，如马达等牵动而进行工作。牵引装置可分直接牵引和间接牵引两种：直接牵引就是用马达直接带动搅拌器进行工作；间接牵引就是通过传动装置用皮带带动搅拌器进行工作。直接牵引动力损耗少，但马达易损坏。为了防止氰化钙、硫氢化钙、水及其他腐蚀性气体如硫化氢、

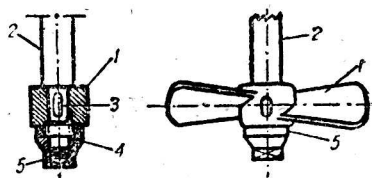


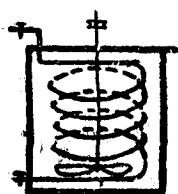
图2. 旋桨搅拌器

1-旋桨片 2-轴 3-壳 4-轴套 5-帽盖

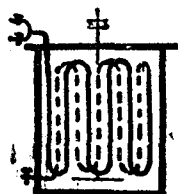
銅等对馬达的腐蝕，必須用油布套保护馬达。而間接牵引虽可同时进行数項工作，但动力損耗較大，設置較繁。

(2) 水汀管

水汀管是用来控制溫度的。它既可通入水蒸汽用作加热又可通入冷水用作冷却。水汀管的裝置有立式、蛇式两种，如



蛇管式



立式

图3. 水汀管

图3. 立式水汀管可用自来水管接成，象栅栏一样分布在反应桶的内壁。蛇式水汀管可用长金属管加工制成，圍繞于反应桶的

内壁。

在水蒸汽加热时，出口处应安装气液分离器，但我們沒有安装，而将通出来的余热蒸汽作加热洗涤水用。

这二种水汀管中，蛇式比立式效果好，但在无条件使用蛇式水汀管的地区可用立式水汀管代替。

(3) 溫度計

溫度計用来測量反应容器内反应物的溫度，这里所用的溫度計为工业用长頸溫度計。它頸长身細，极易折断，必須用套管加以保护。溫度計水銀球应与套管口平，若縮在套管内部則測得溫度不正确，若露于套管外的部分太长，則易損坏。



內是溫度計外面是保护外壳

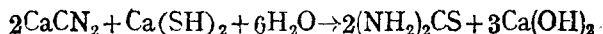
图4. 工业用溫度計

(4) 反应桶

用作反应桶的木桶必須坚固耐用,桶壁应涂一层防硷漆。

§2. 反应条件

所进行反应如下:



必須注意以下几点:

(1) 反应物硫氢化鈣的濃度

这是一个很重要的反应条件,据我們生产数月来的經驗,濃度以 10~11% 为最适宜,濃度过高或过低皆不当。

濃度高在一般反应中是一个有利的条件,但在本反应中却不是这样。因溶液濃度高时含水量就相对地减少了,而反应本身又要消耗水,而生成溶解度很小的氢氧化鈣,并且氨基氢化鈣的原料中又含有大量不溶于水的碳和石灰,所以硫氢化鈣濃度过高的結果,将使反应桶內的原料变得很稠,甚至結块,給操作增加不少困难,攪拌器便无法进行工作,使以后加入的氰化鈣不能均匀地混和在反应物內。总之濃度过高对反应不但无利,反而因攪拌不良而影响了产率。濃度过低,則单位体积中所含 SH^- 减少,也就是由氰化鈣水解而产生的氰胺和 HS^- 离子的接触机会减少,这样就使反应不完全,以致使产率降低。所以反应必須在一定濃度下进行。这是取得高产率的主要条件之一。

(2) 反应温度

本反应是一放热反应,反应过程中有很多热量放出,甚至使反应物沸騰起来。这种情况对反应是极端不利的,因为在高温度下, $\text{Ca}(\text{HS})_2$ 和 CaCN_2 分解时会发生許多副反应,如

$\text{Ca}(\text{HS})_2$ 迅速放出 H_2S 并有 S 沉淀, CaCN_2 则与水作用而迅速放出 NH_3 。所以必須控制好溫度, 使反应在一定溫度的条件下进行。

我們从小量試驗中得知, 反应溫度以 60°C 左右为最恰当。此时产率可达 80% 左右, 大量生产也在这一溫度产率最高。

在大量生产中, 即使在室溫下也能反应。在二小时左右的時間内反应桶內的溫度仍能正常地升至 60°C , 但是为了使反应在較長時間内处于最适当溫度下进行, 所以开始反应溫度以 40°C 較為妥当。

在反应过程中假如不使用冷凝裝置, 使反应物在一定時間內溫度均匀地上升是比較困难的, 因反应所放出的热量使溫度的上升远远超过 60°C 。因此要采用冷凝裝置, 使反应绝大部分時間在 $55\sim 65^\circ\text{C}$ 的溫度条件下进行。

(3) 攪拌

攪拌的作用是使整个反应物混和均匀, 使反应物之間便有充分接触的机会, 反应便能完全。此外, 制造硫脲的原料之一——氰化鈣为一輕而易揚的粉末, 加料时极易积聚在硫氢化鈣溶液的液面, 若攪拌不良則积聚可能性更大, 甚至会結成厚块, 并且也极易发生放氨反应。在我們的生产过程中, 曾发生过这种情况, 此时如果打开反应器盖, 就有一股濃氨气流猛烈冲出。所以在整个生产过程中, 必須有良好的攪拌, 使反应器中反应物无結块的可能。

§3. 生 产 过 程

(1) 配料

前面我們已經談到, 硫氢化鈣的濃度以 10~11% 为最妥

当，但是採購来的原料中硫氢化鈣的含量并非恰恰在这一范围内，所以必須把採購来的硫氢化鈣原料配制成 10~11% 的濃度后，才能参与反应。

假設所測得的硫氢化鈣原料的濃度为 D ，称取濃度 D 的硫氢化鈣原料 M 斤，将其稀釋成 10%，此时总量应为 G 斤

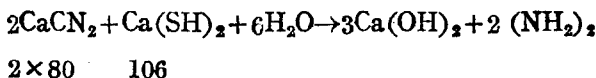
$$G \cdot 0.1 = M \cdot D$$

$$\therefore G_1 = 10MD$$

配料时在 M 斤濃度为 D 的硫氢化鈣溶液中加入 g 斤水后即得 10% 硫氢化鈣溶液。

$$g = G_1 - M = 10MD - M = M(10D - 1)$$

配好了 10% 硫氢化鈣溶液后，便称取一定量的氨基化鈣原料。氨基化鈣的用量是根据方程式来配取的。



用 106 斤 $\text{Ca}(\text{SH})_2$ 时应称取 CaCN_2 160 斤。但現有 10% 硫氢化鈣溶液 G 斤，应称取含量为 d 的氨基化鈣 G_2 斤

$$0.1 \cdot G_1 : G_2 d = 106 : 160$$

$$G_2 d = 16G_1 / 106 = 0.151G_1$$

$$\therefore G_2 = 0.151G_1 / d$$

(2) 反应

(一) 操作过程:

在反应器內倒入一定量的(視反应桶的大小而定)已知濃度的硫氢化鈣溶液，按配料計算加入一定量的稀釋水(用第三、四次洗滌而得的滤液)，配成 10% 的硫氢化鈣溶液。把反应器盖子盖上，装好加料斗，同时开动攪拌器和开启水汀。当溫度从室溫上升至 40°C 时，关闭水汀，停止加热，接着就开始

加料。在一小时半內將氫氰化鈣逐漸加入到反應器內，使溫度均勻地從 40°C 上升到 60°C 。在加料過程中由於放出大量的熱，必須以調節冷凝水及加料速度來控制溫度上升。加料完畢，溫度升至 60°C 後，使溫度保持在 $60\sim 65^{\circ}\text{C}$ 之間一個半小時，使反應物繼續反應完全。待反應結束後，便把溫度較快地從 65°C 提升到 70°C ，然後開始出料。

(二) 注意事項：

① 向反應器內加入硫氫化鈣溶液前，應先作如下檢查：

(a) 反應器內是否有易損壞攪拌器或溫度計的東西，如木棒、木條、鐵條等等。如有，應立即取出。

(b) 水汀管周圍是否有沉積的料漿。若有，應設法刮掉，以防加熱和冷卻時效果不良。

(c) 溫度計是否安裝牢固。

(d) 攪拌器葉片有否損壞。

② 水汀應逐漸開大，不應一下子開得很大，這樣可使溫度變化均勻，不至於因開水汀太猛而影響反應，因在蛇形水汀管的附近最易發生氰胺的聚合。在加料與繼續反應時特別應防止溫度發生較大的變化。

③ 預熱硫氫化鈣溶液時就應作好加料的准备工作：

(a) 稱取氫氰化鈣。

(b) 作好冷凝水管的準備。

(c) 生產人員安全用品必須準備好。

準備就緒，只要加熱到 40°C 便可開始加料。

④ 加料時，生產者應時刻注意溫度的變化，以防溫度變化不當而影響了整個生產。

加料過程中可能發生下列三種情況：