

编号：0176

内部

科学技术成果报告

新农药杀虫双中试总结

科学技术文献出版社

科学技术成果报告

新农药杀虫双中试总结

(内部发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 中国科学技术情报研究所印刷厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

开本: 787×1092¹/₁₆。 印张: 4 字数: 99.2千字

1980年11月北京第一版第一次印刷

印数: 1—2,250册

科技新书目: 177—29

统一书号: 14176·61 定价: 0.60元



目 录

前言.....	(1)
一、工艺技术研究.....	(1)
二、三废处理.....	(19)
三、杀虫双原料、中间体、成品及三废的分析方法.....	(23)
四、杀虫双毒性试验.....	(34)
五、杀虫双药效试验.....	(40)
参考资料.....	(48)
附：贵州省化工研究所《杀虫双小试总结报告》.....	(50)

新农药杀虫双中试总结

江苏省溧阳县化工厂

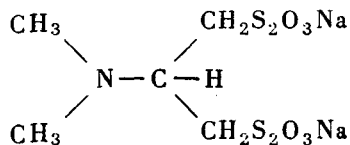
前 言

新农药杀虫双是七十年代我国自己开发的一个农药新品种，它具有优良的杀虫活性。杀虫双、杀虫单与杀虫剂巴丹 (padan) 即杀螟丹和 SAN-155I (杀螟环) 等同为沙蚕毒素的衍生物。1934年，日本新田从环行动物沙蚕体内分离出了一种叫沙蚕毒素的物质。1941年首先报道药理作用。1962年桥本等确定了沙蚕素的化学结构。随后有很多沙蚕素的衍生物相继被合成出来，如巴丹、杀虫双等就是其中的两种。日本学者 Kazuo Konishi 等人在研究沙蚕素及其同系物的合成中，曾对杀虫双和杀虫单作过对害虫的室内活性测定，但未见有工业化生产和作为商品农药使用的报道。贵州省化工研究所在研制巴丹的基础上，对杀虫双及杀虫单进行了研究，完成了小试报告。我厂则在贵州省化工研究所小试的基础上，采用中、小试结合的办法，创造了以工业盐酸代替气体氯化氢，以水代溶剂的新工艺，并提出了碱性蒸馏、直接处理含胺废水的新方法，从而进一步简化了工艺流程，减少了原材料消耗，改善了工人劳动条件，使工艺得到了完善。1977年10月，由江苏省科委组织进行了杀虫双中试技术鉴定。目前，该农药的毒性测定工作已全部完成。测定结果表明：该农药的急性毒性中等，低鱼毒，低残毒，无致畸、致癌毒性，对皮肤和粘膜无刺激作用。由于该农药具有优良的杀虫活性，并具有生产工艺简单、产品质量稳定、三废少且易治理，投资少，见效快等优点，因而生产发展较快。目前，我厂一个年产 300 吨纯药的杀虫双车间已投入正常生产，全国也已有十多个省、市的农药厂已建成生产车间，或正在筹建中。

一、工艺技术研究

(一) 杀虫双的理化性质

杀虫双为沙蚕素的同系物，化学名称为2-N,N-二甲胺基-1,3-双硫代硫酸钠基丙烷，简称双钠盐。分子式为 $C_5H_{11}NO_6S_4Na_2$ ，分子量为355.4。结构式为



在常温下，杀虫双重结晶品为白色颗粒状物(含结晶水)，有吸湿性，易溶于水，能溶于95%的热乙醇，不溶或难溶于丙酮、乙醚、苯、乙酸乙酯等有机溶剂。工业品25%的水剂呈茶褐色，稍有奇异臭味。杀虫双水溶液与硫化钠作用，在空气的氧化下可转变成沙蚕毒。在常温下稳定。原药和水溶液应加以密封，存放在冷暗处。

(二) 工艺路线、主要设备和原料规格

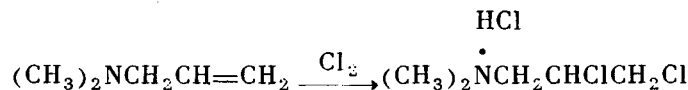
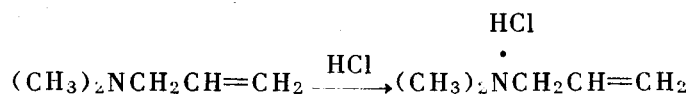
1. 工艺路线

采用氯丙烯法。各步反应如下：

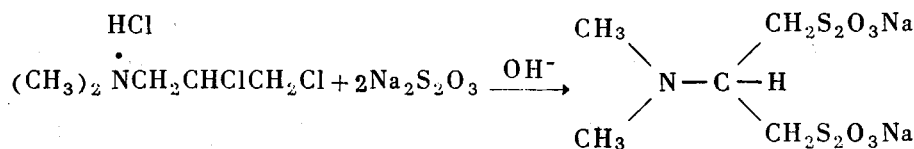
胺化反应：



酸氯化反应：



硫代磺化反应：



2. 主要设备

表1 主要设备一览表

序号	名称	规格	数量	材质	备注
1	胺化釜	500立升	2	搪玻璃	附搅拌装置及3千瓦电机
2	酸氯化釜	500立升	1	搪玻璃	附搅拌装置及3千瓦电机
3	磺化釜	1000立升	1	搪玻璃	附搅拌装置及3千瓦电机
4	废水蒸馏釜	1000立升	1	搪玻璃	附搅拌装置及3千瓦电机
5	离心机	SS-800	1	不锈钢	配套电机
6	真空泵	W ₃	2	组合件	配套电机
7	胺化冷凝器	4.5米 ²	1	碳钢	
8	酸氯化冷凝器	1.9米 ²	1	搪瓷	
9	磺化冷凝器	10米 ²	1	石墨	
10	废水蒸馏冷凝器	10米 ²	1	碳钢	

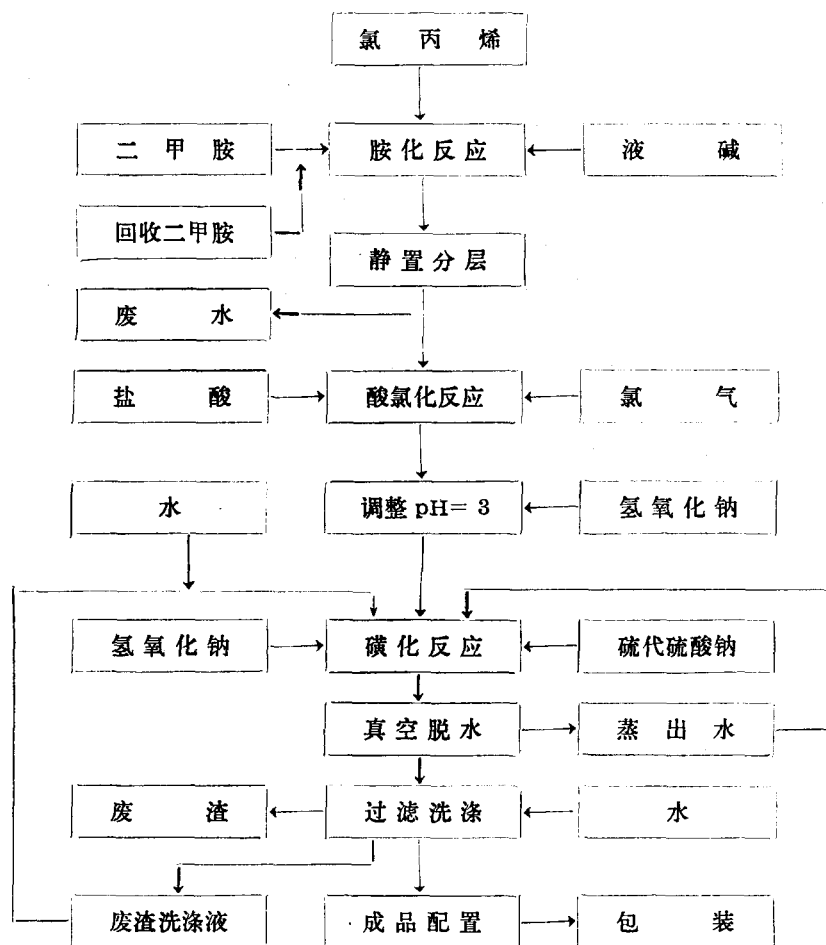
3. 原料规格

表2 原料规格一览表

原料名称	原料规格	原料来源
氯丙烯*	90%以上	上海高桥化工厂
二甲胺	33%以上	上海红旗化工厂或陕西红星化工厂
氢氧化钠	30%液体	本厂
液氯	99.5%	本厂
工业盐酸	31%	本厂
硫代硫酸钠	98%	江阴农药厂
乳化剂		南京钟山化工厂

* 氯丙烯含量略低于90%的也可应用。

(三) 工艺流程示意图



(四) 工艺条件试验

1. 胺化反应 (1-N, N-二甲基丙烯胺的合成)

二甲基丙烯胺为无色透明液体, 极易挥发, 易燃, 易爆, 易溶于苯、醚、氯仿、四氯化碳等有机溶剂, 并易氧化。

二甲基丙烯胺的物理常数如下: 分子量 76.5, 折光率 1.4154, 比重 (20°C/4°C) 0.9374, 熔点 -136.4°C, 沸点 45°C, 闪点 -20°C, 毒性 300ppm (鼠)。

(1) 合成方法: 将0.8公斤分子氯丙烯投入500升搪玻璃釜内 (冷锅), 降温至0°C。在搅拌下将相应比例量的二甲胺和氢氧化钠碱液从高位计量器同时滴加。控制温度不超过5°C, 最高不超过15°C, 约在3小时内均匀地滴加完毕。滴完后搅拌15分钟, 过料到热釜 (500升搪玻璃釜), 先待其自然升温, 然后用热水缓慢升温至30°C, 保温3小时; 再升温到45°C, 保温1小时。反应毕, 冷却降温到30°C以下。静置4~5小时分层, 上层为有机胺层, 计量后直接酸氯化; 下层为含胺废水, 送入废水贮槽, 集中处理。

(2) 优惠工艺条件:

配比 氯丙烯:二甲胺:氢氧化钠 = 1:1.2:1.2;

加料方式 先加氯丙烯, 在0~5°C时同时滴加二甲胺和液碱 (二甲胺约比液碱先加1分钟), 加料过程中控制温度低于15°C, 约在3小时内加完;

升温方式 滴加完后, 过料到热釜, 先让其自然升温至恒定, 然后用70°C左右热水通入釜夹套, 升温至30°C;

反应温度和时间 30°C时反应3小时, 45°C时反应1小时;

后处理 冷却至室温, 静置4~5小时分层, 下层废水集中处理, 上层为二甲基丙烯胺液, 待酸氯化。

(3) 复证优惠条件试验: 试验结果见表3。

表3 复证优惠条件试验结果

编 号	配 比	投料公斤 分子数	有机层重量 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)	平均收率 (%)
	氯丙烯:二 甲胺:液碱					
77-27	1:1.2:1.2	0.8	69.0	78.0	79.1	81.2
77-28	1:1.2:1.2	0.8	70.0	82.3	84.6	
77-29	1:1.2:1.2	0.8	66.8	82.4	80.8	
77-35	1:1.2:1.2	0.8	65.8	82.3	79.5	
77-36	1:1.2:1.2	0.8	69.0	82.5	83.5	
77-38	1:1.2:1.2	0.8	68.0	80.2	80.0	

(4) 胺化物料重量衡算: 见表4。

表4 胺化物料重量衡算

编号	进 料 (公斤)				出 料 (公斤)			差 额
	氯丙烯	二甲胺	液 碱	总重量	有机层	含胺废水	总重量	
77-15	65.0	133.9	125.7	324.6	73.0	247.2	320.2	-4.4
77-24	65.0	135.0	126.1	326.6	71.3	256.3	327.6	+1
77-26	63.7	132.9	136.3	332.9	71.3	263.0	334.3	+1.4
77-28	64.0	110.7	142.2	316.9	70.0	244.6	314.6	-2.3
77-31	63.1	107.6	141.1	311.8	65.8	246.6	312.4	+0.6
77-35	65.8	106.8	148.7	321.3	67.0	250.4	317.4	-3.9
77-38	64.0	111.0	152.0	327.0	68.0	255.4	323.4	-3.6
77-44	64.0	121.6	149.7	335.3	72.0	261.0	333.0	-2.3

物料重量衡算相对误差在-4.4~+1.4%之间。

2. 酸氯化反应 (1-N, N-二甲胺基-2,3-二氯丙烷盐酸盐的合成)

1-N, N-二甲胺基-2,3-二氯丙烷盐酸盐 (简称氯化物), 纯品为白色结晶, 具潮解性, 有刺激性臭味。水溶液呈酸性, pH=3 左右。易溶于水、热甲醇、热乙醇, 难溶于氯仿、乙醚等有机溶剂。游离胺型氯化物为白色或浅黄色透明液体, 溶于苯、醚、氯仿、四氯化碳等有机溶剂, 易氧化聚合。

氯化物物理常数见表5。

表5 氯化物物理常数

名 称	分 子 量	熔 点 (°C)	折光率 (n_D^{20})	沸 点 (°C)
氯化物盐酸盐	192.6	165~166 (分解)		
游离胺型氯化物	156.1		1.4582	66~68/20 毫米汞柱

(1) 合成方法: 将计量过的二甲基丙烯胺粗品送入酸氯化釜, 降温到 0°C 以下, 向釜内均匀滴加盐酸, 控制温度在 10°C 以下, 待定量酸即将滴加完时, 用 pH 试纸检查, 控制 pH=2~3 偏 2 为终点。

盐酸化毕, 降温至 0°C 通氯, 控制温度在 20°C 以下, 待定量氯将通完时, 用 0.1N $KMnO_4$ 溶液检查, 以 1 分钟内溶液不褪色为终点。

氯化完毕后, 计量并取样分析, 按磺化投料要求在酸氯化釜中用碱中和调 pH=3, 中和时温度以不超过室温为宜。

(2) 优惠工艺条件

① 盐酸化

配比 二甲基丙烯胺: 盐酸 = 1:1.12~1.35 (公斤分子比);

反应温度 10°C 以下;

加酸时间 3~4 小时;

盐酸浓度 24.5~32.6%;

终点控制 pH=2~3 偏 2 为终点。

关于盐酸浓度，我们经多次试验证明，盐酸浓度的变化对酸氯化无明显影响（见表 6）。

表 6 不同浓度的盐酸对酸氯化反应的影响

编 号	二甲基丙烯胺粗品		盐酸浓度 (%)	氯化物重量 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)
	重量 (公斤)	含量 (%)				
77-18	67.4	79.79	24.5	212.0	52.85	92.1
77-17	65.5	77.95	25.9	196.0	52.33	89.6
77-21	69.5	79.83	26.9	216.5	52.10	90.1
77-27	69.0	78.04	28.5	200.0	55.10	90.6
77-38	68.0	80.24	29.2	197.0	57.15	91.5
77-37	62.0	81.41	30.5	184.0	59.10	95.4
77-32	63.6	81.67	31.0	192.6	56.60	93.1
77-44	72.0	80.43	32.6	207.0	58.57	92.6

②氯化

理论通氯量 二甲基丙烯胺:氯=1:1.05 (公斤分子比);

通氯温度 10~20°C;

通氯时间 5~7 小时;

终点控制 以 0.1N $KMnO_4$ 水溶液试氯化物水液在 1 分钟内不褪色。一般情况下，氯稍许过量对氯化收率有利，但不宜过量太多。

(3) 复证优惠条件试验：试验结果见表 7。

表 7 复证优惠条件试验结果

编 号	二甲基丙烯胺 投料公斤分子数	氯化物水液重量 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)	平均收率 (%)
77-21	0.651	216.5	52.10	90.1	93.8
77-22	0.662	208.8	54.15	88.7	
77-24	0.612	208.8	54.96	97.3	
77-25	0.646	227.8	53.56	98.1	
77-26	0.628	222.6	52.83	97.3	
77-27	0.632	200.0	55.12	90.6	
77-29	0.646	195.8	57.93	91.1	
77-30	0.624	216.0	52.54	97.5	

(4) 酸氯化物料重量衡算（见表 8）。

表8 酸氯化物料重量衡算

编 号	加 料 (公斤)				出 料 (公斤)	差 额	
	二甲基丙烯胺	工业盐酸	氯 气	总 重 量		(公斤)	(%)
77-21	69.5	100.5	49.5	219.5	216.5	-3.0	-1.38
77-22	71.5	93.0	47.0	211.5	208.8	-2.7	-1.29
77-24	71.3	98.0	45.0	214.3	208.8	-5.5	-2.63
77-25	75.0	102.9	48.5	226.4	227.8	+1.4	+0.61
77-26	71.3	110.2	47.6	229.1	222.6	-6.5	-2.91
77-29	66.8	83.2	49.3	199.3	195.8	-3.5	-1.79
77-30	76.4	99.0	47.0	222.4	216.0	-6.4	-2.96
77-31	65.8	77.9	45.5	189.2	187.2	-2.0	-1.07
77-32	63.6	80.7	48.0	192.3	192.6	+0.4	+0.02

复证优惠条件试验表明：以工业盐酸代替气体氯化氢，其酸氯化收率平均为93.8%（以二甲基丙烯胺计），物料重量相对误差在3%以下。

从中试中进一步证明，酸氯化时以水代替四氯化碳作溶剂，以工业盐酸代替气体氯化氢，所得氯化物游离胺色谱图与贵州省化工研究所的小试结果基本一致。

3. 硫代磺化反应（杀虫双的合成）

（1）合成方法：在1000升搪玻璃釜中，加入相应比例的水，升温至50℃，在搅拌下将定量的硫代硫酸钠逐次加入，于50~55℃溶解40分钟，并在55℃左右将pH=3的氯化物水液和相应量的氢氧化钠从高位计量器滴加至釜内，控制1小时内加完。然后在60℃保温4小时，再加入相应量的氢氧化钠，制得杀虫双粗品水溶液。经计量和取样分析后，进行蒸馏。

（2）优惠工艺条件：大量磺化试验证明，磺化反应历程较复杂，影响因素较多。反应条件的好坏，对磺化反应的收率和产品的总收率影响极大。为此，我们除按贵州省化工研究所的小试条件外，在中试前又作了小试补充试验，对反应条件进一步进行了考察，结果如下：

对氯化物的要求 氯化物水液的pH=3~4；

配比 氯化物:硫代硫酸钠:氢氧化钠=1:2.05:0.5（公斤分子比）；

加水量 硫代硫酸钠:水=1:0.2~0.5（视酸氯化物的浓度而定）；

加料顺序 先加水，再投硫代硫酸钠，溶解后同时滴加氯化物水液和液碱；

加料温度 40~55℃加硫代硫酸钠，60℃左右滴加氯化物水液和液碱；

加料方式 氢氧化钠分二次加入。第一次，氢氧化钠与氯化物水液同时滴加，加入量为氯化物:氢氧化钠=1:0.3（公斤分子比）。第二次，在反应结束后再加入，加入量为氯化物:氢氧化钠=1:0.2（公斤分子比）；

滴加时间 30~60分钟；

反应温度 60~65℃；

保温时间 4小时。

（3）复证优惠条件试验：试验结果见表9。

（4）硫代磺化物料衡算（见表10）。

表9 复证优惠条件试验结果

编号	投料公斤分子数	磺化产品重量 (公斤)	含量(%)	收率(%)	平均收率 (%)
77-28	0.554	721.2	20.76	76.4	77.9
77-29	0.589	744.2	21.4	76.6	
77-30	0.589	768.2	20.00	73.5	
77-31	0.522	862.1	18.16	84.3	
77-32	0.566	930.0	17.06	78.8	
77-33	0.563	908.0	16.75	76.2	
77-34	0.581	892.0	17.29	74.8	
77-35	0.537	840.5	18.55	81.7	

表10 物料重量衡算

编号	加料(公斤)				总重量 (公斤)	出料(公斤)		总重量 (公斤)	差 额	
	氯化物	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	NaOH	水		双钠水液	无机盐		(公斤)	(%)
77-21	216	293.0	122.0	160	791.1	758.7	22.0	780.7	-10.4	-1.31
77-24	208.8	300.0	118.0	150	783.4	752.6	24.0	776.6	-6.8	-0.88
77-25	227.8	319.0	127.7	160	834.5	811.0	17.4	828.4	-6.1	-0.73
77-29	195.8	300.0	121.2	150	767.0	738.1	26.4	764.6	-2.6	-0.34
77-32	192.6	290.0	131.6	310	924.2	930.0	0	930.0	+5.8	+0.62
77-33	202.0	289.0	122.8	290	903.8	908.0	0	908.0	+4.2	+0.46
77-35	195.0	278.6	118.7	250	842.3	840.5	0	840.5	-1.8	-0.26
77-39	186.5	290.0	114.5	300	891.0	896.5	0	896.5	+5.5	+0.62
77-43	208.8	309.6	115.9	278	912.3	910.3	0	910.3	-2.0	-0.22
77-22	208.8	294.0	136.2	163	802.0	764.0	25.8	789.8	-12.2	-1.52

复证优惠条件试验结果表明：硫代磺化平均收率为77.9%，物料重量衡算相对误差在±1.5%以内。

产品的极谱分析表明：用水代溶剂的产品的极谱图与用四氯化碳作溶剂所得的产品的极谱图基本一致，其药效也基本一致。

4. 合成杀虫双优惠工艺条件及稳定性试验

(1) 优惠工艺条件：通过中试，我们对以工业盐酸代替气体氯化氢，以水代溶剂生产杀虫双工艺流程各工序的技术条件作了试验，为工业化生产提供了较好的条件。合成杀虫双的优惠工艺条件见表11。

表11 优惠工艺条件汇总表

工 序 名 称	原 料 名 称	规 格	分子配比	搅 拌		加料 方式	加料 温度 (℃)	反应 温度 (℃)	反应 时间 (小时)
				形 式	转速(转/分)				
胺 化	氯 丙 烯	90%以上	1.0	锚浆结合 (桨式为好)	80 (桨式120)	同 时 滴 加	<10	30	3
	二 甲 胺	33~40%	1.2					45	1
	液 碱	28~30%	1.2						
酸氯化	二甲基丙烯胺	25~31%	1.0	锚 式 (桨式为好)	80 (桨式120)	滴加 通入	0 0	<10	2~4
	工业盐酸 氯 气		1.12~1.35 1.05					<20	6~7
磺 化	氯化物	pH=3	1.0	锚浆结合	80	滴 加	55	60~65	4
	液 碱	28~30%	0.5						
	硫代硫酸钠	工业品	2.05						

(2) 合成杀虫双各步优惠条件的稳定性试验：试验结果见表12。

表12 按各步优惠条件合成杀虫双的试验结果

编 号	胺 化				酸 氯 化			磺 化			总收率 (%)	平 均 收 率 (%)
	氯丙 烯公 分子 数	丙烯 胺层 重量 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)	氯化物 重 (公斤)	含 量 (公斤)	收 率 (%)	产 品 重 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)		
77-21	0.8	71.0	79.83	83.2	216.5	52.10	90.1	766.9	21.46	79.1	59.3	57.53
77-29	0.8	66.8	82.44	80.8	195.8	57.93	91.1	744.2	21.40	76.6	56.4	
77-31	0.8	65.8	82.27	79.5	187.2	53.69	83.7	862.1	18.16	84.3	56.1	
77-32	0.8	63.6	81.67	76.0	192.6	56.60	93.1	930.0	17.06	78.8	55.8	
77-44	0.8	72.0	80.43	85.0	207.0	58.57	92.6	976.0	18.63	77.0	60.06	

稳定性试验结果表明，以工业盐酸代替气体氯化氢，以水代溶剂的方法，与用溶剂、气体氯化氢的方法，两者结果是相当的，总收率接近60%。

5. 杀虫双的后处理

根据中试工艺条件，磺化反应完后，杀虫双含量一般为18~22%，它随溶解硫代硫酸钠的加水量以及氯化物的浓度而变化。目前，制备25%的杀虫双水剂，需要真空浓缩脱除部份水和氯化物游离胺等易挥发的有机物，而后再过滤除盐，滤液（产品）经配制后再进行包装。

(1) 真空脱水控制条件：脱水温度为60~65℃，真空度为550毫米汞柱以上，脱水时间1~2小时。脱水终点主要是根据杀虫双的含量来判断的。

(2) 过滤：磺化产品在真空脱水过程中，随着浓度的提高，就不断有无机盐析出，分成两相。固相主要是氯化钠，以及少量的硫代硫酸钠。当双钠盐含量合格后，降温至30℃过滤除盐。

分离有较多氯化钠等残渣的磺化产物，我们采用SS-800型三足式离心机过滤和真空过

滤两种方式过滤。

离心过滤的操作条件为：料浆温度30℃左右，离心机启动后进料，从釜内出料采用搅拌出料。过滤甩干时间为10~15分钟（出料管基本无液滴流出），每1公斤分子氯丙烯投料所得产品过滤甩干次数为3~4次（每过滤一次废渣约30公斤）。

离心过滤与真空过滤的比较见表13。

表13 离心过滤和真空过滤的比较

编号	滤液				滤饼				过滤方法
	重量 (公斤)	双钠盐 含量 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含量(%)	NaCl 含量(%)	重量 (公斤)	双钠盐 含量 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含量(%)	NaCl 含量(%)	
77-21	490.6	30.12	6.90	9.33	103.1	8.36	2.40	68.08	真空 过滤
77-24	527.5	28.77	9.30	10.20	98.0	4.23	1.20	81.00	
77-28	519.0	24.87	11.29	12.16	83.6	4.97	1.76	81.74	
77-29	580.2	24.37	9.00	10.63	75.5	3.22	2.09	83.71	
77-30	646.0	23.30	9.08	11.43	54.0	4.34	0.50	86.96	
77-32	302.1	41.46	12.51	2.46	150.0	10.80	2.66	77.25	离心 过滤
77-33	410.0	36.73	8.30	5.60	108.0	3.29	1.17	87.96	
77-34	586.5	27.94	8.70	10.17	60.0	2.36	0.69	94.56	
77-35	580.4	27.29	5.60	12.05	59.2	2.85	0.62	88.43	

从表13可以看出，两种过滤方式都可行，但以离心过滤效果较好。

(3) 滤饼的洗涤试验：磺化液经离心过滤后，其滤饼（废渣）还含有3%左右的双钠盐和少量的硫代硫酸钠。为回收其有效成份和利用氯化钠，将滤饼用少量水洗涤可达到较好的效果。滤饼水洗结果见表14。

表14 滤饼水洗试验结果

编号	洗水量/ 滤饼重量	洗液成分			洗后滤饼重 /洗前滤 饼重	洗饼成分			颜 色
		双钠盐 含量(%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含量(%)	NaCl 含量(%)		双钠盐 含量(%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含量(%)	NaCl 含量(%)	
77-21	0.24	16.65	2.70	16.47	0.91	1.71	0.41	84.2	黄白色
77-24	0.31	20.56	4.10	17.70	0.73	1.79	0.52	89.7	黄白色
77-28	0.24	16.32	6.28	16.07	0.88	1.23	0.53	82.8	黄白色
77-29	0.33	19.27	7.52	13.64	0.73	0.52	0.58	95.2	白色
77-30	0.15	11.30	4.08	11.53	0.92	1.01	0.46	91.4	白色
77-32	0.60	16.85	4.64	15.59	0.70	0.35	0.20	96.3	白色
77-33	0.83	6.33	2.30	19.50	0.83	0.16	0.13	92.7	白色
77-34	0.50	5.64	1.95	17.78	0.75	0.15	0.23	93.8	白色
77-35	0.40	6.47	1.37	14.18	0.81	0.25	0.18	92.7	白色

从表14可以看出，水洗的总用水量为滤饼重量的50%左右，洗后无机盐损失10~30%。

(4) 洗饼的干燥：经水洗后的滤饼，主要成份为氯化钠，此外还含少量的硫代硫酸

钠，以及含量不到2%的双钠盐。为充分利用残渣，我们将洗饼进行干燥。干燥条件为500°C、1小时。经干燥后的洗饼，其中双钠盐和硫代硫酸钠的平均含量降至1%以下，氯化钠平均含量达97%以上。

表 15 洗饼的干燥试验结果

编 号	干 燥 重 量 差 额 (%)	干 饼 成 分 含 量			平 均 含 量		
		双 钠 盐 含 量 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含 量 (%)	NaCl 含 量 (%)	双 钠 盐 含 量 (%)	Na ₂ S ₂ O ₃ 含 量 (%)	NaCl 含 量 (%)
77-21	12.78	1.69	0.35	97.72	1.10	0.31	97.48
77-24	9.93	2.05	0.16	96.96			
77-28	14.74	0.75	0.57	97.66			
77-29	10.49	0.32	0.18	97.72			
77-30	5.99	0.69	0.27	97.34			
77-32	7.51	0.26	0.45	98.70	0.17	0.36	98.10
77-33	5.34	0.13	0.52	96.81			
77-34	3.83	0.09	0.32	99.22			
77-35	2.83	0.20	0.16	97.68			

(5) 25%水剂的配制和包装：经真空脱水后，成品浓度一般在25%左右，但也可能有过高或过低的现象。为严格保证产品质量，过滤后的成品若其含量不在规定的范围，需经配制后才能包装。含量低的加含量高的成品调配，含量高的加工业水调配。

6. 硫代磺化蒸出水、废渣洗涤水、回收二甲胺的套用试验

(1) 硫代磺化蒸出水的套用试验：磺化反应结束后，真空浓缩时的蒸出水是一种含胺废水，其 pH=8~9，有微量的叔胺、仲胺及微量的双钠盐。每吨双钠盐(100%)蒸出水大约有0.65吨。若用酸性蒸馏或碱性蒸馏，比较麻烦。我们采用硫代硫酸钠溶解水套用，情况良好。

表16 硫代磺化蒸出水套用试验结果

编 号	氯化物 公斤 分子数	硫代硫酸钠溶解水量 (公斤)				磺化产 品重量 (公斤)	含 量 (%)	收 率 (%)
		Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O 重量(公斤)	套用水量 (公斤)	新鲜水量 (公斤)	总用水量 (公斤)			
77-40	0.553	283.0	125.0	81.0	206.0	795.0	17.80	72.0
77-41	0.451	231.5	85.0	123.0	208.0	714.2	16.68	74.5
77-43	0.603	310.0	119.0	160.0	279.0	910.3	17.62	75.0

从表16可以看出，硫代磺化蒸出水套用对磺化反应无明显影响，反应过程中无异常现象，收率和用新鲜水相当。

(2) 废渣洗涤水的套用：粗产品经过滤，用工业水洗涤滤饼（废渣），其洗涤水中含有效成份5~20%，含硫代硫酸钠1.37~7.52%，含氯化钠11.53~17.78%。

洗涤水中，含有效成份高的可以进一步浓缩成成品，含量低的可套用于溶解硫代硫酸钠，对收率无影响。

(3) 回收二甲胺的套用：从胺化含胺废水中经碱性蒸馏得到的二甲胺，其浓度大于38%，可用于胺化反应。套用量为每批二甲胺投料量（纯量）的30%，对收率无影响。按这个套用配比，从每批胺化反应产生的废水所回收的二甲胺，可全部套用完。套用试验结果见表17。

表17 回收二甲胺的套用试验结果

批号	条件	胺化粗产品量 (公斤)	二甲基丙烯胺 含量(%)	收率 (%)
77-45、46、 平均	将重量比30%回收二甲胺与70%新鲜二甲胺混合	69.0	79.39	80.4
77-27、28 29、35 平均	不用回收二甲胺	67.5	81.2	81

从表17可以看出，回收二甲胺的套用是可行的。

7. 25%杀虫双水剂的选择原则及工业品指标

杀虫双剂型研究是一个重要的课题，要加工成一个较为理想的剂型，需作大量工作。目前我们采用水剂。

(1) 25%水剂选择的原则：根据工艺条件和成品性质，要求水剂的浓度尽可能高，残渣里残存的有效成份尽可能少，并要便于过滤。成品的稳定性要好，需呈均相；在贮运中不能有固体析出。由上述原则，经试验结果表明，含量在35%以上时溶液粘度增大，流动性变差，过滤困难，残渣中的有效成份含量也高，工艺上不宜采用。结合稳定性试验结果综合衡

表18 杀虫双水剂工业品指标

指标名称	要求
物态	呈均相水液
色泽	茶褐色
酸碱度	pH= 7
有效成份含量(%)	≥25
无机盐总含量(%)	<20
游离胺氯化物含量(%)	<0.004
比重(D ₄ ²⁰)	1.30~1.35
气味	稍有奇异臭味

量，成品浓度以25~30%为宜。考虑到农村使用和计算方便，目前杀虫双有效成份含量为25%。杀虫双工业品指标见表18。

(2) 杀虫双水剂的稳定性试验：贵州省化工研究所小试时，曾作了杀虫双（杀虫单）干品及水剂在50±2℃恒温两周的稳定性试验。结果表明，杀虫双水剂基本上是稳定的，两周热分解率在10%以下。中试时，我们作了常温一年的稳定性贮藏试验。贮藏试验结果表明，杀虫双水剂较稳定（详见表19）。

(3) 提高水剂粘着性——乳化剂稳定试验：杀虫双的水溶性是好的。在农田试验过程

表19 杀虫双常温贮藏稳定性试验结果

序号	杀虫双76年7月大样		贮放期变化			贮放一年后			
	含量 (%)	物 态	10个月含量 (%)	11个月含量 (%)	15个月含量 (%)	常温分解率 (±%)	有无颜色及气味变化	有无分层及固体析出	有无挥发及粘稠性
1	25.21	粗品水液为深棕红色，有奇异臭味，	25.31	24.54	25.12	2.7	无	无	无
2	25.21	溶液均匀，流动性良好。	26.95	24.63	24.79	2.26	无	无	无

表20 杀虫双加乳化剂化学稳定性试验结果

乳化剂名称	双钠盐样品含量 (对照) (%)	乳化剂用量 (%)	加乳化剂后样品含量 (%)	物态 (一天后观察)	45天后双钠盐含量 (%)	85天后双钠盐含量 (%)	7个月双钠盐含量 (%)
磷锌10*	19.39	3 (均按双 钠 盐 100%计)	19.34	澄 清	19.75 18.91	19.32 19.31	18.32 18.56
	19.50		19.62	澄 清	19.72 18.04	18.46 18.46	17.18 19.01
By-130	19.50		19.49	澄 清	18.36 18.04	18.98 18.46	18.12 19.01
	14.10		14.04	澄 清	14.65 13.77	14.35 14.03	13.98 13.54
0204	19.39		19.72	少量悬浮物	19.78 18.91	19.16 19.31	18.30 18.56
	14.10		15.05	少量悬浮物	14.30 13.77	14.00 14.03	13.51 13.54
656L	19.50		18.29	少量悬浮物	18.28 18.04	17.98 18.46	17.29 19.01
	14.10		14.62	少量悬浮物	13.66 13.77	14.50 14.03	13.42 13.54

中,发现若在水剂中添加少量表面活性剂,可以提高杀虫双水液在作物表面的粘着性,充分发挥药效作用。

我们在南京钟山化工厂协助下,以磷铈 10[#]、By130、0204、656L 四种乳化剂,加入量以杀虫双有效成份计分别为 1%、3%和 5%,乳化效果和粘着性均可。加乳化剂后杀虫双的化学稳定性试验结果见表20。

由表20可以看出,杀虫双加乳化剂以磷铈10[#]和By-130 为好。目前,我们在生产中所加的乳化剂为磷铈10[#],用量为 3% (按100%杀虫双计)。在农田使用时效果较好。

(五) 设备考察

1. 中试主要设备规格、材质及使用情况

表21 中试设备规格、材质及使用情况

设备名称	形式与规格	胺 化	氯 化	磺 化	蒸 馏	乳化剂配制	含胺废水处理
釜	容量 (立升) 型 式 材 质 使 用 情 况	500 立 式 搪 瓷 好	500 立 式 搪 瓷 好	1000 立 式 搪 瓷 好	1000 立 式 搪 瓷 好	2000 立 式 搪 瓷	1000 立 式 搪 瓷 好
冷凝器	型 式 传热面积 (米 ²) 材 质 使 用 情 况	列 管 4.5 碳 钢 欠 佳	夹 套 1.9 搪 瓷 好	隔 板 5.0 石 墨 好	列 管 10.0 碳 钢 好		列 管 10.0 碳 钢 好
搅拌桨	型 式 转速 (转/分) 材 质 使 用 情 况	锚 桨 结 合 80 搪 瓷 不 锈 钢 可 行	锚 式 80 搪 瓷 可 行	锚 桨 结 合 60 搪 瓷 不 锈 钢 好	锚 式 60 搪 瓷 好	锚 桨 结 合 80 搪 瓷 碳 钢	锚 式 60 搪 瓷 好
釜底阀	型 式 材 质 使 用 情 况	截 止 阀 铸 铁 好	隔 膜 阀 陶 瓷 好	隔 膜 阀 陶 瓷 好	隔 膜 阀 [*] 陶 瓷 好	截 止 阀 铸 铁	隔 膜 阀 [*] 陶 瓷 尚 可
温度计套管	材 质 使 用 情 况	碳 钢 好	搪 瓷 好	碳 钢 好	碳 钢 好		搪 瓷 好
导气管	材 质 使 用 情 况		PVC 碳 塑 管 可 行				碳 钢 有 腐 蚀
离心机	型 式 材 质 使 用 情 况			三 足 式 S-S800 不 锈 钢 好			筛 板 过 滤 器 碳 钢 尚 可
真空泵	型 式 使 用 情 况				W3 尚 可		

* 也可用铸铁球心考克。