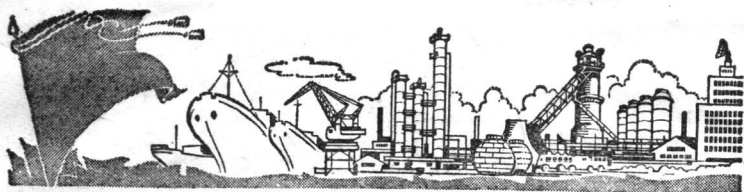


以氨代碱生产福美双农药原粉

上海长江化工厂



工业技术资料

第146号

上海人民出版社

工业技术资料

第 146 号

上海人民出版社出版

(上海绍兴路 5 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

1974 年 8 月第 1 版 1974 年 8 月第 1 次印刷 印数 1—3,300

定价: 0.02 元

以氨代碱生产福美双农药原粉

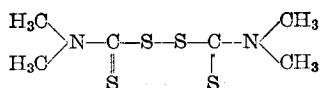
在党的十大路线指引下,在批林批孔运动的推动下,我厂掀起了群众性的技术革命和技术革新运动。在较短时期内,一项工艺改革——用铵盐法生产福美双农药原粉获得成功,并已正式投入生产。实践证明,采用铵盐法代替钠盐法生产福美双农药原粉,质量稳定,并有下列优点: 1. 按年产量 300 吨计,每年可节约液碱 360 吨; 2. 革去盐酸精制工序,每年可节省盐酸 48 吨,从而改善了操作条件,减轻了对设备的腐蚀; 3. 提高产品收得率 5%; 4. 消除了有害废水的排放,使废水在生产过程中就得以消除,且漂洗酸性废水本身含氮,稍稍予以处理,即可作为农肥使用; 5. 每年节约和增产共计 10 万元以上。

一、原有工艺简介

福美双农药原粉(四甲基二硫化秋兰姆,简称 TMTD),是一种低毒高效的有机硫杀菌剂,可防治多种作物的病菌,如三麦赤霉病、蚕豆褐色斑点病、黄瓜霜霉病、炭疽病、苹果黑点病等。我厂于 1973 年在市郊作了大面积三麦赤霉病防治药效试验,也证明了有较好的防治效果,与汞制剂富民隆基本相同。它是目前有机汞农药代用品之一,使用福美双农药可以避免汞的污染。对于橡胶工业,它也是一种良好的促进剂。

本品为灰白色结晶粉末,纯品熔点大于 140°C ,比重 1.29 (20°C),不溶于水,微溶于酒精、乙醚中,可溶于氯仿、丙酮、苯、二硫化碳等有机溶剂中。无味,但能刺激鼻孔粘膜。其结构

式为:



福美双的质量标准是:

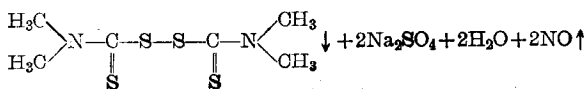
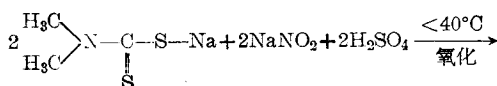
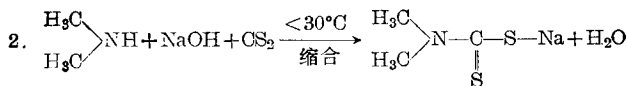
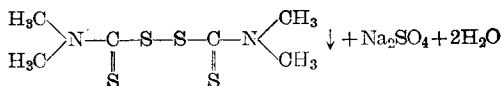
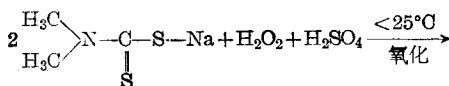
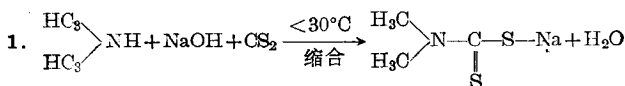
TMTD(橡胶工业用促进剂)部颁标准:

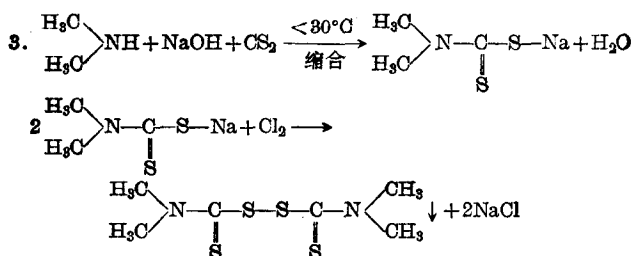
	一级品	二级品
初熔点	$\geq 140^\circ\text{C}$	$\geq 136^\circ\text{C}$
水份	$\leq 0.5\%$	$\leq 0.5\%$
灰份	$\leq 0.3\%$	$\leq 0.5\%$
细度(100目)	100%	100%

福美双原粉(农药用)企业指标:

含量	$\geq 95\%$
水份	$\leq 3.5\%$

福美双原来的合成路线有如下三条:





上述三条工艺路线中可看出, 缩合方式是相同的, 仅仅氧化方式不同。但无论那一条路线, 在生产中均有大量废水产生, 而且都未能解决。这样, 就严重地污染了水源, 有害于渔业, 影响人民身体健康。据上海市排水管理所化验结果, 钠盐法酸性污水的污染特性如下:

硫化物	14.3 毫克/升
五日生化需氧量	550 毫克/升
耗氧量	1221 毫克/升
总盐量	8216 毫克/升

又, 上海市卫生防疫站以钠盐法酸性污水进行动物试验, 其结果为:

养鱼试验 (4~6 厘米长金鱼)

试验 1 (废水用碱中和后)

稀释倍数	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600
死亡率 (%)	100	90	30	20	20	0	0

试验 2 (废水用双氧水处理后)

稀释倍数	100	200	400	500
死亡率 (%)	100	60	0	0

因此，废水的处理就成为一个严重的问题。我们遵照伟大领袖毛主席关于“一切从人民的利益出发”的教导，认真对待这一问题。我们认为，必须从根本上改革工艺路线才能彻底解决废水排放问题，并且进一步变废为宝，为国家创造财富。经过多次反复试验，终于成功地创造了以氨代碱进行缩合生产福美双原粉的新工艺。

二、铵盐法新工艺及操作

1. 新工艺的实验室路线

新工艺的实验室路线是：在一只具有搅拌器的 2000 毫升三口烧瓶内（外以冰水浴冷却），加入冰水 700 毫升，再加 20% 氨水 187.5 克，开始搅拌，再加 40% 二甲胺 277.5 克。然后将 98% 二硫化碳 187.5 克放在分渣漏斗内，在 5°C 以下，缓慢滴入。反应温度 $< 30^{\circ}\text{C}$ 。滴毕二硫化碳后，继续搅拌三小时（在加料完毕一小时测定其 pH 值应为 8.2~8.8）。反应后，将反应液过滤，其滤液即为二甲胺基荒酸铵，亦称铵盐。取铵盐 400 毫升和冰水 700 毫升放入一只具有搅拌器的 2000 毫升三口烧瓶内（外以冰水浴冷却），进行搅拌，在 $< 10^{\circ}\text{C}$ 下温度从分液漏斗中缓慢滴入氧化剂。氧化剂的配比是：水：浓硫酸：39% 双氧水 = 12:1:1。氧化剂须冷却到低于 15°C 方可使用。反应温度控制在 25°C 以下。当 pH 值为 3~4 时，即为反应终点。然后，继续搅拌 15 分钟。将反应物滤干，用水冲洗到中性。在烘箱中以低于 80°C 的温度烘干，即得灰白色粉末的福美双原粉。

2. 新工艺的工业生产路线

在工业生产中，新工艺（铵盐法）的操作步骤如下：

(1) 缩合 在一只 3000 升具有夹套缩合锅内，先放水 1400 升，在搅拌和冷却条件下，放入氨水 375 公斤。再加二甲

胺 555 公斤，在 10°C 下，慢慢加入二硫化碳 375 公斤 (40~60 分钟加毕)，注意反应温度不要超过 30°C 。一小时后，测定 pH 值，应在 8.2~8.8 之间。继续搅拌二小时后，将缩合产物——二甲胺基荒酸铵放入澄清槽内静置。

(2) 氧化 在一只 3000 升具有夹套不锈钢氧化锅内，放入水 1000 升，加入中间体二甲胺基荒酸铵清液 600 公斤。在 $<10^{\circ}\text{C}$ 和搅拌条件下，逐渐喷入氧化剂。(氧化剂的配制是在一只 2000 升搪玻璃反应锅内放水 1200 升，在 $<5^{\circ}\text{C}$ 和搅拌条件下缓慢加入浓硫酸 100 公斤，再加入 39% 双氧水 100 公斤。继续搅拌 10 分钟后，产物比重应为 1.052~1.062，即可在 $<15^{\circ}\text{C}$ 作氧化剂用。) 氧化剂加入后，到 pH=3~4 即为反应终点，继续搅拌 10 分钟。

(3) 漂洗 将上述反应产物 (即福美双原粉) 放在漂洗桶内，用水洗涤到中性。洗涤废水 pH 为 3~4，含氮量约为 0.4%。再用少量氨水中和到中性，当含氮量约为 1% 时，即可作农肥用。

(4) 加热、脱水和干燥、粉碎、包装 将漂洗后的中性产物 (福美双原粉) 加热到 60°C ，在离心机内脱水，再在 80°C 以下干燥、粉碎、包装。

3. 新工艺的操作要点

(1) 缩合反应终点应为 8.2~8.8，若 pH 值偏高或偏低，均因配比不准所致，应予调整。

(2) 缩合和氧化反应的温度低一些，有利于反应。

(3) 氧化剂配比不准，会影响氧化反应和产物色度。

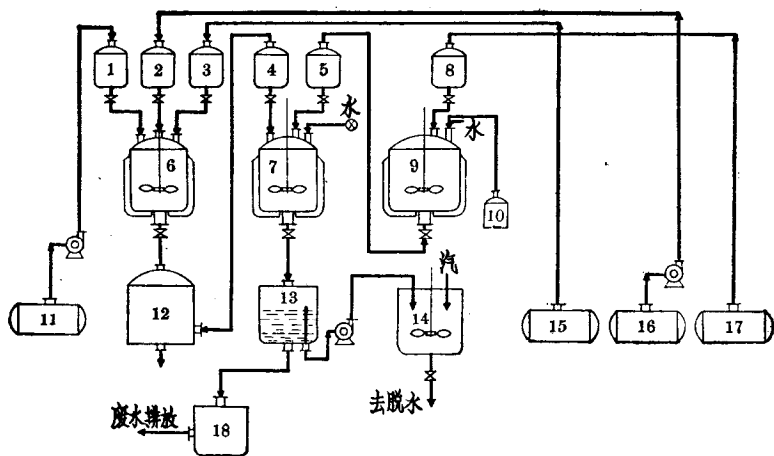
(4) 用钠盐法生产，质量不稳定，须经精制工序，而铵盐法的产物加热到 60°C ，是为了使产物容易脱水。事实上，根据试验结果，我们认为可以将氧化产物直接脱水 (去除加热和漂洗)。

在即将脱干的时候，用水稍冲一下，就会达到中性。这不仅可以进一步减少废水，且使废水中有效成份硫酸铵中的氮达到0.6%，从而使废水全部得到利用。漂洗出的pH 5~7废水仍可反复循环使用。

(5) 缩合所用氨水浓度低于20%也是可以的，只要相应增加数量和减少加水量即可。

4. 铵盐法新工艺流程图

铵盐法新工艺流程图如下所示。图中自加热桶14中出来的产品经离心机脱水后，即可送去干燥、粉碎、包装。



铵盐法新工艺流程图

- 1—氨水； 2—二甲胺； 3—二硫化碳； 4—中间体高位槽；
5—氧化剂高位槽； 6—缩合锅； 7—氧化锅； 8—硫酸高位槽； 9—氧化剂配置锅； 10—双氧水桶； 11—氨水槽；
12—中间体澄清桶； 13—漂洗桶； 14—加热桶； 15—二硫化碳槽； 16—二甲胺槽； 17—硫酸槽； 18—废水池

三、新旧工艺产品质量、单耗及流程比较

1. 产品质量比较

新工艺(铵盐法)产品质量						旧工艺(钠盐法)产品质量					
生产批号	熔点 (°C)	含量 (%)	水份 (%)	灰份 (%)	细度 (100目) (%)	生产批号	熔点 (°C)	含量 (%)	水份 (%)	灰份 (%)	细度 (100目) (%)
73-11-11	141.5	97.1	0.25	0.16	100	72-11-11	141	97.0	0.22	0.13	100
73-11-12	142.5	95.3	0.18	0.24	100	72-11-12	140.7	97.6	0.21	0.20	100
73-11-13	141.4	98.2	0.19	0.10	100	72-11-13	140.6	97.1	0.20	0.14	100
73-11-14	141.5	97.9	0.71	0.22	100	72-11-14	140.6	95.4	0.24	0.18	100
73-11-15	141.3	98.2	0.10	0.10	100	72-11-15	140.7	95.0	2.62	0.21	100
73-11-16	143.0	98.3	0.14	0.15	100	72-11-16	141.0	95.8	1.92	0.24	100
73-11-17	141.6	95.7	0.81	0.26	100	72-11-17	140.5	98.0	0.11	0.15	100
73-11-18	142.6	97.3	0.13	0.14	100	72-11-18	140.6	95.0	0.66	0.17	100
73-11-19	141.6	95.2	0.15	0.25	100	72-11-19	141.1	97.2	0.12	0.26	100
73-11-20	141.9	97.7	0.22	0.18	100	72-11-20	140.8	97.1	0.13	0.23	100

2. 产品单耗比较

原料名称	规格 (%)	单位	铵盐法	钠盐法	钠盐法
			1973年11月份	1972年11月份	1972年平均数
二甲胺	40	公斤/吨	974	1085	1059
二硫化碳	98	"	674	717	717
液碱	30	"	—	1216	1257
浓硫酸	98	"	453	531	481
双氧水	39	"	429	479	465
合成盐酸	31	"	—	159	152
氨水	20	"	879	1700	
			800 (用于废水处理)	(用于废水处理)	

3. 新旧工艺流程比较表

