

危险化学品生产企业从业人员安全技术培训教材



农药生产 安全操作技术

Nongyao Shengchan
Anquan Caozuo Jishu

《危险化学品生产企业从业人员
安全技术培训教材》编委会



气象出版社

危险化学品生产企业从业人员安全技术培训教材

农药生产安全操作技术

《危险化学品生产企业从业人员安全技术培训教材》编委会

化学工业出版社

内 容 提 要

本书概述了有机磷农药、光气化农药生产的安全技术要求,职业危害和控制措施,并详细介绍了几种常见有机磷农药和中间体生产的安全技术要求。概述了农药加工的安全技术,并对常见剂型的工艺流程、职业危害、防治措施进行了详细介绍。结合当前的农药生产实际状况,介绍了检修安全管理要求及各种检修作业的安全操作要求及特别注意事项。对农药中毒的原因、表现和救治措施,农药生产加工过程中劳动防护用品的正确使用进行了介绍。同时,列举了农药生产加工过程中的一些典型事故案例,从事故经过、原因、防范措施等方面进行了系统完整的介绍,具有较好的警示意义。

图书在版编目(CIP)数据

农药生产安全技术与管理 / 《危险化学品生产企业从业人员安全技术培训教材》编委会编. —北京:气象出版社,2006.1

危险化学品生产企业从业人员安全技术培训教材

ISBN 7-5029-4105-3

I. 农... II. 危... III. 农业-安全生产-技术培训-教材

IV. TQ450.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 160119 号

气象出版社出版

(北京中关村南大街 46 号 邮编:100081)

总编室:010-68407112 发行部:010-62175925

网址:<http://cmp.cma.gov.cn> E-mail:qxcsbs@263.net

责任编辑:成秀虎 杨淑娜 终 审:纪乃晋

封面设计:刘 扬 责任技编:陈 红 责任校对:孟秋华

*

北京燕龙印刷有限公司印刷

气象出版社发行

*

开本:850×1168 1/32 印张:5.625 字数:146千字

2006年2月第一版 2006年2月第一次印刷

定价:12.00元

本书如存在文字不清、漏印以及缺页、倒页、脱页等,请与本社
发行部联系调换

《危险化学品生产企业从业人员 安全技术培训教材》编委会

顾 问：张广华

主 编：李万春

副 主 编：刘 强 张世昌

执行主编：赵正宏 成秀虎

编 委：程云书 牛开建 李秀琴 王海军

魏高翔 宫振宇 李菽娟 马 克

张小印 洪 宇 张德全 严新风

杨震音 陈宏民 梁家骏 杨保和

唐昌德 冯中毅 王鹏彦 梁善久

编 写：孙维生 王广亮 伍学龙 周惠明

前 言

安全生产事关人民群众的生命财产安全,事关改革发展和社会稳定的大局,是全面建设小康社会、统筹经济社会和人的全面协调发展的重要内容。党中央国务院历来重视安全生产工作,以胡锦涛为总书记的党中央和新一届中央政府把安全生产工作摆到了极其重要的位置。胡锦涛总书记强调:各级党和政府要牢固树立“责任重于泰山”的观点,坚持把人民群众的生命安全放在第一位,进一步完善和落实安全生产的各项措施,努力提高安全生产水平。温家宝总理也强调:进一步完善和落实安全生产的各项政策措施,强化安全监管,坚决遏制重特大安全事故频发的势头。党的十六届五中全会更是把“促进安全生产状况进一步好转”作为“十一五”时期我国经济社会发展的主要目标之一。

危险化学品是安全生产工作的重点行业、热点领域。然而,由于经济成分的多元化、从业人员的复杂化、生产工艺的多样化带来了诸多新问题,以及从业人员总体素质不高、基础设施建设不完善、安全投入欠账严重等因素的影响,违章操作、违章指挥现象屡禁不止,事故隐患层出不穷,最终导致各类事故频发,给国家财产和人民的安全健康造成了重大的损失,社会影响较大。

在此形势下,国家安全生产监督管理局按照党中央、国务院的要求,不断贴近实际、贴近基层、贴近群众,切实实现工作重心的下移,从事故频发的根本原因出发,本着以人为本的原则,为提高危险化学品生产企业从业人员的安全素质和操作技能,组织编写了这套适合危险化学品生产企业一线操作人员的安全操作培训教材,旨在提高他们的安全意识、操作技术和防范技能,努力消除由于人为因素引发的事故,推动危险化学品行业安全生产形势好转。

本套教材,完全依据国家安全生产监督管理局《关于生产经营

单位主要负责人、安全生产管理人员及其他从业人员安全生产培训考核工作的意见》(安监管人字〔2002〕123号)的要求,由富有理论知识和实践经验的专业人员分专业进行编写,并经专家组审定通过。为了突出实用性、科学性、超前性,该书编委会充分考虑了当前从业人员的总体文化水平,力求做到语言简明、通俗易懂。首批教材共出版9本,它们分别是:《危险化学品安全生产基础知识》、《石油化工生产安全操作技术》(催化、常压)、《石油化工生产安全操作技术》(乙烯、丙烯)、《氯碱生产安全操作技术》、《纯碱生产安全操作技术》、《氮肥生产安全操作技术》、《磷肥生产安全操作技术》、《农药生产安全操作技术》、《煤化工生产安全操作技术》。

希望这套培训教材的出版,能让每一位岗位工人用最新的理念引导自己,用最新的操作知识武装自己,通过实现每一个岗位的安全,实现整个系统的安、稳、长、满、优周期运行,从而促进企业经济效益的提高。

目 录

前言

第一章 概述	(1)
第一节 农药工业概论	(1)
第二节 农药生产与安全	(5)
思考题	(8)
第二章 有机磷农药生产的安全技术	(9)
第一节 发展概况	(9)
第二节 有机磷农药生产安全技术	(11)
思考题	(29)
第三章 光气化农药生产的安全技术	(30)
第一节 生产过程简述	(30)
第二节 生产过程的职业危害	(34)
第三节 主要控制措施	(41)
思考题	(47)
第四章 氰戊菊酯生产安全技术	(48)
第一节 概述	(48)
第二节 对氯氰苯生产工艺及安全技术	(50)
第三节 醚醛生产工艺及安全技术	(71)
第四节 氰戊菊酯生产工艺及安全技术	(85)
思考题	(100)
第五章 农药加工的安全技术	(102)
第一节 概述	(102)
第二节 粉剂与可湿性粉剂	(103)
第三节 颗粒剂	(105)
第四节 乳油	(106)

第五节	胶悬剂和微囊水悬剂·····	(108)
第六节	气雾剂·····	(111)
第七节	包装的安全技术·····	(113)
思考题	·····	(115)
第六章	安全检修·····	(116)
第一节	检修的安全管理·····	(116)
第二节	装置的安全停车和处理·····	(119)
第三节	检修安全·····	(124)
思考题	·····	(132)
第七章	常见农药中毒的防治·····	(133)
第一节	主要病因·····	(133)
第二节	毒性作用·····	(133)
第三节	临床表现·····	(135)
第四节	治疗处理·····	(139)
思考题	·····	(141)
第八章	劳动防护用品的正确使用和维护·····	(142)
第一节	劳动防护用品的作用·····	(142)
第二节	劳动防护用品的使用与维护·····	(143)
思考题	·····	(149)
第九章	典型案例分析·····	(150)

第一章 概 述

第一节 农药工业概论

农药通常指用来消灭对人类有害的生物的化学物质。在农业有害生物的综合防治体系中,农药是普遍使用、必不可少的有效防治措施,在保证农业高产、稳产方面发挥了很大作用。

农药产品可以有多种分类方法。按用途可分为:杀虫剂、杀螨剂、特异性昆虫控制剂、杀菌剂、杀线虫剂、除草剂、植物生长调节剂、杀鼠剂、杀软体动物剂、杀蛭螭剂、杀生物剂等。

杀虫剂又分为:有机氯杀虫剂、有机磷杀虫剂、氨基甲酸酯杀虫剂、拟除虫菊酯杀虫剂等。在 DDT、六六六等品种被禁用后,氨基甲酸酯与有机磷、拟除虫菊酯并列为杀虫剂三大支柱,其品种与销售额均列有机磷之后居第二位。

杀菌剂按其性质和应用方法可分为保护剂、铲除剂和内吸剂三种。20 世纪 60 年代中期,以内吸治疗作用为特点的内吸杀菌剂的出现成为杀菌剂发展史上的一个转折点。内吸杀菌剂包括以萎锈灵为代表的丁烯酰替苯胺类杀菌剂、以苯菌灵为代表的苯并咪唑类杀菌剂和以甲菌啉、乙菌啉为代表的嘧啉类杀菌剂。在内吸杀菌剂诸多结构类型中,苯并咪唑、三唑和苯丙氨酸占有更为显赫的位置。苯并咪唑类杀菌剂中最具代表性的品种是苯菌灵和多菌灵。

除草剂按化学结构可分为芳氧环基羧酸类、苯甲酸类、酰胺类、均三嗪类、脲类、二硝基苯胺类、氨基甲酸酯类和硫代氨基甲酸酯类、磺酰脲类、二苯醚类、酚类、卤代脂肪酚类、杂环类、有机磷类等各种除草剂。其中脲类除草剂、氨基甲酸酯类和硫代氨基甲酸酯类除草剂都是采用光气为原料生产的。

目前在讨论农药生产问题时,主要是指化学农药。所谓化学

农药,一般是指用于防污治农、林、牧业病、虫、草、鼠害和其他有害生物(含卫生害虫)以及调节植物生长的药物及加工制剂。

一、世界农药发展概况

农药的使用可追溯到公元前 1000 年。在古希腊,已有用硫磺熏蒸害虫及防病的记录。中国也在公元前 7—公元前 5 世纪用莽草、蜃炭灰、牡鞠等灭杀害虫。但作为农药大规模发展的历史,大致可以 20 世纪 40 年代为界来划分:20 世纪 40 年代以前,以天然药物及无机化合物农药为主的天然和无机药物时代;从 20 世纪 40 年代初期开始进入有机合成农药时代。

1. 天然药物时代

人类在早期生产实践中逐渐认识到一些天然物具有防治农牧业中有害生物的性能。到 17 世纪,已发现了某些真正具有实用价值的农用药物。他们把烟草、松脂、除虫菊、鱼藤等杀虫植物加工成制剂作为农药使用。1763 年,法国人用烟草和石灰粉防治蚜虫,这是世界上首次报道的杀虫剂。1800 年,美国人发现除虫菊粉可以杀灭虱、蚤,并于 1828 年将除虫菊花加工成防治卫生害虫的杀虫粉。这类药剂的普遍使用,是早期农药发展的重大事件,这类药剂至今仍在使用。

2. 无机药物时代

开发最有代表性的无机农药是铜制剂和砷制剂等。1882 年法国的 P. M. A. Millardet 在波尔多地区发现硫酸铜与石灰水混合溶液有防治葡萄霉病的效果,由此出现了波尔液,并从 1885 年起作为保护性杀菌剂广泛应用,直到目前仍在广泛应用。在无机杀虫剂中,砷酸钙、砷酸钠等被大量用作杀虫剂,亚砷酸盐、硼酸盐、氯酸盐等则被用作灭生性除草剂,亚砷酸、黄磷、硫酸铊、碳酸铜、磷化锌被用作杀鼠剂。

3. 有机合成农药时代

有机合成农药时代可分为有机合成农药前期和当代有机合成农药时期。

有机合成农药前期:首先是从有机氯开始,在 20 世纪 40 年代初出现了 DDT、六六六。第二次世界大战后,出现了有机磷类杀虫剂。20 世纪 50 年代又发展了氨基甲酸酯类杀虫剂。这三类农药成了当时杀虫剂的三大支柱。此外,有关杀菌剂、除虫剂、植物生长调节剂等农药也得到了发展。在这一时期是有机合成农药迅速发展的阶段。到 20 世纪 70 年代中期,世界农药产品已达 1300 种,年产达 5000t(折纯)的大吨位产品达 30~40 种,农药产量达 200 万 t(折纯)。

当代有机合成农药时期:由于环境保护的要求,人们把新农药的开发目标转向易降解、低残留、高活性及对环境有益、对生物比较安全的方向发展。在杀虫剂方面,仿生农药如拟除虫菊酯类、沙蚕毒素类农药的开发利用,尤其是拟除虫菊酯类杀虫剂的开发,被认为是杀虫剂农药的一个新的突破。另外还开发了不少能抑制昆虫生长的调节剂(又称第三代杀虫剂)和昆虫行为调节剂(又称第四代杀虫剂)。在杀菌剂方面,开发出许多含氮杂环化合物,其中以三唑类杀菌剂的开发最为突出。在除草剂方面,高活性的磺酰脲类和咪唑啉酮类除草剂的开发,可谓是除草剂领域的一大革命。在这一时期,植物生长调节剂的发展也十分引人注目。

目前,世界农药总产量(以有效成分计)达 200 多万 t,生产使用的主要农药原药达 100 多种。在总产量中,大吨位的品种主要是有机氯、有机磷、氨基甲酸酯类化合物。其中除草剂 80 万 t,占 40%;杀虫剂 70 万 t,占 35%;杀菌剂 40 万 t,占 20%;其他约 10 万 t,占 5%。

二、我国农药发展概况

我国是使用农药最早的国家之一,有着十分悠久的历史。但是作为当代农药发展来说,我国农药工业发展却落后于世界较发达国家,主要是从解放后才真正开始起步。1950 年开始生产六六六;1957 年中国建成了第一家有机磷杀虫剂生产厂,开始了有机磷杀虫剂的生产;20 世纪六七十年代,主要发展有机氯、有机磷和

氨基甲酸酯类杀虫剂品种,同时杀菌剂和植物生长调节剂也得到了发展;1973年,我国停止使用汞制剂,并开发了稻瘟病、多菌灵等杀菌剂以代替汞制剂;自70年代后期到80年代,高效、安全的农药新品种不断得到开发;1983年,我国停止使用了高残留有机氯杀虫剂六六六、DDT等品种,替代农药品种不断发展,扩大了有机磷和氨基甲酸酯类农药的产量,并开发了拟除菊酯类及其他杀虫剂。其主要品种见表1-1。

表 1-1 我国各时段主要农药品种情况

年 代	农 药 品 种
1949 年以前	砷酸钙、砷酸铅、硫酸铜、硫磺、鱼藤酮、除虫菊等
1949~1960 年	DDT、六六六、敌百虫、对硫磷、代森锌、福美双、2,4-滴、奈乙酸等
1960~1983 年	乐果、马拉硫磷、敌敌畏、杀螟硫磷、甲胺磷、甲基对硫磷、久效磷、甲奈威、杀虫脒、异丙威、敌鼠钠、杀鼠灵、稻脚青、稻温净、井冈霉素、多菌灵、除草醚、绿麦隆、莠去津、西玛津、草甘磷、赤霉素、乙烯利、矮壮素等
1983~1994 年	甲基对硫磷、辛硫磷、三唑磷、啶硫磷、水胺硫磷、氧乐果、溴丙磷、克百威、灭多威、胺菊酯、氰戊菊酯、氯氰菊酯、甲氰菊酯、杀虫双、双甲脒、速螨酮、四螨嗪、阿维菌素、粉锈宁、克瘟灵、甲霜灵、代森猛锌、甲基硫菌灵、百菌清、丁草胺、禾草丹、草除啉、乙草胺、氯磺隆、甲磺隆、溴敌隆、溴鼠隆、多效唑、芸苔素内酯、助壮素等

三、农药在农业中的地位 and 作用

农药是农业生产中十分重要的生产资料,其作用是不容置疑的。据有关调查资料表明,如不施用农药,因受病、虫、草害的影响,人均粮食将损失近 1/3。1984 年据美国估计,不使用农药,作物损失达 100 亿美元,使用农药的费用大约是 25 亿美元,即农药投入 1 美元,可回收 4 美元。我国粮食作物由于使用化学农药,每

年挽回的粮食损失占总产量的 7% 左右。显而易见,农药的使用给人们带来了巨大的效益,为人类的生存做出了重大贡献。

第二节 农药生产与安全

一、农药生产的特点

农药属精细化工产品,其生产具有化工生产的共通特点,即工艺过程复杂、危险危害物质种类多、危害性高、分布广,在生产过程中极易发生燃烧、爆炸、中毒、化学灼伤等事故,较其他行业有更大的危险性。具体特点可归纳为以下 3 点:

①农药生产使用的原料、半成品和成品种类繁多,绝大多数是易燃、易爆、有毒害、有腐蚀的危险化学品,如氯气、黄磷、三氯化磷、甲醇、乙醇、苯类、光气、异酯、氨、苯酚等。这给生产过程中原材料、中间产品和成品的储存及运输都提出了特殊的要求。

②农药生产工艺过程复杂。农药的合成往往要经过多道工序才能完成,基本上包含了化工生产的每个生产单元,即反应、脱溶、结晶、离心(或抽滤)、干燥、粉碎等。根据反应的要求有些产品需在高温、高压下进行,有的需在低温、高真空下进行。

③农药生产间歇装置较多。随着技术的进步,农药生产的水平较以前有很大提高。但由于农药生产工艺过程较复杂,间歇生产仍占很大比例。如甲胺磷、敌敌畏、吡虫啉、草甘磷等大宗产品的生产仍为间歇式生产。在间歇操作时,由于人机接触过于靠近、岗位环境差、劳动强度大,易发生各种事故。

二、农药生产事故的特征

农药生产为化工生产的一种,其特征基本上是由所用原料特性、加工工艺和生产规模所决定的,为了预防事故,必须了解这些特征。

1. 火灾爆炸中毒事故多且后果严重

根据我国 30 余年的资料统计,化工厂火灾爆炸事故的死亡人

数占因工死亡人数的 13.8%，居第一位；中毒窒息事故致死人数占 12%，居第二位；高空坠落和触电死亡人数所占比例，分别居于第三、第四位。

很多化工原料自身具有的易燃性、反应性和毒性等特性导致了上述事故的频繁发生。反应器、压力容器的爆炸以及燃烧传播速度超过音速时的爆轰，都会造成破坏力极强的冲击波，冲击波超压达 0.2atm^* 时会使砖木结构建筑部分倒塌、墙壁崩裂。如果爆炸发生在室内，压力会增加 7 倍，任何坚固的建筑物都承受不了这样大的压力。

由于管线破裂或设备损坏，大量易燃气体或液体瞬间泄漏，便会迅速蒸发形成蒸气云团，并且与空气混合达到爆炸下限，随风漂移。如果到居民区遇明火爆炸，其后果是难以想像的。据估计，50t 的易燃气体泄漏会造成直径 700m 的云团，其辐射强度将达 $14\text{W}/\text{cm}^2$ ，而人能承受的安全辐射强度仅为 $0.5\text{W}/\text{cm}^2$ ，同时，还会因缺氧窒息而死亡。

多数化学物质对人体有害，生产中由于设备密封不严，特别是在间歇操作中泄漏的情况很多，容易造成操作人员急性或慢性中毒。据化工部统计，因一氧化碳、硫化氢、氮气、氮氧化物、氨、苯、二氧化硫、光气、氯化钡、砷化物等 16 种物质造成的中毒、窒息死亡人数占中毒死亡总人数的 87.9%。而这些物质在一般农药企业中都是常见的。

农药装置的大型化使大量化学物质处于工艺过程中或储存状态，一些比空气重的液体如氨、氯等，在设备或管道破口处以 $15^\circ\sim 30^\circ$ 呈锥形扩散，在扩散宽度 100m 左右时，人还容易察觉迅速逃离，但毒气影响宽度可达 1km 或更多，在距离较远而毒气浓度尚未稀释到安全值时，人则很难逃离，1984 年印度博帕尔事故造成 2000 余人死亡就是一起经典案例。

* $1\text{atm}=101\,325\text{Pa}$ ，下同

2. 正常生产时事故发生多

正常生产活动时发生事故造成的死亡人数占因工死亡总数的66.7%，而非正常生产活动时仅占12%。

①农药生产中有许多副反应产生，有些机理尚不完全清楚；有些则是处在危险边缘（如爆炸极限）进行生产的，如三氯乙醛尾气的处理等。生产条件稍一波动就会发生严重事故，间歇生产更是如此。

②农药生产影响工艺的干扰因素很多，设定的参数很容易发生偏移，而参数的偏移也是事故的根源之一。即使在自动调节过程中也会产生失调或失控现象，人工调节更易发生事故。

③由于人的素质或人机工程设计欠佳，往往会造成误操作，如看错仪表、开错阀门等。尤其在现代化的生产中，人是通过控制台进行操作的，发生误操作的机会更多。

3. 材质和加工缺陷以及腐蚀的特点

农药企业的工艺设备一般都是在严酷的生产条件下运行的。腐蚀介质的作用，振动、压力波动造成的疲劳，高低温对材质的影响等都是安全方面应引起重视的问题。

农药生产设备的破损与应力腐蚀裂纹有很大关系。设备材质受到制造时的残余应力和运转时拉伸应力的作用，在腐蚀环境中就会产生裂纹并发展长大。在特定条件下，如压力波动、严寒天气就会引起脆性破裂，造成巨大的灾难性事故。

制造农药生产设备时除了选择正确的材料外，还要求正确的加工方法。以焊接为例，如果焊缝不良或未经过热处理则会使焊区附近材料性能劣化，易产生裂纹使设备破损。

4. 事故的集中与多发性

农药生产常遇到波动性多发的情况，给正常生产带来困难。农药生产装置中的许多关键设备，特别是高负荷的塔槽、压力容器、反应釜、经常开闭的阀门等，运转一定时间后，常会出现多发故障或集中发生故障的情况，这是因为设备进入到寿命周期的故障

频发阶段。对待多发事故必须采取预防措施,加强设备检测和监护措施,及时更换到期设备。

思 考 题

1. 农药生产的特点有哪些?
2. 农药生产事故的特征有哪些?

第二章 有机磷农药生产的安全技术

第一节 发展概况

有机磷化合物作为农药使用迄今已有近 50 年的历史。虽然有机磷化学的研究早在 19 世纪末 20 世纪初就得到广泛开展,然而它们的生物活性直到 1932 年才被 Lange 和 Krueger 所发现。这对于有机磷化合物进入实用性阶段是一个有力的促进。特别是第二次世界大战期间,英国的 Saunders 和德国的 Schrader 两个研究组在合成有机磷神经毒剂时,发现若干化合物对昆虫有优良的毒效。1941 年 Schrader 合成出第一个内吸性杀虫剂——八甲基焦磷酸酰胺(OMPA),还合成了四乙基焦磷酸酯(TEPP),并于 1944 年在德国商品化生产。

此前这些工作都是保密的,二次世界大战后德国的秘密工业和研究均被公开,其中 Schrader 的研究结果被英国军事调查委员会(BIOS)于 1947 年在 BIOS1095 号报告上发表。尤其是 1944 年 Schrader 合成的代号为 E605 的化合物,以其广谱、高效的杀虫活性引人注目,许多公司争相投产。E605 的问世是有机磷化合物在实用上的一大突破,是农药研究中的重大成就。以此为结构母体稍加修饰,许多国家合成出若干 E605 类似物,都表现出优良的杀虫活性且对哺乳动物毒性很低,如氯硫磷、倍硫磷、杀螟松等。

1950 年美国氰胺公司合成出对哺乳动物低毒的杀虫剂——马拉硫磷,它属于二硫代磷酸酯类化合物,自此促使这类杀虫剂的研究迅速开展。

1952 年 W. Perkow 发现了合成乙烯基磷酸酯的新反应,称作 Perkow 反应。这类化合物具有优异的杀虫活性,如敌敌畏、速灭磷等。