



农藥代森鋅的制备及应用

李 炳 藻 編 著
袁 波

周 作 惠 校 閱

上海科学技术出版社

內 容 提 要

代森鋅為一種優良多效殺菌劑。對植物所感受的真菌性疫病大部份可以防治，但對植物和人畜却不發生任何毒害，故國外有農業殺菌萬靈丹之稱。

本書除介紹代森鋅的性狀和藥效外，對製備的化學反應原理、生產工藝流程、設備、佈置以及製備的操作等，分別按照胺化、脫酸、合成、置換以至干燥、包裝等工序，逐一作較詳的介紹。內容多半為作者在工作中摸索得來的經驗體會，部份為國內未發表的資料，可供各地公社、農藥廠等關於代森鋅原粉的製造或制劑的配製和施用上作參考。

農藥代森鋅的製備及應用

李炳藻 袁波 編著

周作惠 校閱

上海科學技術出版社出版

(上海南京西路2004號)

上海市書刊出版業營業許可證出093號

上海市印刷六廠印刷 新華書店上海發行所總經售

開本787×1092 1/32 印張14/32 字數24,000

1959年7月第1版 1959年7月第1次印刷

印數1—4,000

統一書號：16119·179

定價：(十)0.13元

代 序

本書的編写是为了支援农业生产和地方工业建設的需要，故全書內容多偏重于工艺实用及設備方面的討論，关于理論部分，則甚少論及。加以我厂代森鋅試生产車間，投入生产为时只有半年，在經驗方面仅系初步摸索，多不成熟。我們虽然尽了較大的努力，恐尚不能滿足讀者的要求，錯誤及遺漏之处，更所难免。希讀者同志随时来函指正，以便使本書及我厂生产同时获得改进！

張店农藥厂試驗室

1958. 9. 10.

目 錄

前 言	1
(一)代森鋅的性狀及藥效	1
(二)代森鋅製備的化學反應原理	3
(三)代森鋅的生產工藝流程	9
(四)主要設備及車間布置	10
(五)代森鋅的製備操作及原料配比	22
(六)原料消耗定額	27
(七)產品及中間品的分析方法	27
(八)代森鋅幾種制劑的施用方法	31
編後語	34
主要參考文獻	34

前 言

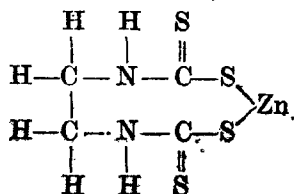
代森鋅是一種優良的多效殺菌劑，非但可以預防和治療果樹、蔬菜及其他農作物的疫病，而且由於殺菌力強大，施用量極小，估計每畝每年的總施用量僅為 0.5~1 公斤，費用亦極低廉。另外一個優點是，這一殺菌劑對植物不發生任何藥害，對人畜亦不表現任何毒性。因此在其他國家已經大量施用。在日本甚至認為是農業殺菌的“萬靈丹”。

我廠（張店農藥廠）自 1957 年初開始試制，至 1958 年 3 月份始初步投入生產，為了實現農藥生產能遍地開花，適應農業生產大躍進的要求，所以我們寫出了這本小冊子，以供國內農藥生產上的參考。

（一）代森鋅的性狀及藥效

（1）代森鋅的性狀

代森鋅的化學名稱是“乙烯基-雙-二硫代氨基甲酸鋅”（Zinc ethylene bisdithiocarbamate），其分子結構式為：



註：代森鋅為外國商品名稱“Dithane Z-78”的譯名，外國商品名稱又有 ZINEB, Parate 等；日本譯為“退疫散”。

代森鋅是一種白色結晶，呈輕質粉末狀（若製造中操作掌握不夠嚴格或成品漸次分解，可能帶微灰或微黃等不正常顏色），不溶于水，但具有吸濕性，在空氣中慢慢地吸收水份，分解而放出二硫化碳，以致漸次失效；在紫外線的照射下也會逐漸分解而降低質量；故在貯藏期間須嚴密地避光及防濕。

（2）代森鋅的藥效

代森鋅的藥效，在前言內已有述及。必須指出：代森鋅所能防治的疫病極為廣泛，就其主要的來說，有麥類的各種銹病、霉病；馬鈴薯的晚疫病；甘薯的軟腐病、黑斑病；瓜類（如黃瓜、西瓜、甜瓜等）的炭疽病、霜霉病；豆類（蚕豆、豌豆）的根腐病；蔥類的軟腐病及青霉病；白菜的霜霉病等。其他十字花科如蘿卜、菜花、蔓菁、大頭菜等的軟腐病、炭疽病及黑白斑等病；番茄、青椒、茄子等的輪紋病等；特種經濟作物如烟草的立枯病、野花病、赤星病、炭疽病等；啤酒花的軟腐病；花生及甜菜的褐斑病；茶樹的赤白星病、炭疽病、熱病等；蘋果的赤白斑病、黑斑病、火傷病等；梨的赤星病；桃、梨及杏的穿孔菌病；柿子的炭疽病；葡萄的房枯病、黑痘及晚腐病等；櫻桃的落葉病等。

代森鋅對果樹及蔬菜的各種銹病及霜霉病尤具特效，較銅制剂及無機硫制剂為安全，而且效力更大。對果樹施用後，絕不殘留污染斑點，亦為其優點之一。

代森鋅對上述作物以外的花卉等的真菌性病害，亦具有極高的防治效用。總之，代森鋅對植物所感受到的任何種真菌性病大部分可以防治。若將代森製成鐵鹽（乙炔基-双-二硫代氨基甲酸鐵）則對果樹的各種疫病防治效果更高（因代森鐵鹽為水溶性，當噴射於果樹後，可形成連續性的薄膜），但因代森鐵鹽的應用範圍不如代森鋅鹽廣泛，故在生產中仍以代森鋅為較普遍。

(二)代森鋅制備的化學反應原理

代森鋅制備中的化學反應，並不十分複雜，其主要反應可分為四個步驟，茲分述如下：

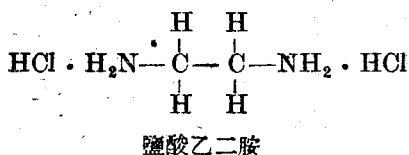
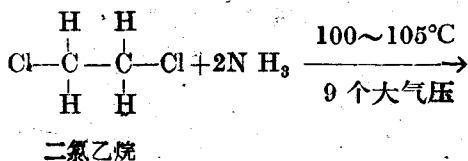
(1) 胺化 在有機化學反應中，凡鏈形化合物含有氯根的，多半可以與氨水化合而形成胺基化合物。基於這個原理，二氯乙烷與氨水化合可生成乙二胺，而乙二胺為制成代森鋅的基本中間體，所以在代森鋅的制備中首先就採取了這個化學反應的過程。

二氯乙烷與濃氨水在 65°C 常壓下亦可進行反應而形成乙二胺，但所需時間太長（約需 40~50 小時左右），這樣便不適合工業生產的要求。為了克服這個缺點，便不得不尋求這個化學反應的適宜條件。根據一些參考資料及我們自己所作試驗的體會，均認為在這個反應中溫度越高，氨水濃度越大，則反應進行得越快。但氨水濃度大而溫度再行升高時，則毫無疑問地氨將被蒸發而失效，因此又必須進行密閉反應操作。這一步反應必須在高压下進行。

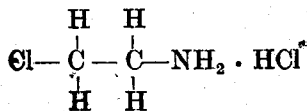
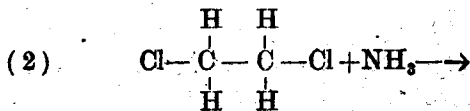
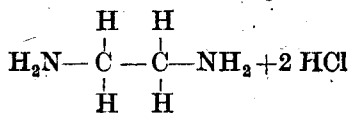
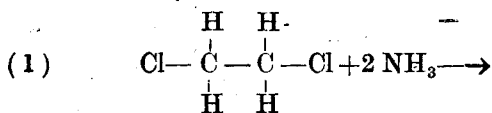
另外一個問題就是溫度升高，則副反應的進行亦加多而生成大量的副產物如二乙三胺及三乙四胺或更高的高分子聚合物，如此則影響產品的收率。根據一般參考資料多認為這個反應是在 $115\sim 120^{\circ}\text{C}$ （或更高的溫度 130°C 左右）進行反應，所達到的壓力約為 10 個大氣壓。反應時間約為 3 小時。然而根據這個條件進行操作，收率方面仍感太低，因此我們改變了反應高压罐的加熱形式，在 $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ 進行反應，所需的時間也僅為 20 分鐘左右，為了保證反應的完全起見，我們認為以反應 30 分鐘為

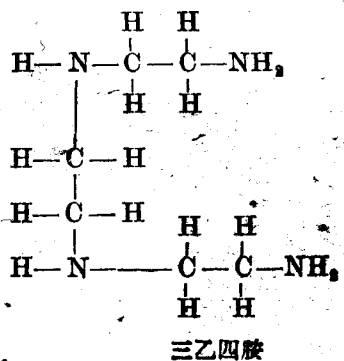
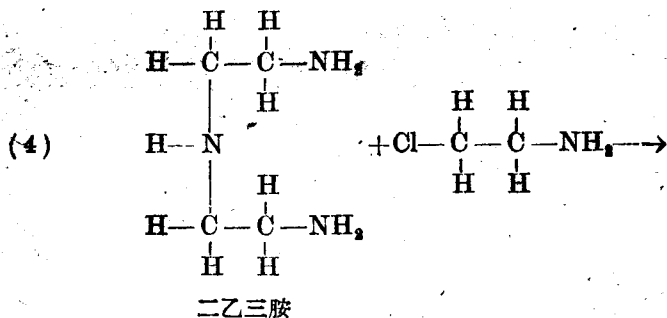
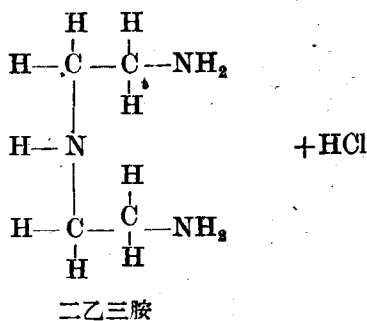
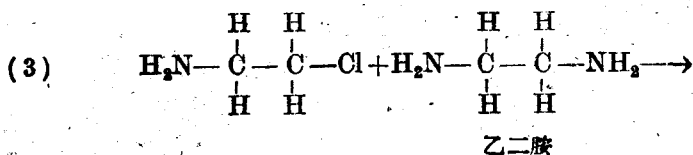
适宜。所达到的压力一般的则仅为 8.5~9 个大气压。

、这个工序中的主要反应可以方程式表示如下：



鹽酸乙二胺脫去鹽酸后即成为乙二胺。乙二胺为制备代鎂鋅所需要的中間产品。但温度較高而且所加的氨水配比过小时，則甚易形成如前所述的副产品。其副反应可以方程式表示如下：

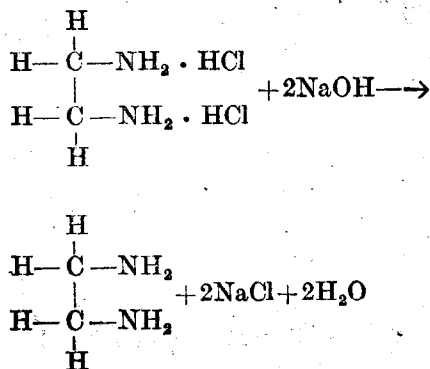




根据上列副反应的反应式, 可知形成大量不必要的副产品, 显然由于氨水的配比过小。若欲避免这些副产品的形成, 除了尽量采取较低的反应温度外, 还必须加大氨水的用量, 使反应物迅速的轉化成鹽酸乙二胺而不形成胺基氯乙烷。根据其他参考資料, 多采用氨的用量为理論量的 8~12 倍。但是通过試驗, 我們認為氨的用量为理論量的 9~10 倍时, 已足可达到要求。反应完毕后, 剩余的氨可設法回收。回收率可达到 85% 以上, 故不致造成浪費。

(2) 脫酸 在胺化反应中生成鹽酸乙二胺及部分副反应的产品, 且有相当量的氯化銨形成。因在代森的制备中需要的中間体是乙二胺, 且須使生成的乙二胺与杂质分离, 因此就必需进行脫酸及蒸餾的工序。

脫酸反应系使鹽酸乙二胺与氫氧化鈉进行中和反应, 使形成乙二胺及氯化鈉。其反应方程式如下:

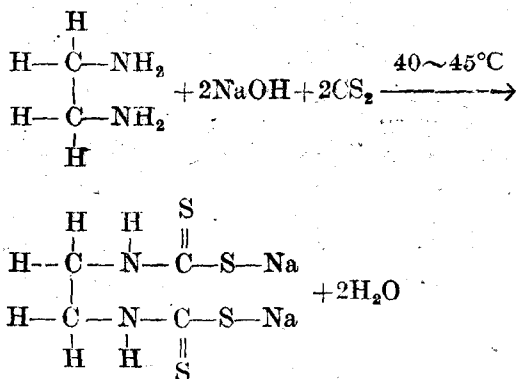


在脫酸反应中, 所有在胺化反应中所生成的胺基化合物均將脫去氯化氫而形成游离的胺基化合物水溶液, 則可利用其沸点不同的原理而进行分餾。当分餾时初餾出物为大量的水份, 可

以弃去，而 115~120°C 的馏份，则为乙二胺的水溶液应收集起来（因其他副产品的沸点均较高）。

在胺化反应中，总有一部分氯化铵形成，故在脱酸时即有一部分氨生成，因此必须设法回收所生成的氨，以备循环使用。

(3) 合成 使乙二胺在碱性溶液中与二硫化碳化合而生成代森钠盐，其反应方程式为：



乙烯基-双-二硫代甲酸钠

此步合成反应所用的乙二胺溶液浓度要求并不严格。凡其浓度在 5% 以上时，即可用于合成代森。若乙二胺的浓度较高时，则反应的进行较快，若能调节使乙二胺溶液的比重与二硫化碳的比重^①相同时，则二者混合较易，合成的反应速度亦增加，但将脱酸工序中所蒸出的乙二胺水溶液，加以浓缩，则诸多困难，故可在乙二胺水溶液中加入计算量的氢氧化钠，增加溶液的比重，使之接近二硫化碳的比重。

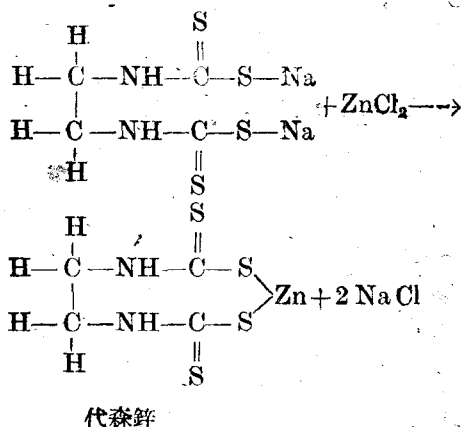
因每次脱酸所蒸出的乙二胺水溶液浓度不能一致，且每次的收率也不全同，故当制成乙二胺水溶液后，可用盐酸滴定，计

① 二硫化碳在常温时为液体，比重 1.2927，熔点 -111.6°C，沸点 46.25°C。

算乙二胺的总含量, 然后确定氢氧化钠及二硫化碳的用量。一般可使氢氧化钠超过理论量约 5%, 二硫化碳超过理论量约 10%。

合成反应的温度越高, 则反应进行越快。但反应温度过高时, 尚未反应的二硫化碳易被蒸出, 故其反应温度以在 40°C 左右为最适宜。

(4) 置换 合成工序所制成的代森钠盐水溶液, 若与锌的无机盐作用时, 则可生成代森锌的白色沉淀, 其化学反应式如下:

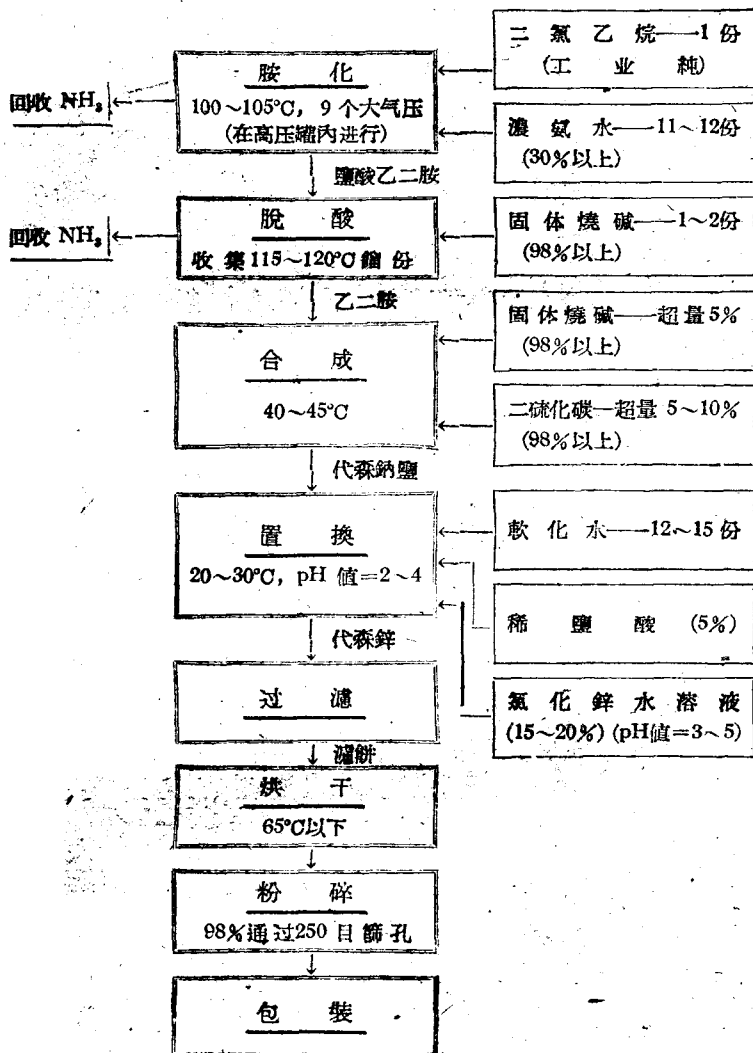


此步置换反应可在常温下进行。所用的氯化锌亦可用其他锌的无机盐(如 ZnSO_4 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 等)代替。但此反应必须在微酸性中进行, 其 pH 值宜保持在 2~4 之间; 因在碱性中可能生成一部分氢氧化锌的沉淀而致影响产品的质量。

据参考资料及试验的证明, 认为置换后所生成的代森锌沉淀, 若在微酸性的母液中存置 3~5 小时, 然后过滤, 则可以增加代森锌成品在贮存期间的稳定性。

(三)代森鋅的生產工藝流程

茲將代森鋅的生產工藝流程，制圖表示如下：



(四)主要設備及車間布置

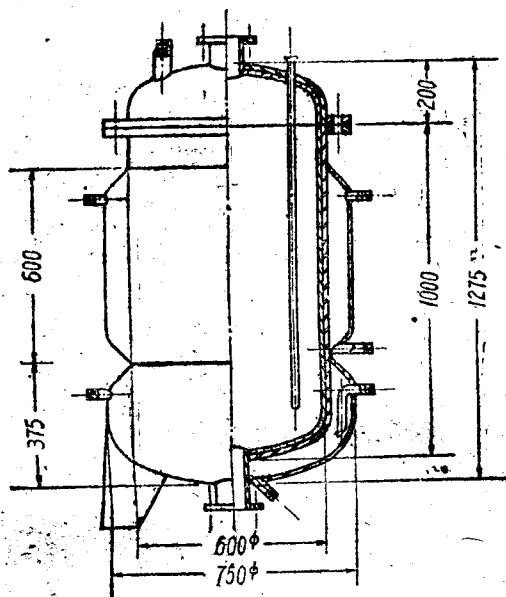
本書的編写,系供建立小型生产工厂参考之用,故在車間产量的要求暫以日产量 100~120 公斤为标准。若建厂單位要求建立規模較大的車間时,亦可按照比例計算而予以适当的扩大。

为了参考时簡明起見,本章仍按生产工序进行介紹。茲分別叙述如下:

(1) 胺化: 胺化工序为制备代森鋅工艺中影响代森鋅产品收率的关键所在。故对胺化設備必須作較詳的研討, 始克避免不必要的困难及浪費。

① 高压反应罐的形式 因为我們的胺化反应是在 100~105°C 的温度下进行的, 所以采用蒸汽加热的方式較為适宜, 而且易于掌握。因此高压反应罐是采用蒸汽外套的加热形式。

胺化反应的进行, 必須使二氯乙烷与濃氨水有优良的混合条件, 始能达到反应进行迅速的要求。但二氯乙烷与濃氨水又彼此不能互相溶解, 而且比重也悬殊甚大。若欲达到混合均匀的目的, 則在高压反应罐內安裝攪拌器似乎是輕而易举。但在高压設備中安裝攪拌器則諸多困难(如漏气、潤滑及維護檢修等)。因此我們通过試驗証明, 認為胺化的高压反应罐在反应进行期間, 若能使上部与下部的温度不同(即上部温度較低, 而底部温度較高), 而形成一定的温度差时, 則反应液在胺化罐內即可形成强烈的对流而自行攪拌混合。所以可將高压罐的蒸汽外套分为上下兩段。当反应进行时使用下段的蒸汽外套, 而在驅氨时則上下兩段蒸汽外套同时并用。高压反应罐的具体結構如图 1 所示。



規格:

1. 总容积=300 升。
2. 工作压力=16个大气压。
3. 耐压試驗=25个大气压。
4. 澆鑄硬鉛襯里 (硬鉛含錫 7~8%, 厚 10%)。
5. 使用溫度=100 ~ 120°C。

說明:

1. 罐体用12%鋼板焊制。
2. 汽套用 10% 鋼板焊制。
3. 罐体内部用3%不銹鋼 (或硬鉛) 襯里。
4. 全部管头都須耐蝕。
5. 上图單位为毫米。

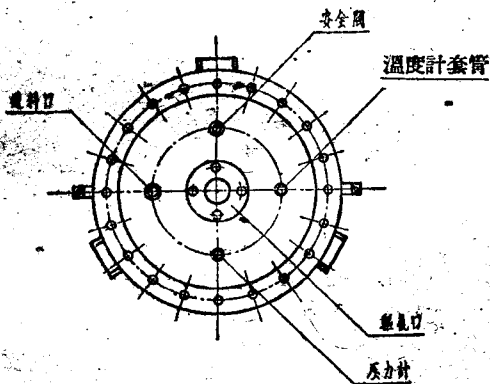


图 1 胺化高压罐

高压反应罐的直径越大, 则反应的接触面也越大, 可使反应

进行迅速。但若用相同的材料，当反应罐的直径增加，则反应罐的耐压强度即相对的减弱。因此我们认为高压反应罐的直径与高度的比例，以高度为直径的 2 倍左右为宜。

② 高压反应罐的材料 高压反应罐的罐体可采用钢板焊制。若按照图 1 的规格，则采用 12 毫米厚的钢板即能适应（若反应罐的直径增大，则必须通过计算及试验来决定钢板的厚度）。

高压反应罐内的反应液的腐蚀性极强，故高压反应罐内必须衬以耐蚀材料。根据实际经验及参考文献的记载，均认为不锈钢衬里为最理想。为了补救不锈钢缺乏的困难，亦可采用纯铅或硬铅（含锑约 8%）衬里。经试验证明，若用 8~10 毫米厚的铅衬里，足可安全使用 3,000~4,000 次。但在加衬铅衬里时，必须采取浇铸的加工方法，始克应用。如用一般的搪铅或挂铅衬里，则甚易脱落。须切实注意。

罐体内部，凡与反应液接触的部分，均须全部加敷耐蚀材料，或采用不锈钢零件（如管子头、温度计套管及闸门等），尤其是所有的闸门，均以采用不锈钢制品为宜。

注：旅大市工业局试验所，曾采用在高压反应罐内安装搅拌器的方法，结果是反应温度为 116~123°C 保持 10 分钟，即可使二氯乙烷完全参加反应，并无剩余的二氯乙烷。

该局也曾用硫酸铜为催化剂，及用磷脂（油渣子）作乳化剂，而进行胺化反应的试验，结果认为磷脂较为满意，但在反应完毕后（反应时间 30 分钟）仍有剩余的二氯乙烷（详细情况可参考旅大市工业局试验所：代森锌中间试验报告）。

我厂在试制初期，亦曾采用了一系列的乳化剂（如皂角素、皂角粉、肥皂等）及催化剂（如氯化铜、氯化亚铜及其他金属等）的试验，都认为不够满意，所以最后采取了改装胺化罐而不加任何催化剂或乳化剂的方法。

旅大市工业试验所在试制过程中采用了铸铁高压罐，但在生产中是否可能适用，尚未作结论。

我厂在试制中曾采用钢板焊制高压罐，但腐蚀过于严重，故认为在生产上不宜采用。

③ 高压反应罐的容积 若每日产量为 100~120 公斤代森锌, 則需用的二氯乙烷約为 50~60 公斤。胺化操作每次約需 5~6 小时(輔助工时計算在內), 因此胺化工序每次的加料量約为二氯乙烷 15 公斤。

每公斤二氯乙烷配合濃氨水后, 其反应罐所需的容积約为 20 升(設備利用率为 70%), 故高压反应罐的容积应为 300 升。

④ 高压反应罐的压力 胺化反应在开始加温后, 其内部压力即逐漸上升, 当反应温度到达 100°C 以后, 其内部压力將突然升高至 13 个大气压左右, 然后又开始下降, 至 8.5~9 个大气压后, 即行稳定而不再改变。因此, 反应压力虽然經常保持在 8.5~9 个大气压, 但罐体的耐压强度則必須在 13 个大气压以上。故高压反应罐的工作压力要求为 16 个大气压, 而冷磅耐压試驗, 則需要在 25 个大气压以上。

⑤ 氨吸收器 在胺化工序中所用的氨水, 大大过量, 故必須設法回收。回收的方法可采取直接用冷水吸收的方式。

吸收器所用的材料以能耐濃氨水的腐蝕为原則, 如此当然以用不銹鋼或陶瓷吸收器为宜, 但不銹鋼价格太貴而且資源缺乏, 而陶瓷的容积又不能过大, 因此吸收器的材料可采用鋼板。其耐蝕强度虽然較差, 但尚可应用, 且对产品污染亦不严重。

⑥ 胺化設備的布置 胺化設備除高压反应罐外, 尚有其他附屬設備, 为了避免过于瑣碎地叙述起見, 以图 2 表明如次。

(2) 脫酸: 脫酸工序的主要設備, 为脫酸罐及其附件。但其構造形式对操作時間及材料的使用关系, 亦相当重大, 故須加以分別說明:

① 脫酸罐的構造及材料 脫酸操作的温度为 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$, 故使用蒸汽加热是可能的。至于脫酸罐的構造形式, 亦可采用一