

化工技术参考資料

农药丛刊

(内部資料·注意保存)

第 9 号

(I) 代森鋅中間試驗报告

(II) 代森鋅試制总结

化学工业部技术司 合編
沈阳化工研究分院

1958. 10

目 录

(I) 代森鋅中間試驗報告	1
一、試制任务及摘要	1
1. 研究目的	1
2. 报告摘要	1
二、氨基二硫代甲酸鋅的制造	1
(一) 成品性質、規格及用途	1
1. 产品名称	1
2. 分子式及分子量	1
3. 分子构造式	1
4. 物理性質及化学性質	1
5. 成品規格	1
6. 产品用途	2
(二) 原料工业規格及分析方法	2
(三) 制造过程	5
1. 流程图	5
2. 流程說明	6
3. 小批生产代森設備一覽表	6
三、小批生产成本計算	6
四、实验及討論部份	7
五、藥效鉴定	9
六、代森試制技术操作規程	11
七、技术保安及劳动保护	13
八、結 語	14
(II) 代森鋅試制总结	15
一、前 言	15
二、代森鋅的性状及用途	15
三、代森鋅制备中的化学反应原理	16
四、試驗操作及討論	17
五、代森鋅的生产工艺操作綜合簡述	26
六、原料消耗定額	28
七、結 語	28
八、附 表	29

代森鋅中間試驗報告

旅大市工業局試驗所

一、試制任務及摘要

1. 研究目的：我國隨着農業合作化的發展，對農藥的需要極為迫切，尤其新的殺菌劑更為缺乏，為此依照華北農業科學研究所學習的資料為基礎，以試制氨基二硫代甲酸鋅的工業合成條件。

2. 報告摘要：本報告是敘述氨基二硫代甲酸鋅試制經過與結果試制分兩個階段進行。

前一階段是在華北農研王志忠先生指導下，利用國產二氯乙烷為原料試制成功氨基二硫代甲酸鋅。經過月餘時間使鹽酸乙二胺產率達到 75%，乙二胺產率達 65% 和鋅鹽產率達到 95%，其原料成本為 20,961 元/公斤。

後一階段是在本所進行，利用舊有改裝的以及增添的必要設備，為探索工業合成條件，進行中間試驗近一年時間，使氨基二硫代甲酸鋅總產率達到 75%，原料成本降低到 4.17 元/公斤。

除此以外，對製備鹽酸乙二胺的反應時間、配料比、乳化、攪拌反應、添加接觸劑和對製備乙二胺以鹽酸乙二胺溶液（反應液）直接蒸餾和以鹽酸乙二胺溶液回流反應以及對鈉鹽的中和和鋅鹽的色澤等作了條件實驗，提出了工業小批生產的工藝設計。

二、氨基二硫代甲酸鋅製造

（一）成品性質、規格及用途：

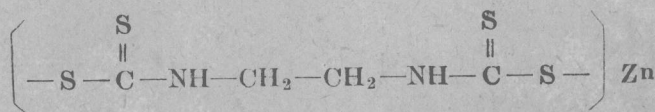
1. 產品名稱：

氨基二硫代甲酸鋅

2. 分子式及分子量：

分子式 $C_4H_6N_2S_4Zn$ 分子量：275,743

3. 分子構造式：



4. 物理性質及化學性質：

氨基二硫代甲酸鋅是灰白色粉末，分解後呈黃色，不溶於水，系吸濕性較強的物質。

5. 成品規格：

為灰白色粉末，細度 300 目以上，純度不低於 95%。

6. 产品用途:

氨基二硫代甲酸鋅是一种安全的杀菌剂,可用于噴霧及噴粉,商品制剂称“鋅伯”(Zimb)或代森Z—78,有可湿性剂与粉剂两种。

(1) 可湿性代森Z—78: 为淡灰黄色无定形粉末,含有效成份約65%左右,在水中呈两性反应。它防治的对象很广,特别是对于蔬菜病害的防治方面。

小麦: 銹病、赤霉病

瓜类: 炭疽病、霜霉病、細菌斑点病

黃瓜: 蔓枯病、灰色霉病、褐斑病

西瓜: 蔓割病、炭疽病。

甘薯: 黑星病

蕃茄: 輪紋病、疫病、煤霉病。

梨: 赤星病

馬鈴薯: 晚疫病

白菜: 霜霉病, 黑斑病、白斑病、黑点病、細菌病、腐敗病。

蚕豆: 銹病, 輪紋病。

菠菜: 霜霉病、白銹病

桃: 黑星病、細菌性穿孔病、白銹病、炭疽病。

柿: 疽炭、落叶病。

葡萄: 晚疫病、褐斑病。

菜豆: 炭疽病。

苹果: 瘡痂病、黑点病。

芹菜: 疫病

甜菜: 褐斑病、大根、黑腐病、青枯病、軟腐病、黑斑性細菌病、白金青病。

草莓: 灰色霉病。

(2) 代森Z—78粉剂: 为白色无定形粉末,含有效成份約4%,每公頃用量30—50公斤,散布时宜在早晚无风时进行。

代森Z—78粉末防治的对象与可湿性制剂相同。

(二) 原料工业規格及分析方法:

1. 規 格

(1) 二氯乙烷: 为透明无色液体, 沸点 33.7°C

比重 1.252, 純度不低于 95%。

(2) 氨水: 28%—30%, 比重 0.89—0.90

(3) 氫氧化鈉: 95% 工业用 (制备鈉盐, 配成 40% 濃度)

(4) 二硫化炭: 95% 比重 1.27

(5) 氯化鋅: 95% (配成 20% 溶劑)

(6) 硫 酸: 98% (配成 15% 溶液)

(7) 磷 脂: 工业用

2. 原料分析

(1) 二氯乙烷分析

用容积为 100 毫升 的量筒取 100 毫升 試液, 放在燒瓶中。量筒即用作收集溜液之用,

为了控免沸騰不均匀及液体局部过热现象，可在瓶內放入一些毛细管或小块瓷片，所用溫度計需有 0.2°C 的刻度，蒸餾速度为每两分钟 2—3 毫升，蒸餾溫度范围 $83-84^{\circ}\text{C}$ ，比重 $1.252-1.2535$ ，測定容量即得。

(2) 氨水分析

用配有磨砂瓶塞的称量瓶（其中已預先放入 25 毫升的蒸餾水）称取 15 毫升的氨水試料，将所得的溶液移入容积为 250 毫升的量瓶內，瓶中已預先盛有 100 毫升的蒸餾水，震蕩后加水至刻度处。

从瓶中取出 50 毫升溶液，在甲基紅指示剂存在时以 1 N 的硫酸溶液滴定之，氨水 (%) 的含量以下式計算之。

$$= 17.52 \frac{KV \cdot \text{H}_2\text{SO}_4}{m_{\text{檢样}}}$$

又以比重計測定其比重，再由氨水比重表換算成氮的含量。

(3) 氫氧化鈉分析

取約 40 克 固体苛性鈉的檢样，溶解于蒸餾水中，将溶液全部移入 1,000 毫升 的量瓶中，冷却后加入蒸餾水使达刻度，用吸管取出 50 毫升 所配成的溶液，以 1 N 的盐酸溶液滴定之，指示剂为甲基橙，这时所有存在于溶液中的苛性鈉被返滴定。

在 50 毫升的所述溶液中加入 20 毫升 10% 的 氯化鋇溶液（須先以酚酞为指示剂中和之），在不断攪拌下以酚酞为指示剂用 1 N 的盐酸溶液非常緩慢的滴定所生成的苛性鋇。

氫氧化鈉的含量可由下式計算之

$$= 8.0 \frac{K \cdot V_{\text{HCl}}}{m_{\text{檢样}}}$$

(4) 二硫化碳分析

取試品 100 毫升，置于划分成 1 毫升 的量筒中，測定溫度后全部傾入蒸餾瓶內，量筒可改作接受瓶，不必洗滌，溫度計插入后加热蒸餾，热力应調节至每分钟能餾出 4—5 毫升，收集在 $46-47^{\circ}\text{C}$ 內得到的餾液，測定容量即得。

(5) 氯化鋅分析

取約 1 克試料的檢样，溶解于 150 毫升 的水中，加入 5 克的氯化鋅，在水浴上加热，在热溶液中加入 50 毫升 10% 磷酸氫鋅溶液，并在水浴上放置 30 分钟。移去水浴，繼續放置稱品至沉淀結晶时为止。

将沉淀經古氏坩堝濾过，用 1% 磷酸氫鋅的热溶液洗滌至洗液經硝酸氧化后不再呈反应为止，然后用少量冷水洗滌数次，将坩堝与沉淀先在烘箱中烘干，然后在电炉中焙燒 ($900-1,000^{\circ}\text{C}$) 至恒重。氯化鋅的含量 (%) 以下式計算之。

$$= 39.46 \frac{\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}{m_{\text{檢样}}}$$

(6) 硫酸分析

取約 5 克的試样，在盖好的称量瓶中称量后小心移入 250 毫升 燒瓶內，其中盛有 150 毫升 的蒸餾水，将溶液冷却，加水至刻度，使混合均匀。用吸管取出 50 毫升 溶液，

放于 300 毫升的三角燒瓶中，加入 2—3 滴甲基橙，用 0.5 N 氫氧化鈉溶液滴定之，硫酸含量 (%) 以下式計算之。

$$= 12.26 \frac{KVNaOH}{m_{\text{檢样}}}$$

3. 中間产品及成品之分析

(1) 中間产品乙二胺之分析

准确的取 1.5—2 毫升乙二胺溶液，置于带玻璃塞的錐形瓶中，用蒸餾水稀釋到 75 毫升，加 3 滴溴酚兰作指示剂，以 1 N 的盐酸滴定到黄色为止，将盐酸消耗量乘以 30.05 即为样品中所含乙二胺之毫克量。

注：本法适用于蒸餾乙二胺溶液。

(2) 代森分析

称取代森約 0.004 克，放于反应瓶中，在第一吸收瓶中加入 10% 的醋酸鉛液 50 毫升第二吸收瓶中加入 2 N 乙醇氫氧化鉀溶液 50 毫升，将各部联結后，使抽气瓶放水。

另把煮沸的 50 毫升 1.1N 硫酸吸气。徐徐加入，小沸 15—20 分钟，反应后把第二吸收瓶內的溶液傾入 500 毫升三角燒瓶內，并用蒸餾水 75—100 毫升冲洗几次，加入酚酞 2—3 滴，用 30% 醋酸中和，然后用 0.1N 碘液滴定到黄色为止。

加蒸餾水 250 毫升及淀粉液 5 毫升，再滴定直到青色出現为止。用空白对照代森，以下式計算：

$$= \frac{\text{消費碘溶液数} \times 0.1N \times \text{代森克当量}}{\text{样品量} \times 10}$$

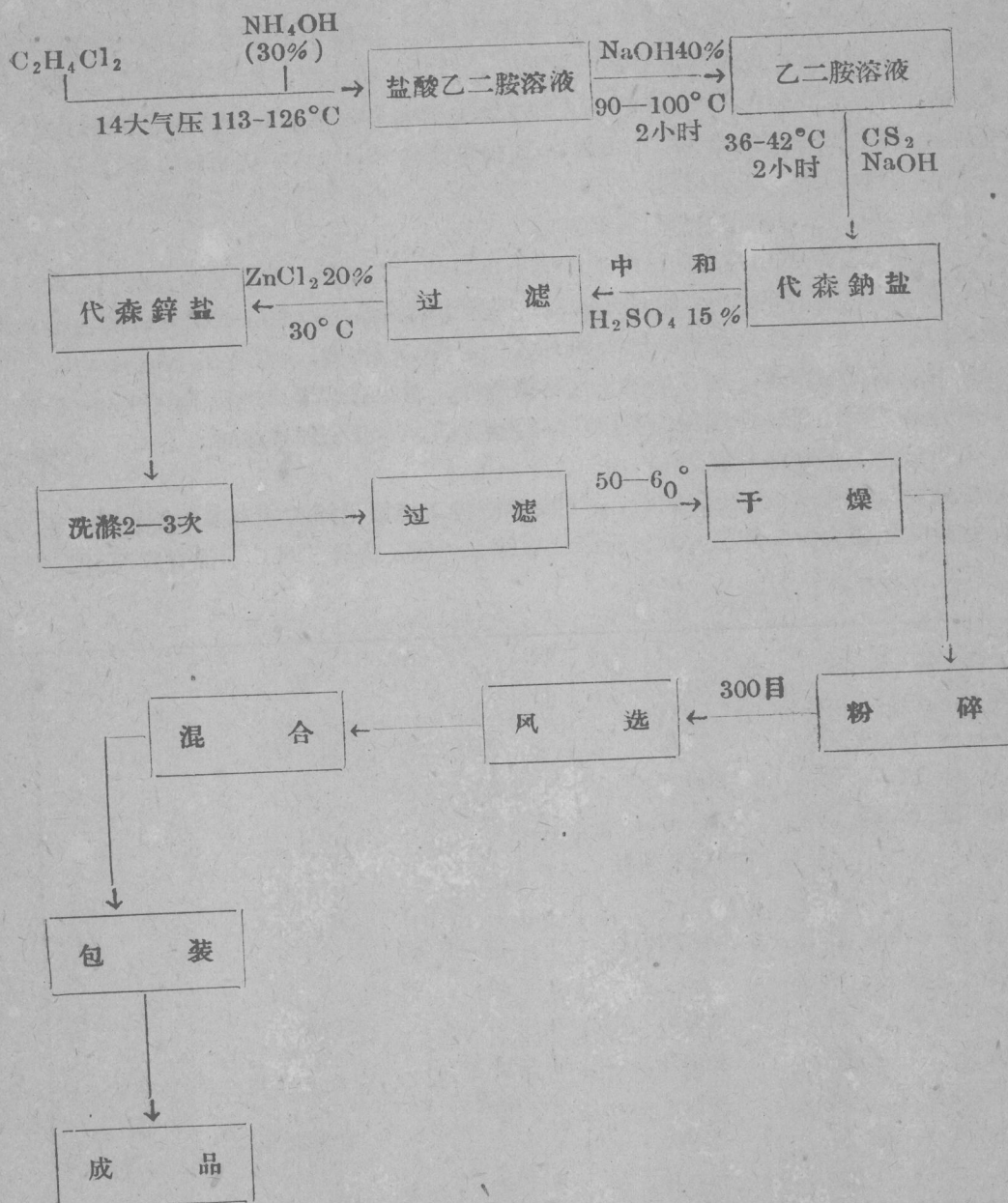
4. 原材料来源

原料名称	来 源
二氯乙烷	辽宁省錦西化工厂
氨 水	大連化工厂
氫氧化鈉	"
二硫化碳	辽宁省辽阳化工厂
氯化鋅	上 海
硫 酸	大連化工厂
磷 脂	旅大油脂工业总厂

从上述原料来源来看，大部份为常用化工原料，可以作到就地取材。考虑将来全国大批生产时，在原料供应上是不会有什麼問題的。

(三) 制造过程:

1. 流程图



2. 流程說明:

上述生产流程, 只把一些主要的过程表示出来了, 有一些細小的地方还没有体现出来, 因此有必要在这里說明一下:

代森生产主要有以下几个过程: 盐酸乙二胺的制造、乙二胺鈉盐和最后鋅盐的制造。

第一步、盐酸乙二胺的制造

这一步反应是在一个耐 14 公斤/平方厘米压力的反应罐中进行的, 将首先經過乳化的二氯乙烷和氨水加到反应罐中 (乳化剂为磷脂), 这时开始升温, 升到 113°C (30 分钟) 即停止升温, 保持在 113°C — 126°C 反应 30 分钟, 而后冷却 3 小时, 当压力接近于零时进行氨的回收, 回收到一定的濃度即可再用, 回收时间为 2.30—3.00 小时, 回收时最高温度为 100°C , 回收完毕后立即冷却, 当温度降到 20°C 左右即可放料, 以准备下一步使用。

第二步、乙二胺和鈉盐溶液的制造

乙二胺和鈉盐的制造是在同一个反应罐中进行的, 先将第一步作出的盐酸乙二胺加到反应罐中, 再加入一定量的 40% 氢氧化鈉, 在攪拌下温度保持为 90 — 100°C , 反应 2 小时, 即制成乙二胺。通过乙二胺的分析, 再加入一定量二硫化碳, 保持在 36 — 42°C , 反应 1—2 小时, 就制成鈉盐。为了使鈉盐保持微酸性, 因此在这里又进行了中和 (中和酸为硫酸), 在中和中产生了部份残渣, 所以在制鋅盐之前, 应首先經過过滤。

第三步、鋅盐的制取

将过滤好的鈉盐溶液, 放在缸中, 在不断的攪拌下将氯化鋅溶液加入, 温度保持在 30°C 左右, 这时生成了大量的鋅盐, 經過洗滌、过滤、干燥、粉碎、风选、混合直至最后包装。

3. 小批生产代森設備一覽表

設備名称	規 格	数 量	材 质	备 注
高 压 反 应 罐	25 升	3	鑄 鐵	定型設備
常 压 反 应 罐	200 "	1	鐵 板	
回 流 冷 凝 器	0.3—0.4	1	鐵	
真 空 泵	750 毫米汞柱	1		
"	750 "	1		
減 压 过 滤 器	0.8 平方厘米	1	搪 玻 璃	
吸 收 瓶	20	3	玻 璃	
电 动 机	3 馬力	2		
成 盐 罐	800 升	4	瓷	
原 料 貯 罐	300 "	8	瓷	
超 微 粉 碎 机		1		
混 合 罐	800 升	2	瓷	

三、小批生产成本計算

按总得率 90% 計, 原材料成本为:

原 料	单价元/公斤	用 量	总 价
氨水 (回收率按 80% 計)	0.35	1.1	0.39

二氯乙烷	2.28	0.366	0.8361
火 硷	0.46	0.77	0.3542
CS ₂	1.87	0.566	1.06
ZnCl ₂	2.9	0.502	1.4558
H ₂ SO ₄	0.17	0.37	0.0629
磷 脂	1.0	0.0115	0.0115

合計 4.17元/公斤

四、实验及讨论部份

(一) 实验经过

1956年5月于华北农业科学研究所，在王志忠先生的指导下学习了代森的小型试制，即从制备固体盐酸乙二胺以制取乙二胺水溶液，再进行代森锌盐的制造，其进行了一个月的时间，返室后，根据实际条件利用旧有的设备并改进和增添了必要的设备，又进行了五个多月的小型复制工作。在此基础上，为寻求工业化的生产条件，又以五个月的时间着重进行了改进条件的实验，如盐酸乙二胺溶液制备的反应时间、配料比、乳化石回收利用，搅拌反应和以盐酸乙二胺溶液直接制取乙二胺水溶液，以及以硫酸代替醋酸中和，以硫酸锌代替氯化锌等进行了试验，并将试验品分发全国各地农业科学研究机关进行有效鉴定，由于各地大量需要，1957年6月已投入了小批生产，来满足各地各部门的试验、生产上的需要。

目前已在大连染料建厂，安装设备进行大量生产。

(二) 讨论部份

1. 盐酸乙二胺溶液的制备

A) 反应时间：

依照小型试验条件，温度保持在115—120°C，反应时间为5小时，在进行中型复制时，曾发现温度达规定范围内不足10分钟（不包括升降温30分钟）。其反应液蒸发时亦有晶体出现，经加入固体火碱蒸馏亦制得乙二胺，后制成盐。为确定反应时间，我们长时间进行了不同反应时间对二氯乙烷回收量的试验，由下表看出反应时间以30分钟为宜。

编 号	反 应 时 间	回 收		盐 酸 乙 二 胺	
		回收量(公斤)	回收率 %	产量(公斤)	产 率 %
1	10			1.197	89.2
2	30	0.705	35.25		
3	1.0	0.72	36.0		
4	1.5	1.42	91.05		
5	5.0	0.816	40.8		
6	5.0			1.207	90.75

注：编号2、3、4、5中二氯乙烷加料为2公斤；1—6中加入二氯乙烷1公斤。

B) 投料比：

依照小型试验二氯乙烷加入1公斤氨水（30%的为11公斤），为了提高产量进行了增加二氯乙烷的试验，根据试验认为配料比以2公斤氯乙烷、11公斤氨水为宜。

C) 乳 化:

在高压反应中二氯乙烷为 1 公斤时, 反应結束时有二氯乙烷残留物, 当二氯乙烷增加到 2 公斤时, 虽还有残留物, 但为了提高产量, 又以硫酸銅和磷脂为接触剂, 进行了乳化比較試驗, 試驗結果认为磷脂加入量以 50 克为宜。

接 触 剂	二氯乙烷回收量	参 加 反 应 的 二 氯 乙 烷 量	备 注
硫 酸 銅	0.2	0.8	以生成乙二胺为比較基础。
"	0.8	1.2	
磷 脂	0.237	1.263	

D) 攪拌反应:

在反应中如不乳化, 是由于二氯乙烷与氨水互不相溶, 又比重不同, 不利于反应, 因此須在高压攪拌下为宜, 我們又进行了高压攪拌反应。

編 号	投 料		反 应 时 間		反 应 溫 度		乙 二 胺		备 注
	二氯乙烷	氨 水 (公斤)	升溫 時間	反应 時間	溫 度	压 力 公斤/平方厘米	产量	产率%	
1	0.4	4.4	1.55	30"	116	12-12.5	0.168	70	"
2	"	3.6	1.40	"	120	11.7-	0.255	92.8	"
3	"	4.4	2.0	"	120-123	11.7-12.4	0.116	80	"
4	"	"	2.5	"	120-126	10	0.211	86	"
5	"	"	3.2	10"	"	10-11.5	0.148	82	"
6	"	"	1.2	"	115-123	12-13.6	0.2	87	"

E) 氨回收:

① 根据投料比二氯乙烷与氨水之比为 1:11, 按分子比氨过量 10 倍。反应后仍有大量的氨, 因此对于它的合理利用与再生确实有一定的意义, 在这一方面也进行了一些探討, 就是在反应完后进行氨的回收, 采取逐渐升溫的方法, 使氨气跑出时用水吸收、达到所要求的濃度时再采用一般回收方法, 溫度在 95—100°C, 回收率約为 75%。

② 乙二胺的制备

1) 乙二胺溶液的制备

乙二胺之制取按原操作, 应以固体盐酸乙二胺与等量苛性鈉, 經回流蒸餾收集 110—120°C 的餾分, 因乙二胺产率較低, 如于蒸餾后的殘渣中加入少許水, 再經回流蒸餾还可以获得濃度較低的乙二胺溶液, 由此为了簡化操作过程, 避免盐酸乙二胺溶液經蒸发产生聚合物, 采取了以盐酸乙二胺溶液加入苛性鈉溶液进行中和即得。收率显著提高, 可达 80%, 同时用此乙二胺对制备鋅盐无坏影响。

③ 鈉鋅盐之制造

1) 鈉盐之中和:

为了降低成本, 考虑到以硫酸代替醋酸中和的試驗, 首先在濃度上进行了試驗, 认为以

15%的硫酸为宜，在攪拌下溫度保持在36—40°C，并严格控制pH值，經試驗以pH值6为宜，因为pH值太大时呈碱性，当制造鋅盐时即有氫氧化鋅生成，影响成品的质量，如pH值小时会促使鈉盐分解，生成粘稠的硫化物，影响产量。

B) 用硫酸鋅代替氯化鋅的試驗

从經濟核算角度来看，用硫酸鋅比較便宜，因此它的代用是应引起我們的注意的，在这方面我們进行了一些小型試驗，其概况如下表：

編號	氯化鋅		硫酸鋅		備 注
	得 量(克)	純 度 %	得 量	純 度 %	
1	15	41.85	12.2	73.08	1. 配料比按理論 量計算 2. pH = 7 3. 操作条件一定
2	13	66.5	12.2	64.3	
3	13	65.2	14	65.5	
4	10.5	67.27	13.2	66.84	
5	12.2	69.25	11	47.5	
6	12	65.4	12.2	63.9	

从上述結果可以看出，硫酸鋅是有可能代替氯化鋅的，至于更进一步的研究，尙有待于以后探討。

五、藥 效 鑑 定

中国农业科学院对旅大代森的鉴定

1. 春黄瓜霜霉病

1957年 9 月录

	各 次 病 发 生 率 %				产 量	
	1	2	3	平均	公 斤	对 照 %
代森 500倍	3.1	20.4	11.4	11.6	44.5	133.5
“ 750倍	20.3	32.3	4.8	19.1	419.95	130.7
“ 1,000倍	3.7	19.9	25.3	16.3	442.3	137.7
“ (进口貨) 500倍	8.4	7.2	4.8	6.8	409.35	127.4
波尔多液 (1:0.5:240)	5.7	17.5	20.5	14.5	390.05	121.4
銅 皂 液 (1:6:6:640)	15.3	41.7	14.2	23.7	456.25	140.1
代森及波尔多液輪流噴 7 天	10.1	3.5	18.4	10.6	346.15	107.7
代森1,000倍噴 4 天	1.4	8.4	5.2	3.3	445.2	138.6
代森1,000倍波尔多液輪噴 4 天	0.7	1.6	11.6	4.4	394.3	122.7
胶 銅	14.1	15.8	8.2	12.7	398.1	123.9
对 照	34.1	6.2	15.8	18.7	321.15	100

2. 蕃茄叶霉病

	果 数 (个)	产 量	对 照 (%)
代森 500倍	702.1	939.500	105.6
代森、波尔多液	714.7	965.900	103.1
波尔多液	696.0	971.500	103.7
对 照	666.2	936.700	100

3. 茄子綫疫病

	果数(个)	对照(%)	病果数 (个)	病率(%)	产 量	对照(%)
代森、波尔多液	1850	152.2	331	17.8	561,600	149.4
代森 500倍	1680	138.2	474	28.2	528,300	140.5
波尔多液	1930	159.5	151	2.7	589,200	156.7
对 照	1210	100	726	59.3	375,800	100

北京农业大学林傳光教授对旅大代森的鉴定

代森防治馬鈴薯晚疫病試驗結果

1. 北京田間試驗 (1956)

	小区产重 (斤)	折成每市亩 产 重 (斤)	对 照 (%)
代 森 0.2%	138.5	3,336	125
弗美特 0.2%	119.5	2,880	108
硫酸銅 0.15%	132.5	3,192	120
代 森 1:16 (粉)	185.5	3,366	123
对 照 (不噴药)	110.5	2,660	100

該区有一边行。以上药剂一律噴 3 次

2. 沙河子田間試驗 (1956)

处 理	小 区 产 重 (斤)
硫酸銅 0.15%	76
弗美特 0.2%	72
代 森 0.2%	94 (药噴 3 次)

注：以上材料系由中国农业科学院王志忠先生供給。

河北省农业科学研究所对旅大代森的鉴定

1. 代森防治小麦锈病試驗結果

1957年結果

1957年 2 月

处 理	噴 药 期	发 病 调 查				平均千粒 重 克 %		平均产量 斤 / 亩 %	
		5月18 日		5 月31 日					
		%	平均	%	平均				
感染适期的初期、 开始七天一次	4/23 4/30 5/9	45.1	29.53	69.2	66.3	23.7	111.8	303.3	132.3
感染适期的初期、 开始十天一次	4/23 5/3 5/13	66.0	43.27	67.1	63.44	25	118.3	286.7	125.1
感染感期开始、七 天一次	4/38 5/5 5/12	21.5	14.06	31.1	32.04	26.4	125.5	357.7	156.8
感染感期开始、十 天一次	4/23 5/8 5/12	23.2	15.22	59.1	56.71	24.6	116.0	342.9	149.6
发病日期开始、每 七天一次		79.1	51.83	71.5	68.56	26.1	123.1	296.1	129.1
对 照 不 噴		100	65.53	100	95.17	21.2	100.0	229.1	100.00

注: 品种銘賢169噴药濃度 代森0.2%

2. 1956年度結果

	5 月 16 日				5 月 25 日				平均千粒重		平均产量	
	普	严	平平	%	普	严	平	%	克	%	斤 亩	%
食盐 2%	97.7	38.6	37.7	91.5	99.4	62.8	82.2	100	14.2	105.2	17319	116
	94.6	30.5	28.8	69.9	99.7	73.6	73.4	29.3	14.6	108.1	17368	116.7
代 森	91.4	25.3	29.4	56.8	98.1	43.6	42.8	52.1	17.1	126.1	24745	166.3
对照不噴	97.3	42.3	41.2	100	99.6	62.5	62.2	100	13.5	100	1467	100.3

注: 品种 169 噴药期 4月22日 5月2日 5月12日每次噴水液 259.2斤/亩

六、代森試制技术操作規程

(一) 原 料

1. 二氯乙烷: 沸点 83.7°C, 純度不低于 95%, 保存于密闭容器中, 以避免与光接触;
2. 氨水: 比重 0.89—0.9, 保存于密闭的容器中, 不得受热;
3. 氫氧化鈉: 純度为 95% 以上, 保存于密闭的容器中, 避免长期的暴露在空气中而吸收水份;
4. 二硫化碳: 工业用, 比重为 1.27, 保存于密闭的容器中, 不得接近火焰, 純度不低于 95%。
5. 氯化鋅: 工业用, 比重 2.91, 保存于密闭的容器中, 不得受潮;

6. 硫酸：工业用，比重 1.84，保存于密闭的容器中，纯度不低于 98%。

(二) 盐酸乙二胺的制造及氨的回收：

A. 配料比：二氯乙烷 2 公斤

氨水 (0.89—0.9) 11 公斤

磷脂 3.0 克

B. 操作条件：

1) 反应温度保持 113—126°C，保持 30 分钟；

2) 反应压力，不得超过 14 公斤/平方厘米；

3) 反应时间 (总) 7—8 小时；

4) 氨回收温度最高达 100°C。

C. 操作手续：

先将称量好的氨水 (0.89—0.9) 和二氯乙烷、磷脂混合均匀后，用泵打至 25 升的高压反应罐中。开始升温，当温度升到 113°C 时即停止升温，保持 113—126°C，反应半小时，然后进行冷却，时间为一个半小时左右，当压表上的指针指到零时停止冷却，进行氨的回收，回收时温度渐渐升高，在 2.5—3.0 小时的时间把温度升到 100°C 即可结束。

D. 操作中应注意事项：

1) 要严格控制反应温度，使它保持在 113—129°C，压力的控制不得超过 14 公斤/平方厘米。

2) 高压釜每月试磅一次，要求试压达到 18 公斤/平方厘米。

3) 操作中亦随时注意罐体有否损坏之处，若有漏处应立即停止操作，进行修理。

4) 操作中应注意安全，尽量避免用手接触物料，操作时应戴手套、口罩，氨气味大时应戴防毒面具，以防有毒气体对人体的侵害。

5) 应随时注意对设备的保养，避免有腐蚀性的物质与设备接触，经常保持设备的清洁。

(三) 乙二胺与乙烯双二硫代氨基甲酸二钠的制造：

A. 配料比：

制造钠盐时没有一定的配料比，原因是操作不稳定，收率不统一，所以难以确定一定的配料比。但对于每一种料的加入量是有一定的根据的，是根据反应式和各阶段的收率，经计算而得的。

B. 操作条件：

1) 前一阶段的反应温度控制在 90—100°C，后一阶段的温度控制在 36—42°C。

2) 前一阶段的反应时间为 2 小时，后一阶段的反应时间为 1—2 小时。

3) 升温时间为 1 小时左右。

4) 冷却时间为 1—2 小时

C. 操作手续：

将上一步制取的盐酸乙二胺溶液，加到常压反应罐中，然后按参加反应的二氯乙烷计算应加入的碱量，碱的浸度为 40%，这时开始搅拌，并进行升温，当温度上升到 90°C 时保持 2 小时反应，而后冷却，这就是前一阶段，也是乙二胺的生成。在中间须要对乙二胺进行分析，根据分析的结果来决定二硫化碳应加入的量；把二硫化碳加入后进行后一阶段的操作，温度保持在 36—42°C，反应 1—2 小时，经冷却后进行中和，用 15% 的硫酸中和到

微酸性，pH 值为 6—7。这时即制得棕黄色的钠盐溶液。

D. 操作应注意事项：

- 1) 要严格控制各段的操作温度；
- 2) 中和时应注意不要使中和过量，一定要中和到微酸性；
- 3) 操作时要戴手套、口罩；
- 4) 随时注意电动机不要使它过热，并按时加油。

(四) 代森锌盐的制造

A. 加料依据：氯化锌量是根据乙二胺的得量来加的，所以它的量不是固定的。

B. 操作条件：

- 1) 操作温度应控制在 40°C 以下，一般保持在 $25-35^{\circ}\text{C}$ 。
- 2) 操作应在不断的搅拌下进行。

C. 操作手續：

将过滤好的钠盐溶液放在一个罐中，在不断的搅拌下将氯化锌溶液 (20%) 慢慢加入，这时即生成大量膏状的锌盐，反应时间不超过 30 分钟。

(五) 洗涤、过滤、干燥

洗涤：因生成的锌块中含有 SO_4^{2-} 根和 NaCl ，为除去这些杂质，所以在这里要进行洗涤，就是用大量的水洗，洗到没有 SO_4^{2-} 就算好了。

过滤：经过洗涤的锌盐水溶液，即进行真空过滤，一直到成形为止。

干燥：将过滤好的锌盐放到干燥盘中，送往干燥柜中进行干燥，干燥温度不得超过 60°C ，也不得过低而影响干燥速度。干燥时间一般在 4 小时左右。

以上各项操作应注意以下几点：

- 1) 在洗涤、过滤、干燥中尽可能的避免物料的损失，应仔细控制。
- 2) 对于规定的条件要严格遵守，如洗涤到无 SO_4^{2-} 根，干燥温度不得超过 60°C 等。
- 3) 在操作时应戴手套、口罩。

(六) 粉碎与风旋

粉碎：将干燥好的锌盐送到钢磨中进行粉碎，粉碎时要注意物料块“不准过大”，物料潮湿时不得进行粉碎，在操作时应注意电动机的温度。

风旋：经粉碎好的锌盐进行风旋，操作中加料不要过快，要按时放料。

在进行以上操作时要戴手套、口罩。

七、技术保安及劳动保护

1. 原料方面

1) 二氯乙烷：为无色液体，具甜味，用作杀虫剂，对于粘膜有刺激作用，尤其能影响角膜。有麻醉性，但较氯仿为弱，最大允许浓度为百万分之 100。

2) 氨：具有刺激性和催泪性的特殊味臭气体，其毒性能刺激上部呼吸道（打喷嚏、咳嗽）、引起泪漏，呕吐和头痛，最重者于 2—3 天中会浮肿，在少量氨的作用下，上部呼吸道会发炎。

3) 二硫化碳：是无色有毒液体，有难闻的气味，高浓度二硫化碳蒸汽有麻醉作用，使麻醉而死亡。低浓度的如继续接触可引起全身影响，无力，失去记忆力、失眠、视觉障碍。浓度为百万分之 20，其液体可燃燃，有高度的爆炸性。

4) 濃硫酸: 为强酸, 和水混合时生成大量热, 会刺激和灼伤呼吸道之粘膜, 落在皮肤上生成很重火伤, 当 0.001 毫克/立升硫酸雾的濃度时对人体有刺激作用。

由以上原料性质可以看出, 所用的原料是有害于人体的, 所以操作过程中必须注意以下几点:

- ① 操作中有防护用具, 穿工作服、戴口罩、手套, 必要时戴防毒面具;
- ② 通风要好;
- ③ 防止接近火焰。

2. 操作方面: 由于反应的性质而决定在操作方面有以下的要求:

- 1) 设备要密闭, 应定期试磅;
- 2) 操作过程中避免赤手触动物料;

3) 在以液氨制备氨水时, 为了防备氨气瓶发生事故(經开头跑出氨气, 开关无法关闭等等)必须設有专用圆筒, 并带有不紧密关闭之盖。当瓶子发生事故时, 将其放入圆筒中而后关闭盖子, 此外也可以用水槽, 将坏瓶放入槽中, 或者喷射水以冻结开关以防止氨气之逸出。

3. 成品方面: 是灰白色粉末, 有杀菌的能力, 或有促进剂之效能。

八、結 語

根据我們試制代森鋅的初步体会, 认为代森在农作物治病中是一种优良的杀菌剂, 它不仅对小麦锈病等具有特效, 且可广泛应用于治蔬菜、瓜果等的病害, 具有增产的效果, 代森的制造在设备上简单的, 只要能解决高压反应罐和細粉碎机即可, 在操作技术上亦不是复杂的, 具有一定熟练技术能掌握高压反应的安全即可, 其制造在毒害上亦与其他农药不一样, 不是那末严重, 特别是在原料上只要能取到二氯乙烷及其他一般化工原料的地方均可以生产, 在生产成本上我們做到每公斤 4 元左右, 基本上已经符合农业上应用, 相当于硫酸銅, 再进一步还可以降低, 为此我們建議有条件的地区根据当地需要, 可以遍地开花。

代森鋅試制總結

張店農藥廠

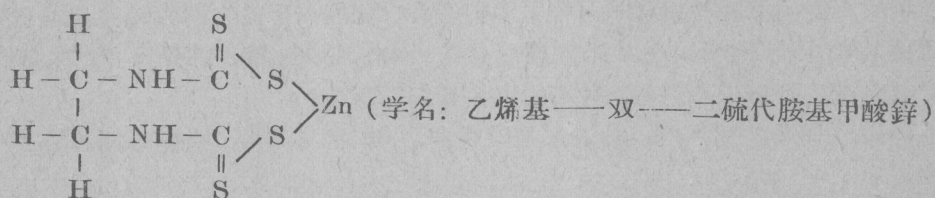
一、前言

代森鋅為優良的殺菌劑，非但可以防止果樹、蔬菜及其他農作物的各種疫病。而且在疫病發生後，具有治療的效用，其最大優點為對植物不發生任何藥害，對人亦無藥害，更加以效力很大，使用量極小，則每單位面積的投資亦極為低廉，因此在其他國家，已經在大量使用。

1956年農科所王志忠同志發表代森鋅在試驗室的製備方法後，我們在短的時間內也開始行動，力求把代森鋅的製備投入生產，故在1956年末開始試制，1957年第三季度投入中型試制，至1958年第二季度投入試生產，茲將我廠對工藝過程設備選擇等試驗結果分別概述如下，在整個過程中，尚存在許多問題，需在今後工作中繼續解決。

二、代森鋅的性狀及用途

(1) 代森鋅的性狀——代森鋅為白色輕質粉末，其化學成分可以分子式表示之：



具有吸濕性，但不溶於水，在大气中吸收水分而緩緩的分解，放出二硫化碳，而逐漸失效，故在貯存中，須嚴密的避光及防潮。

(2) 代森鋅的藥效——代森鋅為多效的殺菌劑，故日本人稱之為殺菌萬靈藥，若適當的使用，可以防止多種植物致病真菌的地域性流行並且在病害發生後，代森鋅亦具有極強的治療作用，當植物受病不太嚴重時，代森鋅又有顯著的增產效果（與不施藥單位對比）。

代森鋅的最大優點為對農作物並無任何藥害，且對人畜亦無毒性，在施用中極為安全，故除在廣大農田有使用價值外，而在蔬菜，果樹及花卉等作物則更為適宜。

代森鋅的使用量極小，亦為其特點之一，故代森鋅的價格雖然較高，但在單位面積的使藥投資則極為輕微，若在生产中能降低成本，則代森鋅即可大量施用於廣大農田中，則對我國農業大躍進中的防疫及增產可起更大的作用。

(3) 代森鋅的用途——代森鋅所能防治的疫病，極為廣泛，今僅就其主要者，舉例以說明之：如對麥類各種銹病、霉病；馬鈴薯晚疫病；甘薯軟腐病、黑斑病。瓜類（黃瓜、西瓜、甜瓜等）炭疽病及霜霉病。豆类（蚕豆、豌豆）根腐病。葱類的軟腐病及青霉病。白菜