

杀 菌 剂 代 森 锰 锌 的 生 产

李稳宏 华成文 孙晓红 王科忍 刘源发

(西北大学农药研究开发中心,西安 ZIP710069)

本文介绍了杀菌剂代森锰锌合成的基本原理,报道了年产 100t 代森锰锌生产装置的工艺过程及经济效益分析。

代森锰锌是一种广谱保护性杀菌剂,主要用于防治小麦锈病,水稻稻瘟病,玉米大斑病,蔬菜中的霜霉病、炭疽病、疫病以及果树黑星病、赤星病、炭疽病等病害。

及防治效果进行过大量的研究,较为典型的事例见表 1。研究表明,代森锰锌在一定的范围内防治效果优于多菌灵、代森铵、代森锌、代森锰等杀菌剂。

近几年来,国内许多研究者对其防治范围

由于代森锰锌具有用药量小、药效高、使用

表 1 代森锰锌在一些农作物中应用效果

施药作物	施药量	防治对象	药 效	结 论
茶叶	70%粉剂稀释 500 倍	云纹叶枯病	88.4%	优于多菌灵成本低
花生	使用浓度 $1500\sim 2000\times 10^{-6}$	云纹斑病	80.0%	增产率 20%有效剂量 $1.50\sim 2.00\text{g/m}^2$
蚕豆	使用浓度 2000×10^{-6}	赤斑病轮斑病		优于多菌灵
西瓜	70%粉剂稀释 500 倍	炭疽病	87.0%	
人参	使用浓度 1500×10^{-6}	黑斑病	81.9%	鲜参增产 21.59%参籽增产 5 倍
蕃茄	使用浓度 2000×10^{-6}	早疫病	76%	

安全方便等优点,国内许多科研单位都对代森锰锌的工业化进行过开发研究。作者在河南浚县农药厂建立了一套年产 100t 代森锰锌可湿性粉剂的工业化装置,经过一年多的运转,证明该装置已达到设计能力,产品质量达到小试标准。该药在河南等地区推广使用后,效果良好,深受农民欢迎。例如一农户在一重茬地种西瓜 800m²,当瓜秧长到两片真叶时,叶片发干,根发红,患上了重茬绝病根腐病。此时将代森锰锌原药稀释到 500 倍喷洒,使药汁顺叶柄,秧茎流入根部,其结果是叶片由干变湿,根部由红变粉红。间隔 3 天,用同样的办法,同比例的药液喷两次,瓜秧叶变为嫩绿,根部由红、粉黄变白,800m² 瓜苗全部得救,当年收瓜 3t 收入 1500

多元。

1. 合成工艺路线的选择

文献报道代森锰锌的合成大多采用以乙二胺、二硫化碳在碱(NH₄OH 或 NaOH)存在下首先制得中间体代森铵或代森钠,然后再与锰盐(MnCl₂、MnSO₄、Mn(NO₃)₂等)制成代森锰,后者再与锌盐(ZnCl₂、ZnSO₄等)作用得到代森锰锌。本生产过程以西北大学农药研究开发中心研制成功的技术为依据,进行工艺设计。该技术的主要特点为:

(1)该技术采用代森铵路线,即以价格较低的 NH₄OH 作为第一步反应的碱原料,这样一则因为氨水比 NaOH 便宜,另外其反应废水中主要含 (NH₄)₂SO₄ 或 NH₄Cl,不仅不会造成环

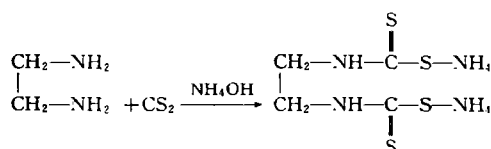
境污染,而且可作为液体肥料使用。

(2)在选择锰盐及锌盐原料时,考虑到国内市场硫酸锰、硫酸锌来源方便,价格也适宜,故该技术以硫酸锰、锌作为锰、锌盐原料。

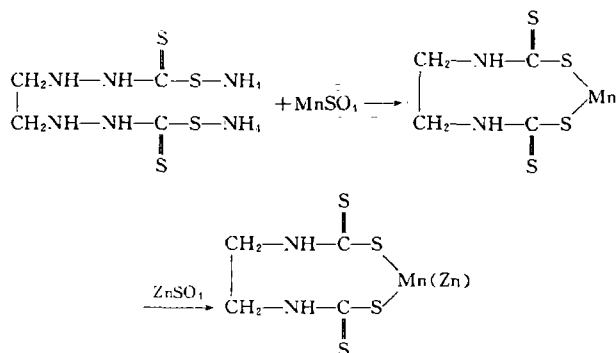
(3)生产中得到的代森锰锌滤饼,需干燥后才能得到原粉,但代森锰锌在高温潮湿时易分解,故原粉的干燥是代森锰锌生产工艺中的关

键之一。有关资料介绍控制加热温度在 70℃左右和 1.333~2.666kPa 真空下干燥 2h 左右,也有采用甲醇洗涤,常温干燥方法的报道。本技术采用少量乙醇洗涤后,使后工段的干燥更易工业化。

代森锰锌的合成主要由两步组成,首先是乙二胺和二硫化碳在氨水的存在下生成代森铵



得到的代森铵再与硫酸锰、硫酸锌作用,即得到代森锰锌



2. 工艺过程

代森锰锌的工艺过程主要由合成和干燥两部分组成。

(1)合成工段的工艺过程 合成工段的工艺流程如图 1 所示。

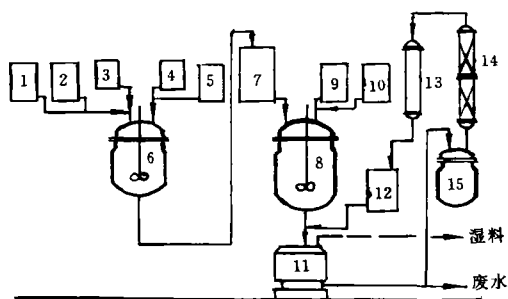


图 1 代森锰锌合成工段工艺流程

1—氨水计量槽;2—CS₂计量槽;3—盐酸计量槽;4—乙二胺计量槽;5—水计量槽;6—代森铵合成釜;7—代森铵中间

槽;8—代森锰锌合成釜;9—硫酸锰计量槽;10—硫酸锌计量槽;11—离心机;12—乙醇计量槽;13—冷凝器;14—蒸馏塔;15—蒸馏釜

向反应釜中分别加入定量的氨水、水,开动搅拌,然后依次加入定量的乙二胺和二硫化碳。继续搅拌 4h,代森铵生成。第一步反应的收率在 94.0% 以上。

将代森铵溶液用盐酸中和至中性后,吸至代森铵中间槽,分析计量后放入代森锰锌合成釜。然后加入配制好的硫酸锰溶液,搅拌 1.5h,用浓氨水调 pH 值至 7~8,此时再加入 25% 的硫酸锌溶液再用氨水调 pH 至 7,搅拌 30min,第二步反应完毕,其收率为 87.0%

将反应物放入三足式离心机离心分离,滤液排至废水池。滤饼用乙醇洗涤,洗后的滤液送至溶剂蒸馏塔回收套用,滤饼送干燥工段待处理。

(2)干燥工段工艺过程 经离心后的代森

锰锌滤饼含水 20%~25%，除游离水外，结晶水量为 11.07%~11.50%，这意味着代森锰锌干燥的临界湿含量为 11.50%（湿基）。

代森锰锌结晶水的脱除温度大约在 100~115℃，分解温度为 128.8℃，可见其固相温度的可变动范围仅 20℃左右，在这样狭窄的范围内选择适用的干燥器难度是很大的。不同的研究者曾采用过喷雾干燥，耙式真空干燥做过试验，都感到不甚理想。由于本技术采用了溶剂洗涤后才进行干燥，因之使干燥过程变得更为容易。作者曾用架盘式干燥器做过实验，但因处理量太小而被淘汰。最后又采用了气流干燥工艺，效果较为理想，其工艺过程如图 2 所示。

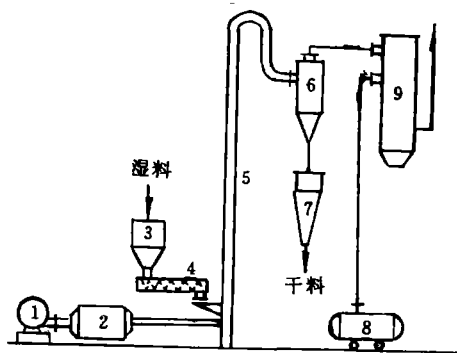


图 2 干燥工段工艺流程图

1—鼓风机；2—预热器；3—湿料斗；4—螺旋加料器；5—干燥管；6—旋风分离器；7—干料仓；8—空压机；9—布袋过滤器

物料由加料斗经螺旋加料器送入干燥管的下部。空气由风机吸入，经预热器加热至一定温度后送入干燥管。在干燥管内物料随热气流一起流动并被输送，在输送过程中，物料与干燥介质之间进行传热和传质。已干燥的物料颗粒经旋风分离器分离后，固体产品由排出口卸出，废气经布袋过滤器进一步回收产品后放空。

经干燥的代森锰锌，送入超微粉碎机，加入定量的助剂，乳化剂后，粉至 300 目以上，包装待出售。

3. 经济效益分析

(1) 基本数据

①生产规模 100t 代森锰锌/a

②年工作日 300d

③工艺设备总投资 65 万元

④生产工人 35 人

⑤反应总收率 80%

(2) 原材料消耗定额（见表 2）

表 2 原材料消耗定额表

原料名称	消耗定额 (t/t)	单 价 (元/t)	金额(元)
乙 二 胺	0.2827	16000	4523.20
二硫化碳	0.5013	2800	1403.64
氨 水	0.5607	250	126.90
硫 酸 锰	0.5090	2600	1324.30
硫 酸 锌	0.1070	2000	214.00
盐 酸	0.1003	1000	100.30
工业乙醇	0.144	3000	432.00
助 剂	0.1150	5000	575.00
乳 化 剂	0.01	15000	150.00
合 计			8848.44

(3) 产品成本（见表 3）

表 3 产品成本

项 目	金额(元/t)	项 目	金额(元/t)
原料单耗	8848.44	工资及附加工资	700.00
煤	100.00	车间管理费	664.00
电	300.00	车间成本	11002.44
水	40.00	企业管理费	1100.24
包装材料	350.00	产品成本	12102.68

(4) 经济效益分析

代森锰锌的市场售价在 1.8~2.1 万元/t 之间波动，按上述两种极限价格计，分析结果见表 4。

4. 讨论与结论

表 4 经济效益分析结果

项 目	售价按 1.8 万元/t 计	售价按 2.1 万元/t 计
年总产值(万元)	180.00	210.00
年总成本(万元)	121.03	121.03
工厂毛利(万元)	58.97	88.97
税 金(万元)	10.8	12.60
工厂净利(万元)	48.17	76.37
投资利润率(%) 对国家 对厂方	91.0 74.1	137.0 117.4
投资回收期(a) 对国家 对厂方	1.10 1.35	0.73 0.85

(1) 收率及产品质量

工业生产中实测产品平均总收率 > 80%，可达到小试水平；产品质量达到联合国粮农组织 (FAO) 农药原药标准，达到小试水平。

(2) 工艺设计

工业生产证明，合成工段工艺计算准确，正常开车可达到设计能力；流程设计合理，生产操作方便。干燥工段因初始无螺旋加料器，影响正常生产，加上螺旋加料器后，生产可转入正常。

洗涤滤饼所用的乙醇溶剂不需每次精馏后返回系统套用，一般循环使用 2~3 周后，可集中精馏提纯一次。这样可节约部分能量和劳动工作量，降低生产成本。

工艺设计中二硫化碳采用水压法上料、氨水采用塑料泵上料，其它物料采用真空吸料等输送方式选择合理，节省投资，方便实用。

(3) 设备选材

生产过程中所用的盐酸、氨水等原料及中间体代森铵等均对普通 A₃ 钢有腐蚀作用，故生产中反应器选择 K 型搪玻璃反应釜，真空泵系统、计量槽、中间槽等均以 PVC 材质为基本材料。生产实践证明，上述材料均可满足工艺要求。但不足的是工艺过程大部分的上料与倒料采用真空操作方式，这就对用 PVC 制做的设备及管道连接件要求较高。

从长远利益来看，上述许多设备可用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢代替，不过不锈钢的造价要

高得多。

(4) 值得注意的几个问题

实际生产中发现，有以下几个问题值得特别注意：

①在合成代森铵时，应避免与石棉、橡胶类制品接触；产品代森铵不能与金属离子接触。

②在合成代森锰锌的过程中，反应物不能与铁离子、铜离子接触。

③代森锰锌产品在 35℃ 贮存时，每月失重 0.18%。在高温时遇潮湿和遇酸则分解。因之对代森锰锌的包装有严格的要求，以小包装，严密封为宜。特别应注意的是该药在 80℃ 以上会发生自燃现象，因此不宜堆积存放。

参 考 文 献

- [1] 汪传文, 陈尚龙, 农药通讯, (7), 4(1991)
- [2] 崔殿成, 王金香, 农药, (4), 57~58(1987)
- [3] 单志良, 刘邦杰, 农药, (4), 55~56(1987)
- [4] 杜文义 农药通讯, (6), 5(1991)
- [5] 左景伊, 腐蚀数据手册, 化学工业出版社, 1985

(1991 年 10 月 29 日收稿)



李稳宏, 现年 42 岁, 西北大学化工系有机学科组讲师, 西北大学农药研究与开发中心副主任。近年来发表论文十余篇, 参加过两本专著的编写工作, 独立及与他人合作完成技术鉴定成果六项, 其中三项获得省教委等部门优秀科研成果奖。

THE PRODUCTION OF DISINFECTANT MANCOZEB

Li Wenhong, Hua Chengwen, Sun Xiaohong, Wang Keren, Liu Yuanfa

(The Pesticide Research and Development Centre of Northwest University)

ABSTRACT

This paper deals with the synthetic basic principle of disinfectant mancozeb, and introduce the technological process to produce mancozeb and the analysis of economical benefit.