

目 录

1 总论	1
1.1 自查企业概况	1
1.2 编制依据	2
1.2.1 环境保护法律、法规、规章	2
1.2.2 自查评估相关文件	4
1.2.3 标准规范	4
1.3 评估目的、重点	5
1.4 评估范围及重点保护目标	5
1.4.1 评估范围	5
1.4.2 重点保护目标	6
2 选址情况分析	7
2.1 厂址选择合理性分析及改进措施	7
2.1.1 江苏省生态红线区域保护规划	7
2.1.2 卫生防护距离	7
2.1.3 与园区区域环评相符性分析	7
2.2 产业政策相符性分析	8
2.3 项目所在园区生态环境质量同比改善情况	9
3 工程现状分析	11
3.1 项目概况	11
3.1.1 现有项目	11
3.1.2 未验收项目	11
3.1.3 自查项目	12
3.1.4 产品方案	13
3.1.5 公辅工程及依托情况	13
3.1.6 原辅材料消耗情况	15

3.1.7 主要设备.....	15
3.2 工艺流程及产污环节分析.....	20
3.2.1 草铵膦原药.....	20
3.2.2 草铵膦原药母液.....	33
3.2.3 草铵膦原药水剂.....	34
3.2.4 邻甲基联苯甲醇.....	35
3.3 物料平衡、主要污染物平衡分析.....	40
3.3.1 草铵膦原药.....	40
3.3.2 草铵膦母液.....	54
3.3.3 草铵膦水剂.....	54
3.3.4 邻甲基联苯甲醇.....	55
3.3.5 其他废水.....	61
3.4 污染物排放统计汇总.....	64
3.5 清洁生产水平分析.....	65
3.5.1 产品的清洁性.....	65
3.5.2 生产工艺先进性.....	66
3.5.3 生产设备和过程控制的先进性.....	68
3.5.4 原辅材料及能源清洁性.....	69
3.5.5 小结.....	69
4 污染防治措施及运行情况.....	70
4.1 工程建设的污染防治措施调查.....	70
4.2 废水治理措施及运行情况.....	71
4.2.1 废水预处理方案.....	71
4.2.2 现有污水处理站.....	72
4.2.3 现有污水处理站运行效果.....	73
4.2.4 污水处理站提升改造方案.....	74
4.2.5 废水进园区污水处理厂处理可行性及可靠性分析.....	74

4.3 废气污染防治措施及运行情况	75
4.3.1 2000t/a 草铵膦生产线	75
4.3.2 1000t/a 联苯醇生产线	75
4.3.3 5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂车间	76
4.3.4 除草剂烘房废气处理设施	76
4.3.5 原料镁粉制备车间	76
4.3.6 高效氯氟氰菊酯生产线烘干系统	76
4.3.7 临时锅炉	77
4.3.8 污水处理站废气处理设施	77
4.3.9 固废堆场废气处理设施	77
4.3.10 车间无组织排放废气	78
4.3.11 卫生防护距离	78
4.4 固体废物治理措施、相关规定满足情况	79
4.4.1 固体废物产生源及污染类型	79
4.4.2 固体废物贮存设施情况	79
4.5 噪声治理措施及运行情况	81
4.6 排污口规范化设置	82
4.7 污染防治措施评估结论及改进措施	83
5 污染物稳定达标排放情况	84
5.1 环境影响识别和评估因子筛选	84
5.1.1 环境影响识别	84
5.1.2 评估因子	84
5.2 环境质量和污染物排放标准	85
5.2.1 环境质量标准	85
5.2.2 污染物排放标准	87
5.3 项目污染源监测及达标分析	91
5.3.1 废水	91

5.3.2 废气.....	91
5.3.3 噪声.....	91
5.3.4 固废产生及处置情况.....	91
5.4 有资质第三方检测机构监测报告.....	92
5.4.1 2013 年委托监测.....	92
5.4.2 2016 年自查项目委托监测.....	93
6 污染物总量控制分析.....	97
6.1 排污总量控制对象.....	97
6.2 排污总量控制分析.....	97
6.2.1 已批复项目总量.....	97
6.2.2 自查项目总量.....	99
6.2.3 全厂总量.....	99
6.3 总量控制平衡途径及完成分析.....	101
7 环境风险评估.....	102
7.1 概述.....	102
7.2 风险识别.....	102
7.2.1 物质危险性识别.....	102
7.2.2 潜在风险识别.....	104
7.2.3 事故废水危险性分析.....	109
7.3 风险源项分析.....	109
7.3.1 危害程度判定.....	109
7.3.2 最大可信事故设定.....	110
7.3.3 最大可信事故的概率.....	110
7.3.4 最大可信事故源强.....	111
7.4 环境风险影响分析.....	111
7.4.1 事故后果.....	111

7.4.2 事故影响范围内保护目标情况.....	113
7.5 环境风险防范措施.....	113
7.6 风险事故应急预案.....	122
7.6.1 应急预案内容.....	122
7.6.2 应急物资.....	124
7.6.3 应急预案备案情况.....	124
8 环境管理情况.....	125
8.1 排污申报.....	125
8.2 排污费缴纳情况.....	125
8.3 环境监测情况调查.....	125
8.3.1 委托监测.....	125
8.3.2 日常管理监测.....	126
8.4 环境污染事故.....	126
8.5 环境管理及环境监测制度改进措施.....	126
9 评估结论与改进措施.....	128
9.1 结论.....	128
9.1.1 项目选址及生态红线保护规划管控要求相符性.....	128
9.1.2 国家产业政策相符性.....	128
9.1.3 污染防治措施及运行情况.....	128
9.1.4 污染物排放执行标准及浓度达标情况.....	129
9.1.5 污染物总量控制、排污收费情况.....	130
9.1.6 环境污染事故及重大环境风险及应急预案备案.....	131
9.1.7 卫生防护距离设置及落实情况.....	131
9.1.8 整改措施及方案.....	131
9.1.9 总结论.....	132
9.2 持续改进建议.....	132

附件目录

附件 A1 自查报告委托书；

附件 A2 自查项目草铵膦变更说明；

附件 A3 《关于对江苏皇马农化连云港有限公司年产 5400 吨草铵膦项目环境影响报告书的批复》，连环发〔2009〕339 号，2009.9.29；

附件 A4 《关于对江苏皇马农化连云港有限公司 5400t/a 草铵膦农药原药项目环评修编报告的批复》，连环发〔2010〕351 号，2010.11.11；

附件 A5 《关于对江苏皇马农化连云港有限公司 1000t/a 草铵膦农药原药项目环评修编报告的批复》，连环表复〔2015〕16 号，2015.3；

附件 A6 扩建项目立项投资项目备案通知书；

附件 A7 委托监测报告，灌南县环境监测站，（2013）环监（综）字第（42）号；

附件 A8 环境现状监测报告，连云港市环境监测中心站，2015.9；

附件 A9 自查项目委托检测报告，江苏国测检测技术有限公司；

附件 A10 危险废弃物委托处置意向协议；

附件 A11 废盐监测报告；

附件 A12 应急预案备案文件；

附件 A13 环境风险分析；

附件 A14 农药核查审查意见；

附件 A15 自查报告技术评估意见；

附件 A16 修改清单。

1 总论

1.1 自查企业概况

江苏皇马农化有限公司创建于 1989 年，前身为丹阳市农药化工有限公司，厂址位于丹阳市常金路皇塘镇，是农业部、原国家石化局农药定点生产企业，主导产品有甲氰菊酯、高效氯氟氰菊酯、联苯菊酯、氯氰菊酯、戊唑醇、氟环唑、吡虫啉等原药、乳油及制剂。该公司具有国家外贸部审批的自营出口权，多年来，一直被农业部评为“全面质量管理达标企业”，质量监督机构通过省级认证，并连年被评为“AAA 级资信企业”。

江苏皇马农化连云港有限公司注册成立于 2006 年，属江苏皇马农化有限公司的分公司，厂址位于江苏连云港化工产业园内，2013 年 7 月申请注销，更名为江苏皇马农化有限公司（以下简称“皇马农化”）。

皇马农化厂区内已建成项目包括 500t/a 联苯菊酯、1000t/a 2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯、1000t/a 草铵膦原药、2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液、10000t/a18%草铵膦水剂及 1000t/a 邻甲基联苯甲醇。各项目环保手续履行情况如下：

① “500t/a 联苯菊酯、1000t/a 2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯项目”于 2012 年 7 月 4 日通过连云港市环境保护局组织的竣工环保验收，目前运行正常；

② “1000t/a 草铵膦原药项目”于 2010 年 11 月通过连云港市环保局审批（连环发〔2010〕351 号），于 2010 年 12 月开始建设，2014 年 10 月建成，2015 年 6 月申请试生产，尚未通过验收；

③ “2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目”于 2014 年 11 月建成，属于未取得环评批复文件但于 2015 年 1 月 1 日之前已建成的建设项目。

因此，皇马农化需要对 “2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目”进

行环境保护自查评估。皇马农化按照《关于做好全面清理整治环境保护违法违规建设项目工作的通知》（连环委〔2015〕25号）的附件2（建设项目自查评估报告编制内容参考提纲），编制了建设项目环境保护自查评估报告，提供给灌南县环境保护管理委员会，作为其进行辖区内环境保护违法违规建设项目的排查、清理工作的重要依据。

经查阅相关资料，皇马农化现有的联苯菊酯、2-顺式氯氟菊酸、高效氯氟菊酯、草铵膦原药和邻甲基联苯甲醇生产工艺均为国内先进水平，无淘汰落后的工艺和设备。皇马农化自查项目自投产以来，各项污染防治设施均已落实到位并正常运行，近两年来，未发生重大环境污染事件，无环境信访事件。

1.2 编制依据

1.2.1 环境保护法律、法规、规章

- （1）《中华人民共和国环境保护法》（2014.4.24 修订）；
- （2）《中华人民共和国环境影响评价法》（2016 年 9 月 1 日实施）；
- （3）《中华人民共和国大气污染防治法》（2015.8.29 修订）；
- （4）《中华人民共和国水污染防治法》（国家主席[2008]87 号令）；
- （5）《中华人民共和国环境噪声污染防治法》（国家主席[1996]77 号令）；
- （6）《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》（2015.4.24 修订版）；
- （7）《中华人民共和国清洁生产促进法》（国家主席[2012]54 号令）；
- （8）《建设项目环境保护管理条例》（国务院[1998]第 253 号令）；
- （9）《淮河和太湖流域排放重点水污染物许可证管理办法（试行）》（国家环境保护总局，2001.10.1）；
- （10）《产业结构调整指导目录（2011 年本）》（国家发展改革委第 9 号令）（2013 年修正）；
- （11）《工业转型升级投资指南》（工业和信息化部，2011.12）；
- （12）《建设项目竣工环境保护验收管理办法》（国家环境保护总局第

13 号令，2001.12.27)；

(13)《建设项目环境影响评价分类管理名录》(环境保护部令第 33 号，2015.3.19)；

(14) 关于发布《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》(GB18599-2001) 等 3 项国家污染物控制标准修改单的公告(环境保护部公告 2013 年第 36 号，2013.6.8)；

(15)《江苏省排放污染物总量控制暂行规定》(江苏省政府[1993]第 38 号)；

(16)《江苏省环境空气功能区划分》(江苏省环保局，1998.9)；

(17)《关于江苏省地表水环境功能区划的批复》(苏政复[2003]29 号)；

(18)《江苏省环境噪声污染防治条例》(2012 修订)(江苏省人民代表大会常务委员会，2012.2.1)；

(19)《江苏省固体废物污染环境防治条例》(2012 修订)(江苏省人民代表大会常务委员会，2012.2.1)；

(20)《江苏省大气污染防治条例》(江苏省人民代表大会公告第 2 号，2015.3.1)；

(21)《江苏省大气颗粒物污染防治管理办法》，江苏省人民政府，省政府令第 91 号，2013.6.9；

(22) 苏环办〔2014〕3 号《关于印发江苏省化工行业废气污染防治技术规范的通知》，2014.1.9；

(23)《江苏省工业和信息产业结构调整指导目录(2012 本)》(苏政办发[2013]9 号)；

(24)《关于修改<江苏省工业和信息产业结构调整指导目录(2012 本)>部分条目的通知》(苏经信产业[2013]183 号)；

(25)《关于印发〈江苏省排污口设置及规范化整治管理办法〉的通知》(苏环控[97]122 号)；

(26)《江苏省生态红线区域保护规划》(苏政发[2013]113 号)；

- (27)《大气污染防治行动计划》;
- (28)《水污染防治行动计划》;
- (29)苏环办〔2016〕185 号《关于加强环境影响评价现状监测管理的通知》, 2016.7.14;
- (30)连云港市工业结构调整指导目录(2015 年本);
- (31)《关于印发<江苏省重点行业挥发性有机物污染控制指南>的通知》(苏环办[2014] 128 号);
- (32)《关于加强建设项目烟粉尘、挥发性有机物准入审核的通知》(苏环办[2014]148 号);
- (33)《关于印发<江苏省化学工业挥发性有机物无组织排放控制技术指南>的通知》(苏环办[2016]95 号)。

1.2.2 自查评估相关文件

- (1)《关于全面清理整治环境保护违法违规建设项目的通知》, 江苏省环境保护委员会办公室, 苏环委办〔2015〕26 号;
- (2)《关于做好全面清理整治环境保护违法违规建设项目工作的通知》, 连云港市环境保护委员会, 连环委〔2015〕25 号;
- (3)灌环发〔2016〕151 号文。

1.2.3 标准规范

- (1)《环境空气质量标准》(GB3095-2012);
- (2)《地表水环境质量标准》(GB3838-2002);
- (3)《声环境质量标准》(GB3096-2008);
- (4)《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015);
- (5)《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996);
- (6)《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93);
- (7)《污水综合排放标准》(GB8978-1996);
- (8)《化学工业主要水污染物排放标准》(DB32/939-2006);
- (9)《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)
- (10)《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008);

- (11)《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》
(GB18599-2001);
- (12)《危险废物贮存污染控制标准》(GB18597-2001);
- (13)《地表水和污水监测技术规范》(HJ/T91-2002);
- (14)《环境影响评价技术导则 农药建设项目》HJ 582-2010。

1.3 评估目的、重点

自查评估目的：登记一批。

根据《关于全面清理整治环境保护违法违规建设项目的通知》(苏环委办〔2015〕26号)、《关于做好全面清理整治环境保护违法违规建设项目工作的通知》(连环委〔2015〕25号)和灌环发〔2016〕151号的要求与规定，核查皇马农化厂内环保手续不完善的项目，制定整治计划并完善环保手续。

自查评估重点：核查产品是否符合国家产业政策要求、厂区选址是否符合生态红线保护规划管控要求、各产品污染物排放是否达到同行业的排放标准、污染物排放是否符合总量减排的要求、厂内项目污染治理措施的建设及运行情况、环境风险是否属于可接受范围之内。

1.4 评估范围及重点保护目标

1.4.1 评估范围

根据《关于全面清理整治环境保护违法违规建设项目的通知》(苏环委办〔2015〕26号)和《关于做好全面清理整治环境保护违法违规建设项目工作的通知》(连环委〔2015〕25号)的要求与规定，本次自查评估范围内企业为江苏皇马农化有限公司，评估的项目包括 **“2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目”** 以及依托厂内现有的公用工程。

1.4.2 重点保护目标

皇马农化位于江苏连云港化工产业园，经四路以东、纬四路以南、经五路以西、纬三路以北围成的地块。

皇马农化所处区域主要环境敏感区及保护目标见表 1.4.2 和图 1.4.2。

表 1.4.2 项目所在区域主要环境敏感区及保护目标

环境	环境保护对象	方位	距离, m	规模, 人	环境功能
大气	十队村	SE	1450	720	执行《环境空气质量标准》(GB3095-2012)中二级标准及《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79)表 1 中居住区大气中有害物质最高容许浓度等
	黄姚村	SSE	1560	800	
	新移村	W	1900	1800	
	董沟村	S	2200	1200	
地表水	灌河	S、E	2300	——	执行《地表水环境质量标准》(GB3838-2002) III类标准
	沂南小河	W、N	1400	——	
	沂南小河取水口	N	1100	——	
生态环境	新沂河(沂河淌)洪水调蓄区二级管控区	N	1600	——	——

2 选址情况分析

2.1 厂址选择合理性分析及改进措施

2.1.1 江苏省生态红线区域保护规划

根据《省政府关于印发江苏省生态红线区域保护规划的通知》（苏政发〔2013〕113号），对照《连云港市生态红线区域名录》，离皇马农化最近的生态红线区域为新沂河（沂河淌）洪水调蓄区。

皇马农化厂址位于江苏连云港化工产业园区内，不在新沂河（沂河淌）洪水调蓄区二级管控区范围内，最近距离约 1.6km。项目废水经园区污水处理厂处理后达标排放入灌河。因此，工程的建设与《江苏省生态红线区域保护规划》相符。

2.1.2 卫生防护距离

根据《江苏皇马农化连云港有限公司 5400t/a 草铵膦原药项目环境影响报告书》和《江苏皇马农化连云港有限公司 500t/a 联苯菊酯、1000t/a 2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯项目环境影响报告书》，皇马农化全厂卫生防护距离为以储罐区为中心 300m 范围和以废水站生化池为中心 100m 范围。自查项目核算的卫生防护距离为 200m。

根据现场勘查，厂界外 500m 范围内无敏感目标存在，周边环境保护目标均位于卫生防护距离之外，满足防护要求。

2.1.3 与园区区域环评相符性分析

苏环管〔2005〕197号《关于对江苏连云港化工产业园环境影响报告书的批复》要求：园区应优化产业结构，鼓励和优先发展低污染、技术含量高、节能、省资源的高技术精细化工、染料、农药、生物制药项目。园区应尽快会同有关部门研究制定项目准入条件（一旦国家或地方发布新的准入条件必须无条件执行），提高引进项目门槛，对有放射性污染、重金属污染以及国家经济政策、环保政策、技术政策禁止的项目一律严禁入园，并严格控制产生“三致”物质的项目。入园项目必须采用国内先进的生产工

艺、设备并配套技术可靠、经济合理的污染防治措施，资源利用率、水重复利用率应达到清洁生产国内先进水平。

皇马农化厂址位于园区内，用地为三类工业用地，土地性质符合园区用地规划；产品联苯菊酯、草铵膦等属园区鼓励 and 优先发展的高技术含量的农药项目，符合国家产业政策，不属于国家经济政策、环保政策和技术政策明令禁止的项目；农药项目生产中严格贯彻清洁生产和循环经济理念，选用国内先进的生产工艺和设备，配套可行的污染防治措施，资源利用率、水重复利用率等均能达到国内先进清洁生产水平。因此，皇马农化的选址建设，符合化工产业园入园企业条件和园区批复要求。

2.2 产业政策相符性分析

对照《产业结构调整指导目录（2011 年本）》（国家发改委 2011 年第 9 号令）和《国家发展改革委关于修改<产业结构调整指导目录（2011 年本）>有关条款的决定》（国家发改委 2013 年第 21 号令），草铵膦产品属鼓励类“十一石化化工 6、高效、安全、环境友好的农药新品种、新剂型（水基化剂型等）、专用中间体、助剂（水基化助剂等）的开发与生产，甲叉法乙草胺、水相法毒死蜱工艺、草甘膦回收氯甲烷工艺、定向合成法手性和立体结构农药生产、乙基氯化物合成技术等清洁生产工艺的开发和应用，生物农药新产品、新技术的开发与生产”；邻甲基联苯甲醇产品为农药中间体，为允许类。

经查《江苏省工业和信息产业结构调整指导目录（2012 年本）》（苏政办发〔2013〕9 号）和《关于修改<江苏省工业和信息产业结构调整指导目录（2012 年本）>部分条目的通知》（苏经信产业〔2013〕183 号），草铵膦产品属鼓励类“九、石化化工 6. 高效、安全、环境友好的农药新品种、新剂型（水基化剂型等）、专用中间体、助剂（水基化助剂等）的开发与生产，甲叉法乙草胺、水相法毒死蜱工艺、草甘膦回收氯甲烷工艺、定向合成法手性和立体结构农药生产、乙基氯化物合成技术等清洁生

产工艺的开发和应用，生物农药新产品、新技术的开发与生产”；邻甲基联苯甲醇属允许类。

对照《连云港市产业结构调整指导目录（2015 年本）》，草铵膦属鼓励类“三 化工 5、高效、安全、环境友好的农药新品种、新剂型(水基化剂型等)、专用中间体、助剂(水基化助剂等)的开发与生产，甲叉法乙草胺、水相法毒死蜱工艺、草甘膦回收氯甲烷工艺、定向合成法手性和立体结构农药生产、乙基氯化物合成技术等清洁生产工艺的开发和应用，生物农药新产品、新技术的开发与生产”，邻甲基联苯甲醇产品为允许类。

综上所述，皇马农化自查的产品均符合《产业结构调整指导目录（2011 年本）（2013 年修正）》、《江苏省工业和信息产业结构调整指导目录（2012 年本）》（苏政办发[2013]9 号）、《连云港市产业结构调整指导目录（2015 年本）》等国家、江苏省及行业现行的产业政策。

2.3 项目所在园区生态环境质量同比改善情况

自查评估期间，对园区的环境现状监测情况进行调查。根据 2015 年皇马农化“4000t/a 草铵膦农药原药扩建、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇技改项目”环境现状监测数据（连云港环境监测中心站，监测报告编号：（2015）环监（综）字第（85）号），园区环境质量现状如下：

①各测点的 SO_2 、 PM_{10} 、甲苯和非甲烷总烃的 P_i 值均小于 1，达到《环境空气质量标准》（GB3095—1996）二级标准及 TJ36-79 中相应标准，符合区域环境功能要求；HCl 和甲醇均未检出；氨在堆沟村和黄姚村处偶有超标现象，可能与其周边企业非正常排放有关。

②灌河各测点的各项监测指标均能满足目前的功能规划，即Ⅳ类水标准要求。沂南小河中的 COD、高锰酸盐指数和总氮指标值相对较高，但均能满足Ⅲ类水功能要求。各测点甲苯、氰化物等特征因子均未检出。

③地下水水质基本达到《地下水质量标准》(GB/T14848-93)中III类水标准要求,氰化物未检出,与 2008 年相比高总硬度、亚硝酸盐和锰酸盐指数指标均有所降低。

④皇马农化厂址处土壤的各项污染物指数均低于 1。与 2007 年监测结果相比,除镉指标值有所上升外,其它因子均有所降低,但均能满足土壤质量二级标准的要求。

结论如下:连云港化学工业园内大气环境、声环境、地下水环境和土壤环境基本满足功能区要求,表明区域尚有一定环境容量;水环境现状监测结果显示,灌河部分水质指标超标,需采取水环境综合整治方案,使区域水体质量满足功能区要求。

根据灌南县环境监测部门公布的监测数据,区域生态环境质量无明显变化的趋势:

①水环境质量

2015 年与 2014 年相比,灌河水质无明显变化。

②空气环境质量

2015 年,灌南县城城区空气质量优良天数为 275 天,优良率 75.3%;比 2014 年相比,优良率下降了 2.7%。

③声环境质量同比改善情况

2015 年,灌南县城各功能区噪声昼、夜平均等效声级值全部符合国家标准限值。

④生态环境质量同比改善情况

本项目所在区域规划为工业用地,地表植被主要为人工种植的树木、灌木等,未开发地块上种植有农作物,区域无珍稀野生动植物分布,不属于生态环境敏感地,生态环境状况一般。

综上,与 2014 年相比,2015 年区域环境质量变化不大。

3 工程现状分析

3.1 项目概况

皇马农化厂区内已建成项目包括 500t/a 联苯菊酯、1000t/a 2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯、1000t/a 草铵膦原药、2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液、10000t/a18%草铵膦水剂及 1000t/a 邻甲基联苯甲醇。本次自查评估包括 **“2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目”**以及依托厂内现有的公用工程。

3.1.1 现有项目

皇马农化现有“年产 500t 联苯菊酯、1000t2-顺式氯氟菊酸、300t 高效氯氟氰菊酯生产线”2010 年 7 月由中蓝连海设计研究院完成环评，2010 年 12 月 22 日连云港市环保局审批（连环发〔2010〕407 号）；2011 年 11 月委托中蓝连海研究院对 500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯项目环评进行补充说明，并于 2011 年 11 月 23 日通过连云港市环保局审批（连环表复〔2011〕78 号）；2012 年 7 月 4 日通过连云港市环保局“三同时”验收（连环验〔2012〕25 号）。

根据原环评报告及验收报告，功夫菊酯产品烘干装置布置在四车间，烘干设备为 1 台 SZG-1000 真空干燥机。由于皇马农化产品为杀虫剂和除草剂两类，根据相关规范要求，为了保证产品质量，除草剂和杀虫剂烘干系统需保持一定距离，因此，皇马农化于 2014 年将高效氯氟氰菊酯（功夫菊酯）生产线烘干系统调至一仓库中部，并将设备更换为常州恒诚富士特干燥设备有限公司生产的 WLG5—0.6B 流化床干燥机。设备升级后提高干燥效率，同时设备配备除尘系统，可减少粉尘排放量。

3.1.2 未验收项目

皇马农化于 2008 年申报建设“年产 5400 吨草铵磷”项目，2008 年 11 月由中蓝连海设计研究院完成《江苏皇马农化连云港有限公司年产 5400 吨

草铵膦农药原药项目环境影响报告书》，2009 年 9 月 26 日连云港市环保局审批（连环发〔2009〕339 号）。

根据该环评报告书，原 5400t/a 草铵膦分期建设，一期规模为 1800t/a，二期规模为 3600t/a。由于受全球金融危机的影响，企业适时调整了产品方案，确定一期工程生产能力为 1000t/a。2010 年 6 月由中蓝连海设计研究院完成《江苏皇马农化连云港有限公司年产 5400 吨草铵膦农药原药项目环评修编报告》，2010 年 11 月 11 日取得连云港市环保局审批（连环发〔2010〕351 号）。1000t/a 草铵膦原药生产线 2014 年 10 月基本建成。在建设过程中，皇马农化对 1000t/a 草铵膦生产线车间布局、部分设施及废气污染防治措施进行调整，2015 年 2 月由中蓝连海设计研究院完成《江苏皇马农化有限公司 1000t/a 草铵膦农药原药项目环境影响修编报告》，2015 年 3 月 26 日通过连云港市环保局审批（连环表复〔2015〕16 号）。该项目于 2015 年 5 月 27 日由连云港市环境保护局核准试生产 3 个月（连环试〔2015〕84 号）；并于 2015 年 8 月 25 日由连云港市环境保护局核准延期试生产 3 个月（连环试〔2015〕136 号）。

目前，1000t/a 草铵膦生产线还未通过验收。

3.1.3 自查项目

因草铵膦市场行情看好，2013 年皇马农化开始陆续扩建 4000t/a 草铵膦生产线（一期 2000t/a 草铵膦、二期 2000t/a 草铵膦）并配套建设草铵膦母液及水剂生产线，主体工程于 2014 年 11 月建成。为完善相关手续，2015 年皇马农化编制“4000t/a 草铵膦农药扩建、新建 5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇技改项目”可行性研究报告，并在连云港市经济和信息化委员会备案（附件 A6），同时委托中蓝连海设计研究院编制项目环境影响报告书，于 2015 年 12 月上报连云港市环保局，尚未进行评审。

受市场行情萎缩影响，为了节约生产资源，扩建项目其中一套 2000t/a 草铵膦生产线装置现已拆除，现有 2000t/a 草铵膦生产线位于三车间、十车

间及七车间，5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂生产线位于十一车间。

邻甲基联苯甲醇为江苏皇马农化有限公司 500t/a 联苯菊酯原药合成的主要原料，皇马公司 2014 年在原二车间基础上进行改造建设 1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线。

3.1.4 产品方案

皇马农化全厂产品方案见表 3.1.4。

表 3.1.4 皇马农化全厂产品方案

产品		产量 t/a	车间位置	环保手续 履行情况	备注
现有项目	联苯菊酯	500	四车间	连环表复 (2011) 78 号 连环验 (2012) 25 号	
	2-顺式氯氟菊酸	1000	五车间 六车间		
	高效氯氟氰菊酯	300	四车间		烘干系统调整至仓库一， 并配备废气处理系统
未验收项目	草铵膦	1000	一车间 九车间	连环表复 (2015) 16 号	部分外售，部分用于 草铵膦母液生产
自查项目	草铵膦	2000	三车间 七车间 十车间	无环保手续	部分外售，部分用于 草铵膦母液生产
	草铵膦母液	5000	十一车间		消耗草铵膦原药 2525.5t/a
	草铵膦水剂	10000	十一车间		消耗 50%草铵膦母液 3640t/a
	邻甲基联苯甲醇	1000	二车间		部分用于联苯菊酯生产， 其余外售

3.1.5 公辅工程及依托情况

皇马农化自查项目的项目组成见表 3.1.5，其中生产车间、危废堆场为自查项目建设，其他贮运工程、公用工程、环保工程及其配套辅助工程等以依托原有设施为主，部分改建或扩建。

表 3.1.5 自查项目组成表

类别	建设名称			设计能力	备注
主体工程	草铵膦生产线			2000 t/a	三车间、七车间、十车间
	草铵膦母液生产线			5000 t/a	十一车间
	草铵膦水剂生产线			10000 t/a	十一车间
	邻甲基联苯甲醇生产线			1000 t/a	二车间
贮运工程	贮存	原料	甲类仓库	880m ²	原有，层高 9m，分独立间，储存氰化钠等
			乙类仓库	2400m ²	原有，层高 9m，储存原料氯化铵等
			原料罐区	3672m ²	原有罐区，部分改造，用于贮存甲醇、乙醇、氨水、盐酸等

	产 品	成品库	1200m ²	原有，层高 9m，贮存草铵膦产品
		成品库	1200m ²	原有，层高 9m，贮存氯化钠、氯化镁
		固 废	200m ²	暂存包装好的废盐
			300m ²	暂存包装好的蒸馏残液等
	运 输	包装桶暂存场	400m ²	原有，暂存使用后废弃的包装桶等
		原料供应	/	由供应商供应至生产厂区
		产品和副产品	/	全部委托社会运输单位承担运输
公用工程	排 水 系 统	厂内生产	2 台	1 台 3t 和 1 台 5t 的叉车
		给水系统	60m ³ /h	由产业园内连云港连化水务公司供水。
		生产废水	130t/d	经厂内污水处理站处理达到接管标准后排至连云
		生活污水	67.5t/d	云港化工产业园污水处理厂集中处理
	冷 却 水 系 统	清净下水	52t/d	排入园区清净下水管网
		冷却水系统	1200m ³ /h	现有，冷却塔 3 座，单台处理水量 400m ³ /h
		供热系统	65200t/a	现有 2 台型号为 S2L10-1.25-A II 的 10t 燃煤锅炉、1 台 20t 燃煤锅炉和 1 台 160 万大卡燃煤导热油炉；新建 1 台 20t 燃煤锅炉用于自查项目。待园区供热管道铺设至厂界且具备使用集中供热后，改用园区集中供热
	供 电	供电	2680kVA	自建一台 5000kVA 的干式变压器，由连云港化工产业园区供电
		制氮机房	600m ³ /h	由 6 台螺杆式空气压缩机组等组成
		冷冻站	300 万 kcal/h	1#冷冻站，14 万 kcal/h 冷冻机组 4 套，33 万 kcal/h 冷冻机组 6 套，制冷剂为氨
环保工程	废 气 处 理	草铵膦生产装置	10000m ³ /h	三车间废气处理系统 “一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒”
			10000m ³ /h	七车间废气处理系统 “一级水洗+25m 高排气筒”
			10000m ³ /h	十车间废气处理系统“一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附+25m 高排气筒”
			2800m ³ /h	除草剂烘房废气处理系统 “一级水洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒”
		联苯醇生产装置	10000m ³ /h	一级碱洗+一级活性炭吸附+25m 高排气筒
		除草剂烘房	2800m ³ /h	一级水洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒
		仓库一	2800m ³ /h	一级水洗+15m 高排气筒
	噪 声 治 理	废水处理站	570t/d	现有污水处理站，规模 5000 m ³ /d，采用“厌氧+好氧生化”工艺
		应急预案池及配套管路	4910m ³	现有，包括事故池和应急预案池
		冷冻机组、离心机等		现有，加装减振垫、安装隔声门窗等降噪设施
		风机、泵类等		加装隔声罩、消声器等降噪设施
		冷却塔等		采用低噪声填料
辅助工程	机 修 间	机修间	264m ²	现有，层高 6m
		气体站	208m ²	现有，层高 6m
		冷冻站	900m ²	现有，层高 6m
		配电室	288m ²	现有，层高 6m
	冷 却 系 统	冷却塔集水池	1330m ²	现有，冷却水系统用于全厂冷却系统用水，其中冷却水池用于收集蒸汽冷凝水，冷却池中冷却，回用作冷却系统补充用水。冷却池兼作消
		冷却塔	200m ²	
		冷却水池	240m ²	

统	循环水泵站	48m ²	防水池用。
	办公楼	936m ²	现有，建筑面积为 1872m ² ，设置为 2F
	综合楼	1134m ²	现有，建筑面积为 2268m ² ，设置为 2F
	门卫	32m ²	现有，设置 2 个门卫
	绿化	25200m ²	绿化率 12%，按要求合理设计。

皇马农化厂区总平面布置见图 3.1.5。

3.1.6 原辅材料消耗情况

皇马农化自查项目利用厂区现有仓库贮存原辅料及产品，不新建仓库。项目主要原、辅材料年消耗量及贮运方式见表 3.1.6。

表 3.1.6 自查项目主要原、辅材料消耗量

原料名称	物质形态	年耗量 t/a	最大贮存 量 t/a	包装 方式	储存 方式	运输 方式
三氯化磷	液态	576	1	桶装	仓储	汽车
亚磷酸三乙酯	液态	1390	8	桶装	仓储	汽车
2,6-二氯甲苯	液态	1000	6	桶装	仓储	汽车
溴苯	液态	950	6	桶装	仓储	汽车
镁粉	固态	597	5	桶装	仓储	汽车
碳酸钠	固态	1410	20	袋装	仓储	汽车
烧碱	固态	630	60	袋装	仓储	汽车
氰化钠	固态	570	3.5	桶装	仓储	汽车
氯化铵	固态	800	9	袋装	仓储	汽车
硼氢化钾	固态	77	0.4	桶装	仓储	汽车
四氢呋喃	液态	168	1	桶装	仓储	汽车
丙烯醛	液态	676	8	桶装	仓储	汽车
甲苯	液态	50	20	罐装	罐储	槽车
三甲苯	液态	34	20	罐装	罐储	槽车
DMF	液态	410	2	罐装	罐储	槽车
甲醇	液态	284	100	罐装	罐储	槽车
乙醇	液态	640	50	罐装	罐储	槽车
盐酸	液态	3861	40	罐装	罐储	槽车
环氧氯丙烷	液态	992	6	钢瓶	仓储	汽车
液氨	加压液态	200	2	钢瓶	仓储	汽车
一氯甲烷	加压液态	660	8	钢瓶	仓储	汽车

3.1.7 主要设备

皇马农化自查项目的 2000t/a 草铵膦原药生产线主要设备清单见表 3.1.7-1，草铵膦母液生产线主要设备清单见表 3.1.7-2，草铵膦水剂生产线主要设备清单见表 3.1.7-3，联苯醇生产线主要设备清单见表 3.1.7-4。

表 3.1.7-1 2000t/a 草铵膦主要设备清单一览表

三车间 草铵膦盐酸盐工段主要生产设备						
序号	名称	规格型号	单位	数量	材质	使用岗位
1	乙醇计量罐	3000L	台	1	SS	加成
2	丙烯醛计量罐	800L	台	6	SS	加成
3	加成釜	5000L	台	6	搪瓷	加成
4	乙醇接受槽	2500L	台	6	搪瓷	加成
5	乙醇接受槽	1500L	台	6	搪瓷	加成
6	水解釜	3000L	台	3	搪瓷	水解
7	滴加罐	1500L	台	1	增强树脂	水解
8	废酸水接受罐	1500L	台	3	搪瓷	水解
9	中间体计量罐	1500L	台	3	增强树脂	水解
10	氨水计量罐	2500L	台	1	增强树脂	水解
11	Strecker 反应釜	5000L	台	6	搪瓷	Strecker
12	缓冲罐	800L	台	12	增强树脂	Strecker
13	盐酸计量罐	2000L	台	1	增强树脂	Strecker
14	甲醇计量罐	2500L	台	1	SS	Strecker
15	酸化反应釜	5000L	台	14	搪瓷	酸化
16	废液接受罐	3000L	台	14	增强树脂	酸化
17	中转釜	6300L	台	2	搪瓷	酸化
				2	搪瓷	室外
18	次氯酸计量罐	1500L	台	1	搪瓷	破氰
19	液碱罐	1500L	台	1	CS	破氰
20	破氰釜	6300L	台	1	搪瓷	破氰
21	盐酸计量罐	1500L	台	2	增强树脂	结晶
22	水计量罐	2000L	台	2	PP	结晶
23	乙醇计量罐	2500L	台	2	SS	结晶
24	结晶釜	6300L	台	21	搪瓷	结晶
				2	搪瓷	室外
25	甲醇（酸水）接受罐	3000L	台	23	增强树脂	结晶
26	甲醇中和釜	6300L	台	1	搪瓷	结晶（室外）
27	乙醇中和釜	6300L	台	1	搪瓷	结晶（室外）
28	车间真空泵		台	58	SPBZ	室外
29	无油立式真空泵		台	6		室外
30	冷凝器	25m2	台	23	石墨	
31	冷凝器	30m2	台	19	石墨	
32	冷凝器	15m2	台	6	石墨	
33	冷凝器	5m2	台	6	SS	
34	离心机	1250L	台	8	SS	室外
35	离心泵		台	20	氟塑料	
36	沉降槽	15.6m3	台	4	PP	室外
十车间 甲基亚磷酸二乙酯工段主要生产设备						
序号	设备名称	规格型号	单位	数量	材质	使用岗位
1	氯化釜	2000L	只	8	搪玻璃	氯化工段
2	冷凝器	4 m ²	个	6	石墨冷凝气	
3	冷凝器	8 m ²	个	2	石墨冷凝气	
4	PC13 计量罐	500L	只	8	碳钢	格氏工段
5	格氏釜	6300L	只	8	搪玻璃	

6	冷凝器	8 m²	个	8	石墨冷凝气	
7	三甲苯计量罐	2.8m³	只	2	碳钢	
8	四氢呋喃计量罐	700L	只	2	碳钢	
9	氯甲烷缓冲罐	400L	只	8	碳钢	
10	氯甲烷汽化器	1.5 m²	只	8	碳钢	
11	缓冲罐	400L	只	8	碳钢	
12	气封罐	20L			玻璃	
13	甲基化反应釜	6300L	只	12	搪玻璃	甲基化工段
14	格式计量釜	500L	只	12	搪玻璃	
15	三甲苯计量罐	1.5 m²	只	1	碳钢	
16	反应釜	6300L	只	16	搪玻璃	脱溶工段
17	馏份槽	5.0m³	只	16	304	
18	馏份槽	1m³	只	16	304	
19	冷凝器	30 m²	只	16	304	
20	冷凝器	10 m²	只	16	304	
21	尾气冷凝器	0.8 m²	只	1	石墨	
22	尾气接收罐	2m³	只	1	搪玻璃	
23	三甲苯计量罐	3m³	只	1	碳钢	
24	水罐	0.8m³	只	1	玻璃钢	
25	反应釜（压力容器）	6300L	只	8	搪玻璃	精馏工段
26	精馏塔	DN600	座	8	304	
27	接收槽	1m³	只	24	304	
28	三甲苯计量罐	1.5m³	只	2	碳钢	
29	水罐	0.8m³	只	2	玻璃钢	
30	产品冷凝器	10 m²	只	8	304	
31	尾气接收罐	1m³	只	1	碳钢	
32	反应釜	8000L	只	10	搪玻璃	水洗工段
33	酸水接收罐	3m³	只	3	玻璃钢	
34	酸水接收罐	0.8m³	只	1	玻璃钢	
35	水罐	0.8m³	只	2	玻璃钢	
36	盐酸罐	0.8m³	只	2	玻璃钢	
37	尾气接收罐	1 m²	只	2	碳钢	
38	三甲苯接罐	20m³	只	1	碳钢	
39	三甲苯溢流罐	2.5m³	只	1	碳钢	
40	盐酸罐	10m³	只	1	玻璃钢	
41	酸水罐	20m³	只	2	玻璃钢	
42	反应中和釜	5000L	只	1	搪玻璃	
43	机械真空泵	50L/s	台	24		真空泵系统
44	水喷射真空泵	280m³/h	只	21		
七车间 草铵膦原药工段主要生产设备						
1	缓冲罐	0.4m3	台	10		
2	精制釜	6300L	台	10		
3	氨化釜	6300L	台	10		
4	浓缩釜	6300L	台	20		
5	离心机	LGE1250	台	10		
6	接收罐	5 m³	台	20		
7	接收罐	3 m³	台	10		
8	高位槽	0.5 m³	台	4		
9	高位槽	4m³	台	4		

10	冷凝器	30m ²	台	40	石墨	
11	冷凝器	10m ²	台	20		
12	无油立式真空泵		台	16		
13	缓冲罐	0.5m ³	台	20		
14	离心泵		台	15		
15	螺杆泵		台	4		
16	汽化器	0.25m ²	台	10		
除草剂烘房主要生产设备						
1	烘干机	3000L	只	4	不锈钢	
2	烘干机	3000L	只	4	搪瓷	
3	冷凝器	15m ²	只	8	石墨	
4	包装机		套	2		

表 4.1.4-2 草铵膦母液生产线主要设备一览表

序号	设备名称	规格型号	数量（台）	材质
1	溶解釜	1L-6300L	2	搪玻璃
2	压滤机	BA2G10/450	1	SUS304
3	袋式过滤器	过滤面积 25m ²	2	SUS304
4	产品接收槽	10000L	1	SUS304
5	离心机	SS800	1	SUS304
6	水冲泵	W-RPP-65-180	1	PP

表 4.1.4-3 草铵膦水剂生产线主要设备一览表

序号	设备名称	规格型号	数量（台）	材质
1	混合釜	1L-8000L	1	搪玻璃
2	水冲泵	W-PPR-65-180	1	PP
3	灌装线	GF-118 型	1	SUS

表 4.1.4-4 邻甲基联苯甲醇生产线主要设备一览表

序号	设备名称	规格、型号	数量，台/套	材质
1	一格反应釜	2000L	6	搪瓷
2	一格冷凝器	5m ²	6	石墨
3	计量罐	800L	6	搪瓷
4	偶合反应釜	3000L	4	搪瓷
5	偶合冷凝器	10m ²	4	石墨
6	一格产物计量罐	2000L	4	碳钢
7	缩合冷凝器	5m ²	2	石墨
8	四氢呋喃计量罐	2500L	2	碳钢
9	催化剂高位槽	500L	1	碳钢
10	一格水解反应釜	3000L	6	搪瓷
11	一格水解冷凝器	10m ²	2	石墨
12	一格水解冷凝器	5m ²	4	石墨
13	盐酸计量罐	500L	2	聚丙烯
14	液碱计量罐	500L	1	聚丙烯
15	精馏釜	5000L	3	搪瓷
16	精馏冷凝器	1m ²	3	石墨
17	精馏接收罐	1000L	5	搪瓷
18	计量罐	500L	2	聚丙烯
19	二格反应釜	2000L	5	搪瓷

序号	设备名称	规格、型号	数量, 台/套	材质
20	二格冷凝器	5m ²	5	石墨
21	氯化物计量罐	1000L	5	碳钢
22	加成反应釜	2000L	3	搪瓷
23	加成冷凝器	5m ²	3	石墨
24	DMF 计量罐	250L	3	碳钢
25	二格水解反应釜	3000L	5	搪瓷
26	二格水解反应釜	5000L	3	搪瓷
27	二格水解冷凝器	8m ²	8	石墨
28	硼氢化钾计量罐	500L	3	聚丙烯
29	盐酸计量罐	500L	3	聚丙烯
30	液碱计量罐	500L	2	聚丙烯
31	精制釜	3000L	4	搪瓷
32	精制冷凝器	5m ²	7	石墨
33	甲苯接收罐	3000L	1	搪瓷
34	母液精馏釜	3000L	2	搪瓷
36	离心机	WG-1000	4	不锈钢
37	四氢呋喃储罐	6000L	2	碳钢
38	四氢呋喃蒸馏釜	3000L	7	碳钢
39	物料泵		19	组合件
40	水冲泵		9	组合件
41	风机		4	
42	真空干燥机	SZG-1000	2	组合件

3.2 工艺流程及产污环节分析

3.2.1 草铵膦原药

草铵膦原药生产线由甲基亚磷酸二乙酯制备工段、草铵膦盐酸盐制备工段、草铵膦原药制备工段、草铵膦原药产品烘干包装工段组成，以及氯化镁回收装置、乙醇精馏回收装置、甲醇-二氯丙醇回收装置及氨-氯化钠回收装置共四个废物回收装置。

2000t/a 草铵膦生产线生产设备位于十车间、三车间和七车间，氯化镁回收利用污水处理站现有设备，氨-氯化钠回收利用一车间现有设备，镁粉制备和产品烘干利用厂内公用设施，不再重复建设。

2000t/a 草铵膦原药生产线车间布置情况见表 3.2.1。

表 3.2.1 2000t/a 草铵膦原药车间布置一览表

生产线	车间位置	工段	车间废气处理设施
2000t/a 草铵膦 生产线	十车间	甲基亚磷酸二乙酯制备工段	一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附+25m 高排气筒（1#）
		甲醇-二氯丙醇回收装置	
	三车间	草铵膦盐酸盐制备工段	一级碱洗+25m 高排气筒（2#）
	七车间	草铵膦原药制备工段	一级水洗+25m 高排气筒（3#）
		乙醇精馏回收装置	
	一车间	“氨-氯化钠回收装置” 利用一车间现有设备	一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒（现有）
	污水站	“氯化镁回收装置”	一级水洗+一级碱洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒
草铵膦产品 烘干包装生产线	除草剂烘房	草铵膦产品烘干包装工段 （全厂公用）	真空水洗塔+一级活性炭吸附 +15m 排气筒（4#）
草铵膦产品原料 镁粉制备工段	仓库一	原料镁粉制备工段 （全厂公用）	一级水洗+ 15m 排气筒（5#）

3.2.1.1 工艺流程

本次自查针对 2000t/a 草铵膦原药生产线实际运行情况进行工艺流程描述及污染物核定。

(1) 甲基亚磷酸二乙酯工序

甲基亚磷酸二乙酯的生产工艺流程由氯化反应、甲基化反应、格氏反应、蒸馏、精馏和清釜六个工序组成，生产工艺流程见图 3.2.1.1-1。

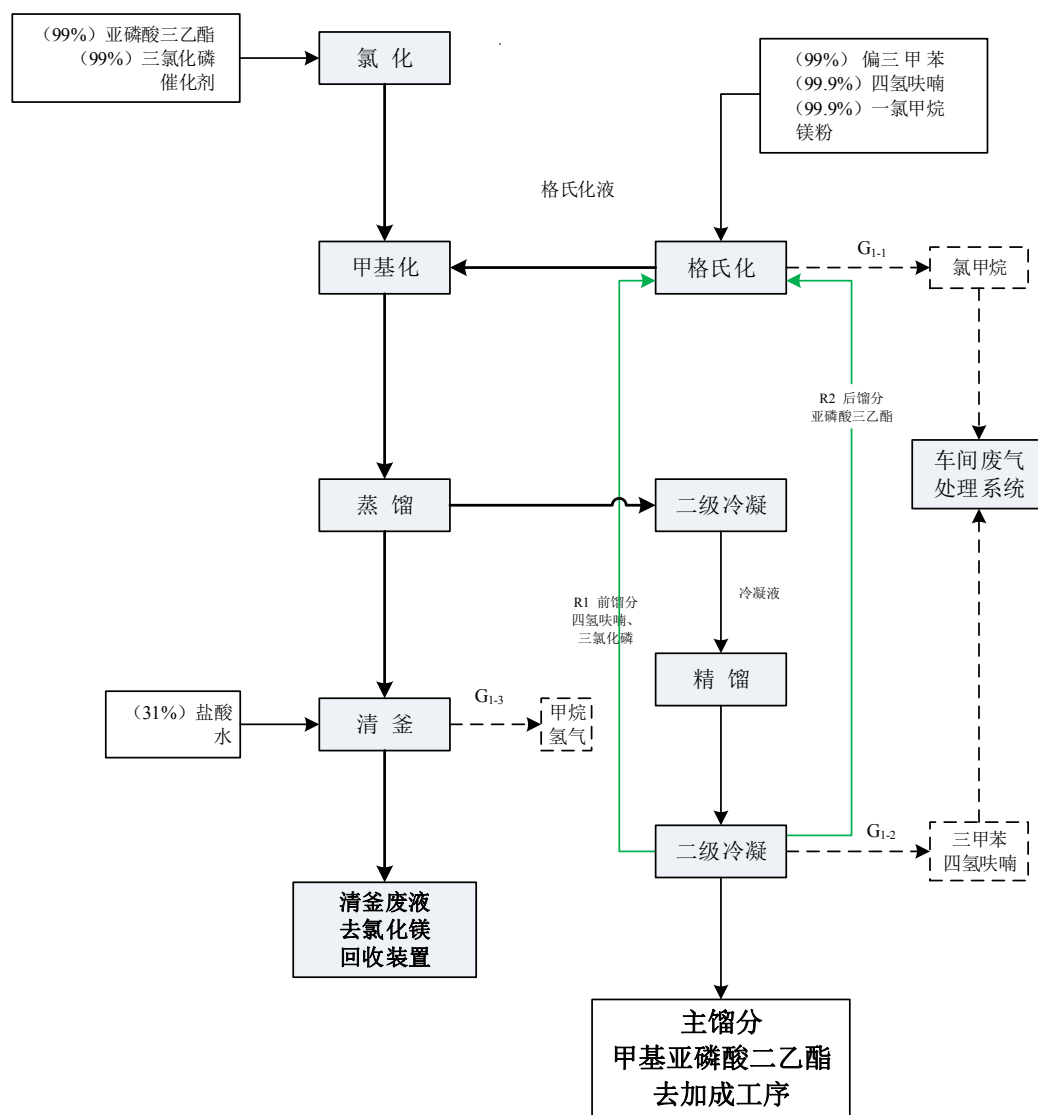


图3.2.1.1-1 甲基亚磷酸二乙酯生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

①氯化工序

通过计量槽向氯化反应釜中加入计量好的三氯化磷、亚磷酸三乙酯、催化剂，投料结束后开始缓慢升温进行氯化反应，反应结束后保温 2h，抽检合格后备用。

②格氏反应工序

在格氏反应釜中，先用氮气置换三次，然后加入计量好的四氢呋喃、偏三甲苯、镁粉，在氮气保护下，搅拌升温，缓慢通入一定量的一氯甲烷，通气结束后保温，直至氯甲烷完全反应。

③甲基化工序

格氏反应液降温后放入格氏液滴加槽。将格氏反应液滴入氯化反应釜中得到的物料中进行甲基化反应，控制反应液的滴加速度，控制反应釜温度。滴加结束后反应混合液保温 3h，抽检合格后备用。

④蒸馏工序

抽检合格的甲基化反应混合液进入蒸馏釜中进行减压精馏，有机物经两级冷凝全部回收进入精馏工序，蒸馏釜内残留物主要成分为氯化镁和少量中间体等。

⑤精馏工序

蒸馏冷凝回收的有机物进入精馏釜中进行减压精馏，采用二级冷凝分别收集前馏份、后馏份、主馏份。前馏份的主要成分为四氢呋喃和三氯化磷，后馏份的主要成分为三甲苯和亚磷酸三乙酯，分别精制处理后作为溶剂套用于下一批格氏化反应；主馏份主要成分为甲基亚磷酸二乙酯和少量杂质。

⑥清釜工序

向蒸馏结束后的蒸馏釜内加入盐酸和水，搅拌水洗后废液转移到氯化镁回收系统。蒸馏釜经干燥后，备用下一批混合液蒸馏使用。

（2）草铵膦盐酸盐工序

草铵膦盐酸盐的生产工艺流程由加成工序、水解-Strecker 反应工序、酸化工序和精制工序等四个工段组成，工艺流程见图 3.2.1.1-2。

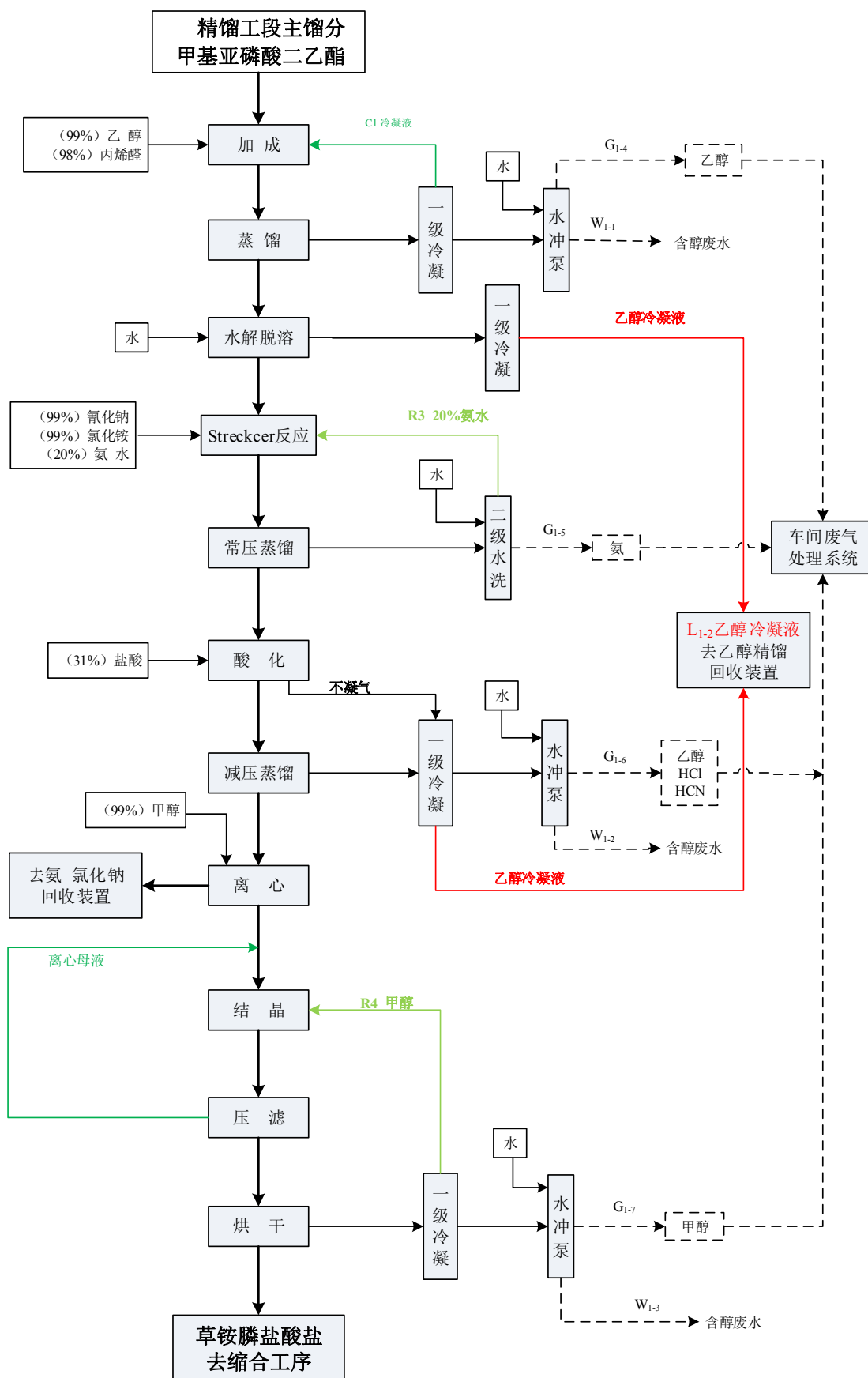


图3.2.1.1-2 草铵膦盐酸盐生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明:

①加成工序

向加成釜中加入计量好的乙醇、丙烯醛，启动搅拌，控制釜温，开始滴加精馏得到的甲基亚磷酸二乙酯，滴毕保温。加成反应结束后，抽样检测合格后，先常压精馏后减压精馏回收过量的乙醇以及中间产品带入的三甲苯和四氢呋喃。不凝气采用水冲泵洗涤，再去车间废气处理装置。回收的乙醇冷凝液经检验合格后套用于下一批次加成反应；三甲苯和四氢呋喃冷凝液分别收集后作为格氏反应工序的溶剂。

②水解-Strecker 合成反应工序

向水解釜内投加计量的加成反应物和水，在 30℃左右搅拌，进行水解反应。水解反应结束后脱溶，乙醇冷凝回收液进入乙醇精馏回收系统，蒸馏后釜内物去下步反应。向 Strecker 合成反应釜内分别投加计量的氯化铵、氨水和氰化钠，在 30℃左右搅拌，固体全部溶解后，将水解脱溶反应液滴加至加成反应釜中，在水中发生分子重排，产物再进行 Strecker 反应。控制滴加时间和温度，滴加结束后保温。保温结束后对系统进行负压蒸馏脱氨，蒸出尾气中主要成分为氨和少量乙醇，采用水洗处理回收 20%氨水回用，尾气去车间废气处理装置。

③酸化-蒸馏工序

向酸化反应釜内加入盐酸，控制釜温。加完后，升温至回流，反应一段时间后减压蒸馏将水蒸干，停止搅拌，加入甲醇溶解降温后，釜内反应液经离心后得白色固体，主要成分为氯化铵和氯化钠等，去氨和氯化钠回收系统，滤液去精制工序。蒸馏冷凝回收的乙醇和稀盐酸的混合液，去乙醇精馏回收系统因一部回收乙醇，不凝气采用水冲泵洗涤，再去车间废气处理装置处置，洗涤废水含少量氰化物，去车间内废水破氰装置处理。

④精制工序

酸化压滤液加入结晶釜，加热并启动搅拌，冷却、压滤得草铵膦磷酸盐固体，经烘干处理后去原药生产工段，离心母液回结晶釜套用。

(3) 草铵膦原药制备工序

草铵膦原药制备工序主要由缩合反应、氨化反应、离心工序组成，原药产品烘干及包装工段位于厂区单独建设的除草剂烘房。草铵膦原药制备及产品烘干包装生产工艺流程见图 3.2.1.1-3。

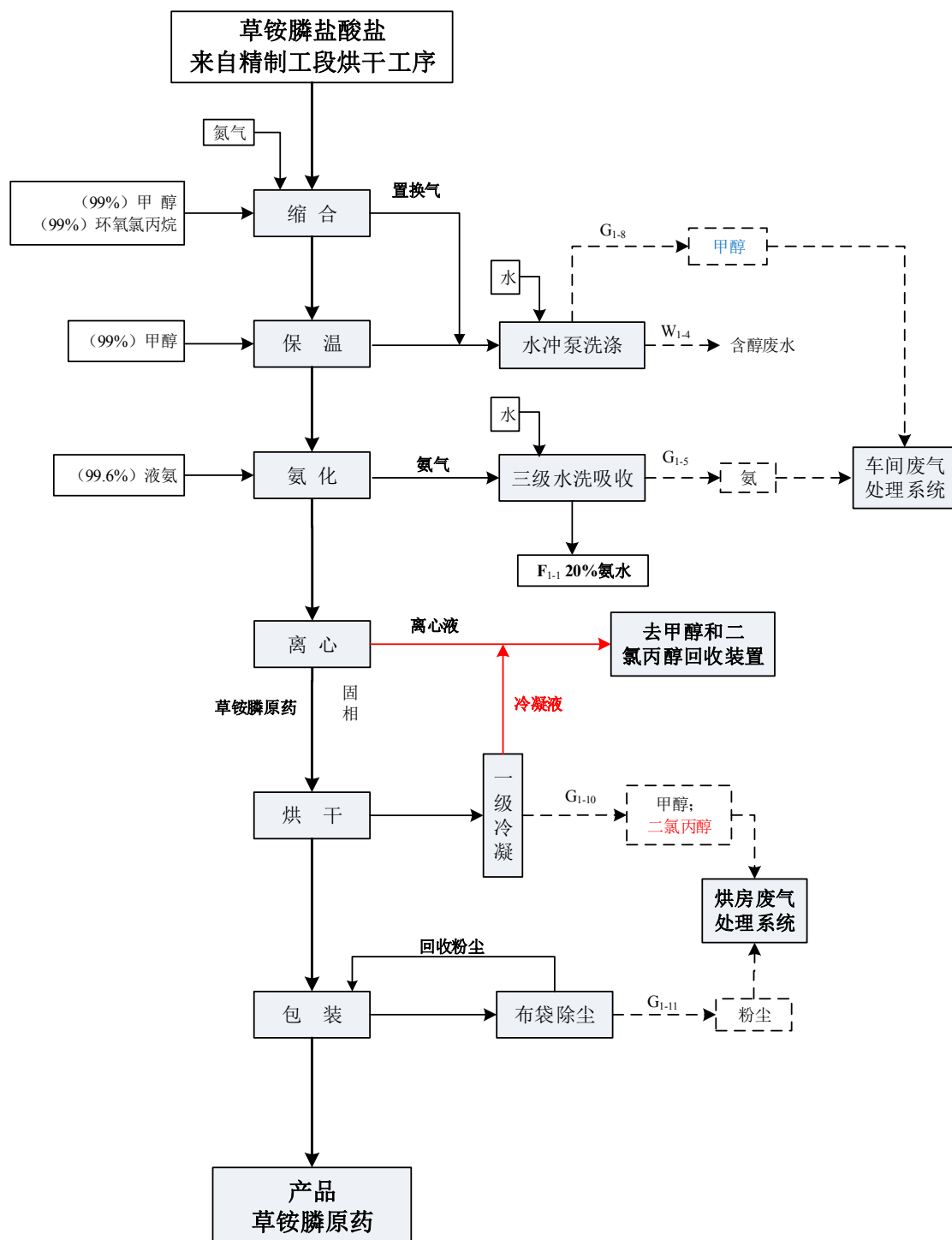


图3.2.1.1-3 草铵膦原药产品生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

①缩合工序

在缩合釜中，按工艺配比投入盐酸盐中间体和甲醇，升温，通入计量的环氧乙烷，反应迅速进行，环氧氯丙烷通入完毕后，加入甲醇保温 2h，保温结束后升温，用氮气置换三次，开启反应釜物料进入氨化工序。置换气中有少量甲醇、未反应完的少量环氧氯丙烷等气态物质，采用水冲泵洗涤，尾气去车间废气处理设施处理后经排气筒排放。

②氨化工序

将缩合反应物加入氨化釜，慢慢通入氨气，抽样检测至 pH 值不变化时，停止通氨气，此时，有大量白色固体草铵膦析出。氨化工序通入的过量氨气，采用水吸收生成副产品氨水，氨尾气去车间废气处理设施处理后经排气筒排放。

③离心工序

将氨化反应混合液冷却至 0℃，离心分离得草铵膦湿品，离心母液去甲醇—二氯丙醇回收装置。

④烘干及包装工序

将草铵膦湿品烘干后，检验合格包装即得到草铵膦产品。草铵膦湿品烘干过程中产生的甲醇、二氯丙醇等溶剂废气，经冷凝后冷凝液进入甲醇—二氯丙醇回收系统，不凝气为未冷凝下来的甲醇、二氯丙醇等溶剂废气，经烘房废气处理装置处理后，经烘房排气筒排放；包装机配布袋除尘装置，去除包装产生的粉尘后，尾气进烘房废气处理装置后，经烘房排气筒排放。

(4) 氯化镁回收装置

甲基亚磷酸二乙酯工段精馏工序结束后，釜底残留一定量的釜底残液，加盐酸和水搅拌清釜，生成一定量的清釜废水，废水主要含大量的氯化镁和少量其他有机物，对主要成分进行回收。

氯化镁回收装置工艺流程见图 3.2.1.1-4。

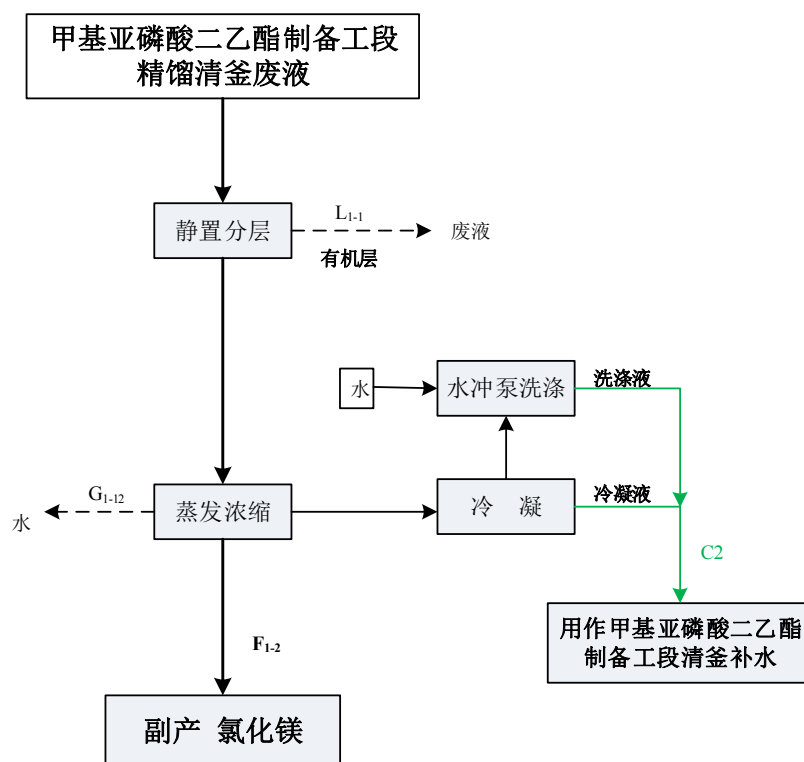


图3.2.1.1-4 氯化镁回收装置生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

将清釜废水转移进入回收釜内静置分层，有机层废液（ L_{1-1} ）主要成分为反应中间产物，作为危废处理，水层进行蒸发浓缩回收废水中的氯化镁（ F_{1-2} ），蒸汽冷凝水水质作为补充水回用于清釜工序，不凝气采用水冲洗泵洗涤，洗涤水作为补充水回用于清釜工序。

(5) 乙醇回收装置

草铵膦盐酸盐粗品生产工段蒸馏冷凝环节产生两股含乙醇的废液，主要成分为乙醇、HCl 等，送至乙醇精馏回收系统，对废水中的乙醇进行回收。工艺流程及产污环节见图 3.2.1.1-5。

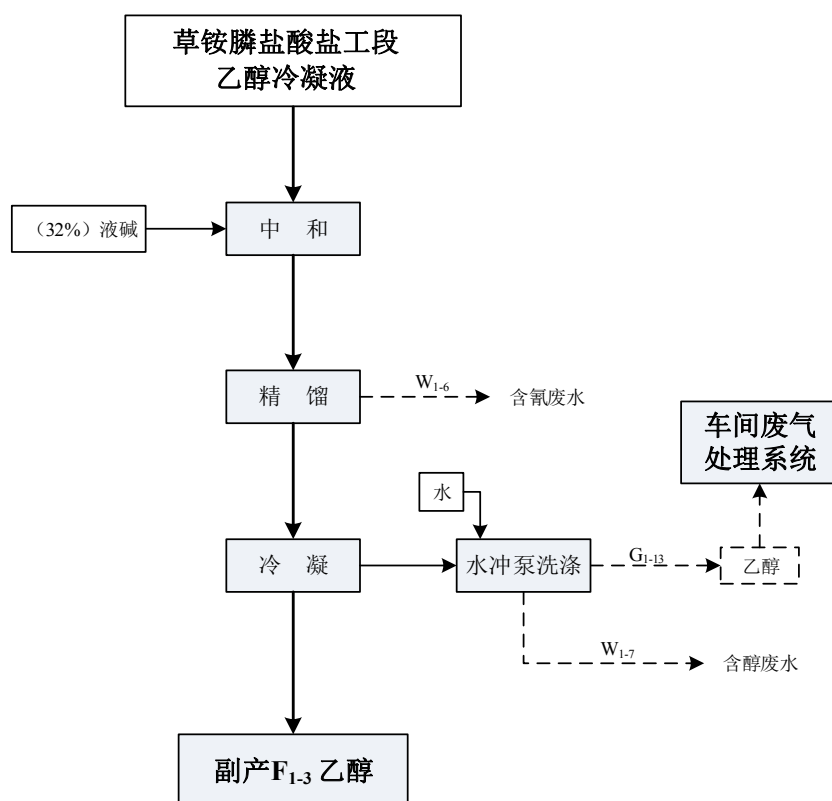


图3.2.1.1-5 乙醇回收装置生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

将酸性乙醇混合液中和后，泵入乙醇精馏塔，常压精馏回收乙醇，经过冷凝得到纯度 95%的乙醇（F₁₋₃），冷凝不凝气（G₁₋₁₃）主要成分为乙醇，采用水冲泵洗涤，再去车间废气处理装置。

(6) 氨-氯化钠回收装置

草铵膦盐酸盐粗品精制工段离心分离出的固体主要成分为氯化铵、氯化钠和少量甲醇等，分别进行回收，工艺流程及产污环节见图 3.2.1.1-6。

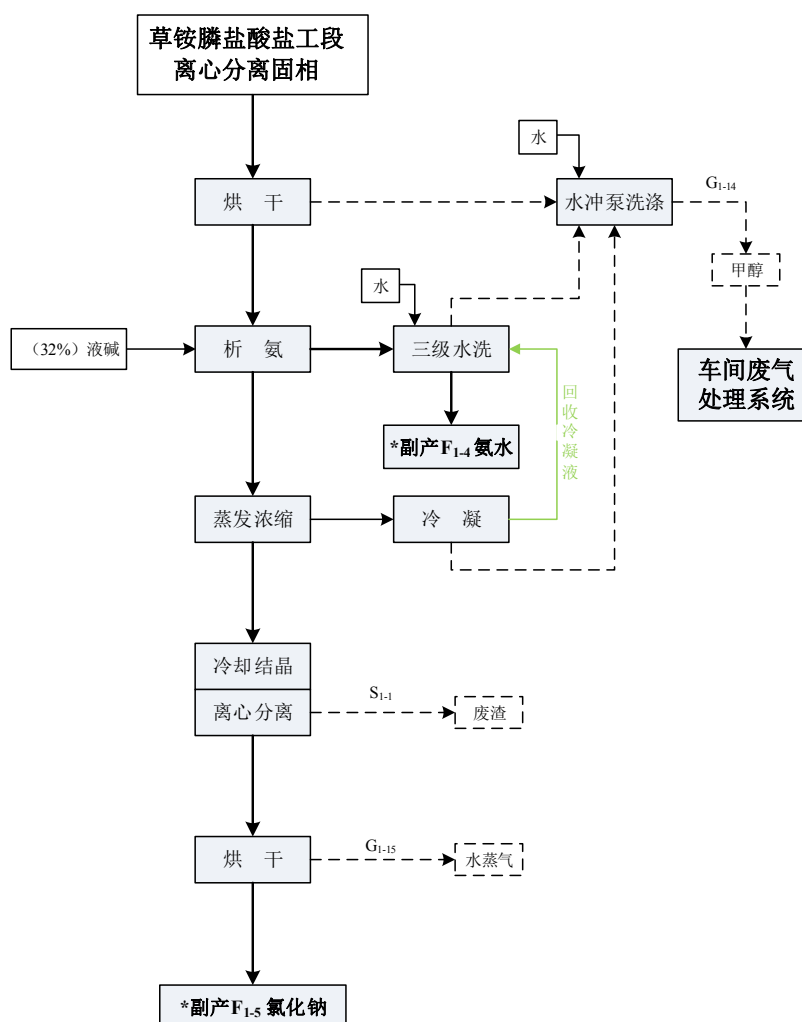


图3.2.1.1-6 氨-氯化钠回收装置生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

草铵膦盐酸盐粗品精制工段离心分离出的固体，首先进行烘干，将残留的甲醇烘出后固相进入析氨釜，向釜内加入 32% 的液碱和水进行碱析，反应结束后升温脱氨，脱氨结束后对混合液进行蒸发浓缩，回收的冷凝水作为三级水洗吸收氨的补充水，浓缩液冷却结晶析出氯化钠，离心分离后得到氯化钠湿品，经烘干后得到副产物氯化钠（F₁₋₅），离心母液返回浓缩工序。浓缩数次后定期排出废渣，主要成分是有有机中间产物和部分盐。

(7) 甲醇-二氯丙醇回收装置

草铵膦原药制备工序离心滤液和冷凝液的主要成分为甲醇、二氯丙醇，其中含有一定量的有机中间产物，采用先蒸馏后精馏的方式分别回收甲醇和二氯丙醇，工艺流程及产污环节见图 3.2.1.1-7。

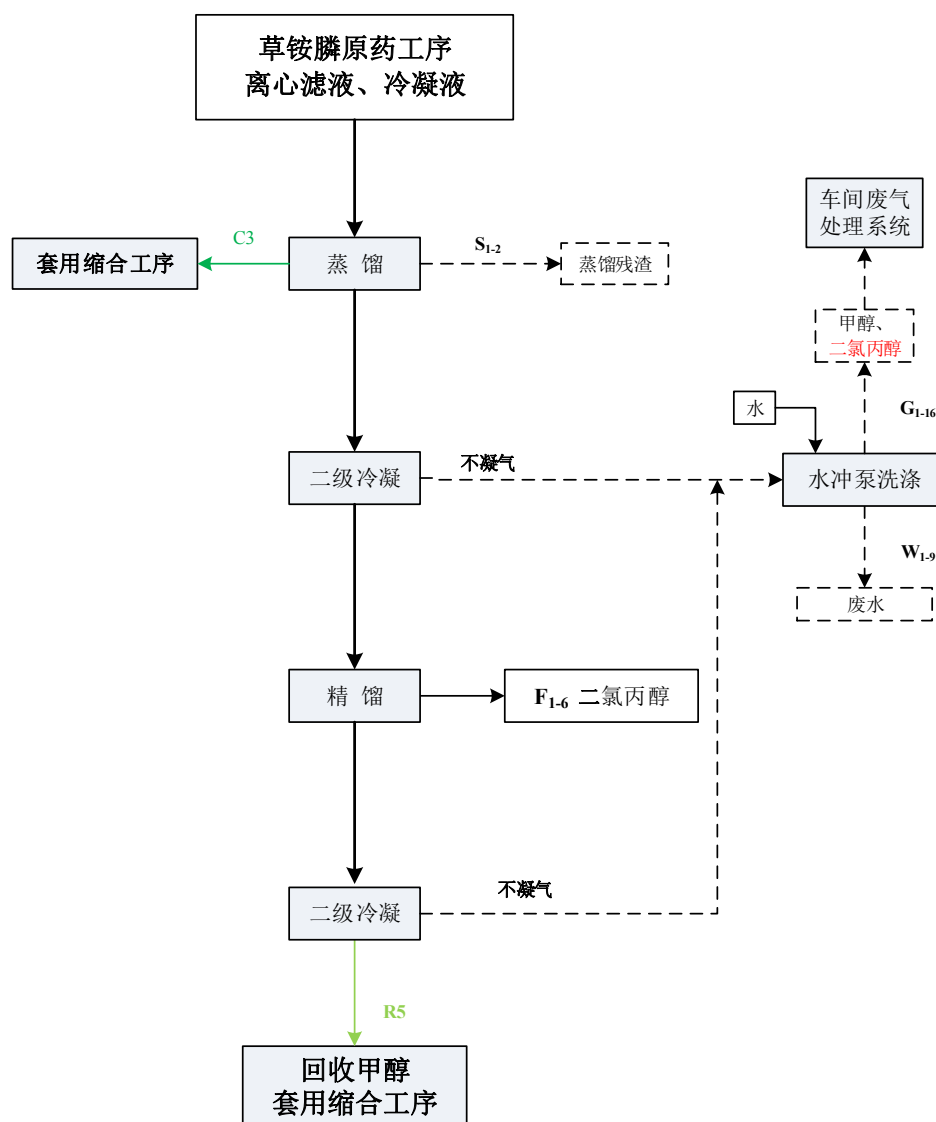


图3.2.1.1-7 甲醇-二氯丙醇回收装置工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

回收的甲醇和二氯丙醇冷凝液再进入精馏塔，精馏冷凝回收甲醇，釜内物为二氯丙醇（F₁₋₆），出售综合利用，回收的甲醇（R₅）套用于草铵膦产品生产的缩合工序。

3.2.1.2 产污环节分析

皇马农化草铵膦生产过程中产污环节如下：

◆G₁₋₁：过量的一氯甲烷在反应釜卸压时排出，去车间废气处理系统处理后排放；

◆G₁₋₂：精馏冷凝过程产生的溶剂三甲苯、四氢呋喃不凝气，去车间废气处理系统处理后排放；

◆G₁₋₃：清釜残过程产生的少量甲烷废气和釜内干燥产生的水分损失，去车间废气处理系统处理后排放；

◆清釜废液：清理精馏釜残液产生的酸性废液，去氯化镁回收系统处理回收氯化镁；

◆加成工序：精馏冷凝过程产生的未凝气水洗尾气（G₁₋₄）、减压蒸馏过程产生的真空系统排水（W₁₋₁）和冷凝液（C1）；

◆Strecker 工序：混合液常压蒸馏后，冷凝、水吸收后产生的少量尾气（G₁₋₅）、氨水（R3）和乙醇冷凝液（L₁₋₂），尾气去车间废气处理系统，氨水回用于生产，乙醇冷凝液去乙醇回收系统；

◆离心工序：常压蒸馏后的离心工序分离出来的固相，主要成分为氯化铵和氯化钠，去氨-氯化钠回收系统。

◆酸化-蒸馏工序：不凝气（G₁₋₆）、真空系统排水（W₁₋₂）和冷凝液，尾气去车间废气处理系统，冷凝液去乙醇精馏回收系统。

◆精制工序：烘干尾气经冷凝后采用水冲泵水洗，产生洗涤尾气（G₁₋₇）、洗涤水（W₁₋₃）和甲醇回收液（R4），尾气去车间废气处理系统，甲醇回收液套用于结晶工序。

◆保温工序：保温结束后，用氮气置换反应釜时，有少量甲醇等气态物质被置换出，采用水冲泵洗涤处理，尾气（G₁₋₈）去车间废气处理设施处理后经排气筒排放，洗涤水（W₁₋₄）去污水站处理；

◆氨化工序：通入的过量氨气，采用水吸收的方法生成副产品氨水（F₁₋₁）出售，氨尾气（G₁₋₉）去车间废气处理设施处理后经排气筒排放；

◆离心工序：混合液离心分离过程产生的离心滤液，进入甲醇—二氯丙醇回收系统分别进行甲醇和二氯丙醇的回收；

◆烘干工序：草铵膦湿品烘干过程中产生的甲醇等溶剂废气，经冷凝后冷凝液进入甲醇—二氯丙醇回收系统，甲醇、二氯丙醇不凝气（G₁₋₁₀）去烘房尾气处理系统处理；

◆包装工序：干燥后原粉包装过程产生的粉尘，采用布袋除尘处理，回收的原粉粉尘进入成品，尾气（G₁₋₁₁）去烘房尾气处理系统处理，尾气经烘房排气筒排放。

氯化镁回收装置的主要产污点：

◆L₁₋₁：分层工序产生的有机废液，属危废需焚烧处理。

◆G₁₋₁₂：蒸发浓缩产生水汽。

◆蒸发浓缩工序：本工段回收的副产物为氯化镁（F₁₋₂），产生的蒸汽冷凝水和洗涤废水作为清釜补充用水（C₂）。

乙醇回收工段的主要产污点：

◆G₁₋₁₃：不凝气主要成分为乙醇，采用水冲泵洗涤，再去车间废气处理装置，水冲泵洗涤废水（W₁₋₆）泵入废水处理系统处理。

◆W₁₋₅：精馏塔内残余液含有一定量的乙醇和氰化物，泵入车间内的破氰装置的破氰釜进行废水预处理。

氨-氯化钠回收工段的主要产污点：

◆处理甲醇不凝气和未回收下来的氨产生的洗涤废水（W₁₋₈）去污水处理站，尾气（G₁₋₁₄）去车间废气处理系统；

◆G₁₋₁₅：烘干工序产生的水蒸汽；

◆S₁₋₁：离心分离工序产生的废渣，属危废需安全处理。

甲醇—二氯丙醇回收工段的主要产污点：

◆蒸馏和精馏不凝气（G₁₋₁₆）：去车间废气处理系统；

◆S₁₋₂：蒸馏残渣，安全处置。

◆W₁₋₉：水冲泵洗涤废水（W₁₋₉）泵入废水处理系统处理。

3.2.2 草铵膦原药母液

3.2.2.1 工艺流程

草铵膦原药母液生产线位于十一车间，仅对草铵膦原药产品进行复配，无化学反应，生产工艺流程及产污环节见图 3.2.2.1。

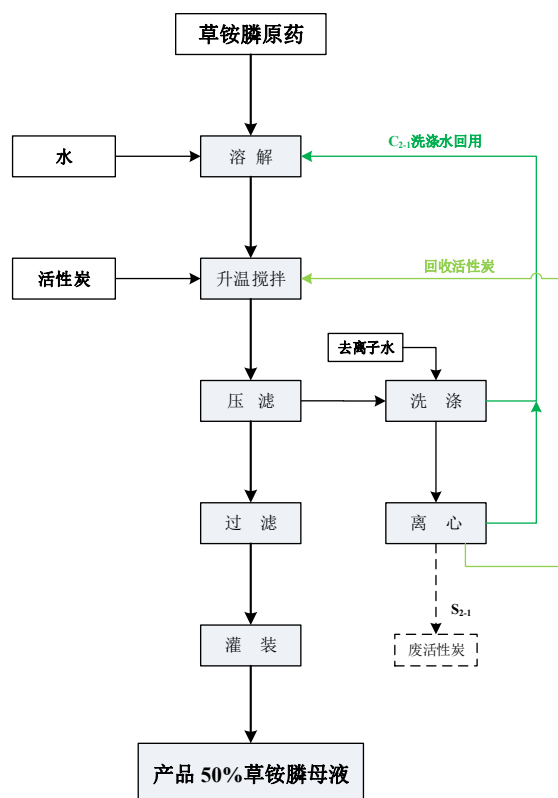


图3.2.2.1 50%草铵膦原药母液工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

将草铵膦原药投入反应釜，加入水，开启搅拌并升温至 30~40℃，等原药全部溶解，母液变澄清后，加入活性炭颗粒，升温至 60℃，继续搅拌 1~1.5h。用板框式压滤机压滤出草铵膦母液，再经袋式过滤器进一步过滤，得到澄清透明的 50%草铵膦母液。板框式压滤机压出的废活性炭，用去离子水洗涤后再经离心机甩干，废水全部回用于配制母液，回收的活性炭重复使用至饱和后更换处置。

3.2.2.2 产污环节分析

草铵膦原药母液生产线主要污染物为废活性炭。

3.2.3 草铵膦原药水剂

3.2.3.1 工艺流程

草铵膦水剂生产线位于十一车间，仅对草铵膦原药母液产品进行复配，无化学反应，生产工艺流程及产污环节见图 3.2.3.1。

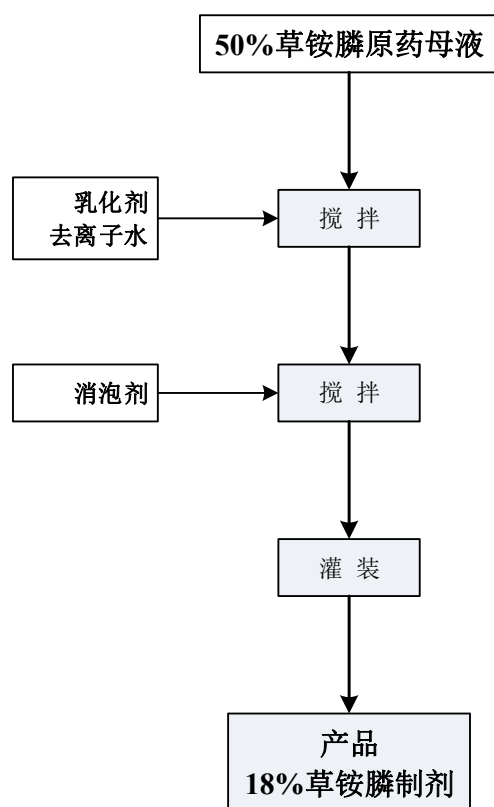


图3.2.3.1 18%草铵膦制剂工艺流程及产污环节图

工艺流程说明：

将事先计量好的 50%草铵膦原药母液、乳化剂及去离子水投入配制釜，启动搅拌，常温下搅拌 40min，搅拌结束后加入消泡剂，搅拌至泡沫完全消失，取样检测合格后，产品罐装待售。

3.2.3.2 产污环节分析

草铵膦水剂生产线位于十一车间，仅对草铵膦原药母液产品进行复配，无化学反应，除无组织废气外，无其他污染物产生。

3.2.4 邻甲基联苯甲醇

3.2.4.1 工艺流程

邻甲基联苯甲醇产品生产线由邻甲基联苯甲醇制备工段和氯化镁回收装置、二甲胺回收装置组成，工艺流程及产污环节见图 3.2.4-1~3.2.4-3。

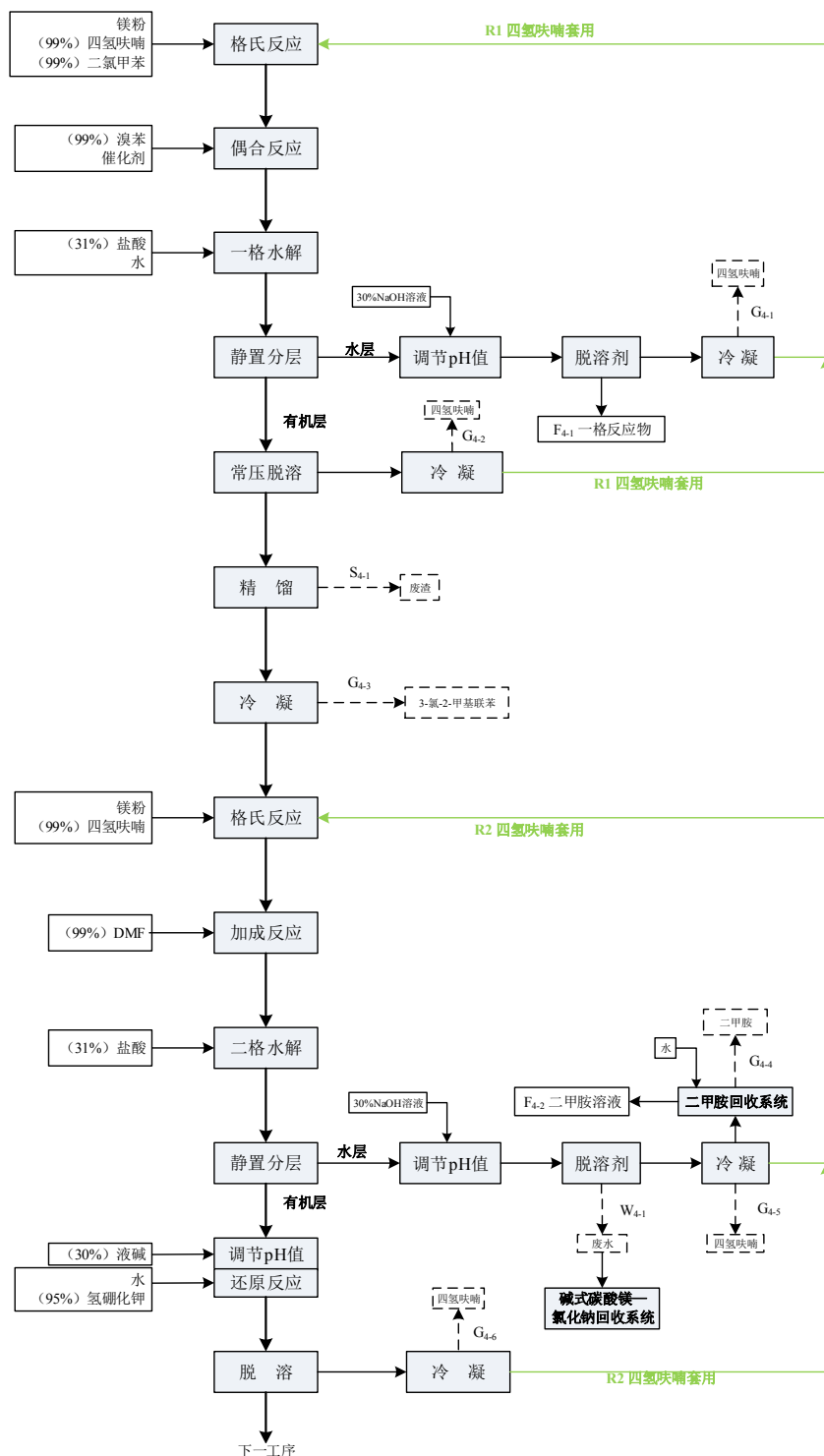


图3.2.4.1-1 邻甲基联苯甲醇生产工艺流程及产污环节图-1

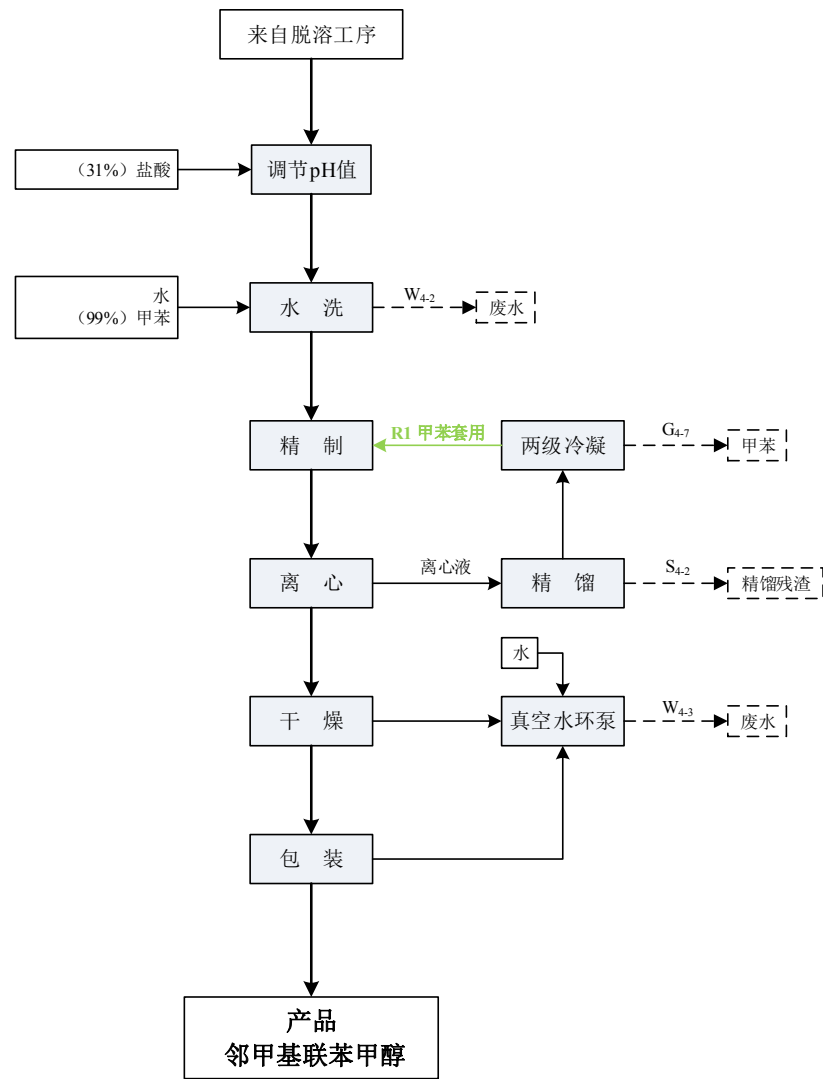


图3.2.4.1-2 邻甲基联苯甲醇生产工艺流程及产污环节图-2

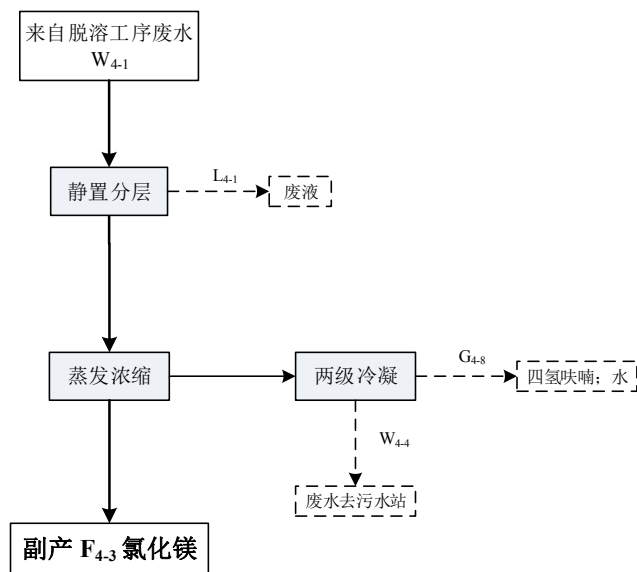


图3.2.4.1-3 氯化镁回收装置生产工艺流程及产污环节图

工艺流程说明:

(1) 第一步格氏反应工序

在格氏反应釜中，先用氮气置换三次，然后加入计量好的四氢呋喃和镁粉，在氮气保护下，搅拌升温到 40℃，开始滴加 2,6-二氯甲苯，滴加过程中温度控制在 55℃，8h 左右滴加完毕，加入镁屑，保温反应一小时取样，当 2,6-二氯甲苯<1%时，格氏反应结束，用氮气压料到计量罐。

(2) 偶合工序

在偶合反应釜中加入计量好的溴苯和催化剂，搅拌半小时，调温到 80℃-90℃，待平稳后开始滴加一次格氏反应液，回流滴加 3h 左右，当一格物料小于 3%时，反应结束，用氮气压料到水解釜。

(3) 一格水解工序

在水解釜中加入自来水，开搅拌降温，30℃时滴加盐酸，控制 pH 值在 3~5 之间，反应完毕静置分层，水层加入液碱调至 pH 值 7~8 左右，进入常压脱溶，脱出的溶剂四氢呋喃冷凝后回用于第一步格氏反应，剩下的作为副产外售给需要的单位回收利用。有机层进行常压脱溶，控制温度在 80℃左右，得到粗品 3-氯-2 甲基联苯，蒸出的四氢呋喃经过冷凝后回用于第一步格氏反应。将粗品 3-氯-2 甲基联苯泵入精馏釜精馏，顶温控制在 102~105℃左右，冷凝后得到精品 3-氯-2-甲基联苯。

(4) 第二步格氏反应工序

在格氏反应釜中，先用氮气置换三次，然后加入计量好的四氢呋喃和镁粉，在氮气保护下，搅拌升温到 65℃保持回流状态下，开始滴加 3-氯-2-甲基联苯，约 4~5 小时滴加结束，保温 2h 后取样检测，3-氯-2-甲基联苯<0.5%时结束反应，用氮气压料至加成釜。

(5) 加成工序

将得到的第二步格氏物料加入加成釜中，开启搅拌，温度控制在 10℃左右，开始滴加 DMF，温度控制在 35℃-40℃之间，滴加时间控制在 4 小时左右，取样合格后结束反应，迅速用氮气压料至水解釜。

(6) 二格水解反应工序

在水解釜中先加入计量好的水和稀盐酸，开启搅拌和夹套冷却降到 15℃ 以下，再加入加成物料，继续滴加盐酸至 pH 值在 3~5，温度控制在 50℃，然后静置分层，水层加入液碱调 pH 值至 7~8 左右，进入常压脱溶，先被蒸出来的二甲胺进入二甲胺回收单元，经水洗吸收得副产物二甲胺溶液，后蒸出的溶剂四氢呋喃经冷凝后，全部回用于第二步格氏反应。

(7) 还原工序

二格水解有机层通过滴加液碱的方式，调 pH 值在 8~8.5 之间，滴加已配好的硼氢化钾溶液，温度控制在 50℃，滴加 3h，保温 1h 取样，检测合格后结束反应。升温至 105℃，蒸出的溶剂四氢呋喃经过冷凝后回用于第二步格氏反应。蒸馏完毕再滴加稀盐酸，调 pH 值至 3~5，再加入计量好的甲苯，加满自来水，水洗三次，水洗温度控制在 50-55℃。

(8) 精制工序

把洗好的物料抽入精制釜内，加入甲苯进行精制提纯，精制后料液经过冷却至 -5℃，析晶离心，离心液进入甲苯精馏系统，采用冷凝回收甲苯，套用于精制工段，固体取样分析，合格后直接送入烘房，经双锥真空干燥机干燥后，包装得邻甲基联苯甲醇产品。

(9) 废盐回收

二格水解后，静置分层中水层脱溶后的废水转移进入回收釜内静置分层，有机层废液主要成分为反应中间产物，作为危废处理，水层蒸发浓缩回收废水中的氯化镁，蒸汽冷凝水去厂区污水处理站。

3.2.4.2 产污环节分析

◆ 废气

G₄₋₁ 四氢呋喃不凝气：产生于一格水解后水层常压脱四氢呋喃的冷凝过程，四氢呋喃不凝气经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₂ 四氢呋喃不凝气：产生于一格水解后，有机层常压脱四氢呋喃的冷凝过程，四氢呋喃不凝气经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₃ 精馏不凝气：产生于精馏后的冷凝过程，未冷凝下来的塔顶产物 3-氯-2-甲基联苯气体，经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₄ 二甲胺不凝气：产生于二格水解后水层脱溶的过程，二甲胺废气进入二甲胺回收单元经水吸收后，进车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₅ 四氢呋喃不凝气：产生于二格水解后，水层常压脱四氢呋喃的冷凝过程，四氢呋喃不凝气经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₆ 四氢呋喃不凝气：产生于二格水解后，有机层常压脱四氢呋喃的冷凝过程，四氢呋喃不凝气经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

G₄₋₇ 甲苯不凝气：产生于甲苯常压精馏后的冷凝过程，甲苯不凝气经车间废气处理系统处理后，尾气经排气筒排放。

◆ 废水

W₄₋₁ 脱溶废水：产生于二格水解反应后静置分层工序，废水中主要污染物为氯化镁、氯化钠、四氢呋喃等，进入氯化镁回收单元。

W₄₋₂ 水洗废水：产生于还原反应后的分层水洗工序，废水中主要污染物为硼酸钾、氯化钾、氯化钠、甲苯等，去公司废水处理站处理。

W₄₋₃ 真空系统排水：真空干燥工序采用水喷射泵制取真空，为保证系统真空度，循环水箱需定期排放部分废水，进入公司废水处理站。

◆ 固废

S₄₋₁ 精馏残渣：产生于精馏 3-氯-2-甲基联苯工序，作为釜残液排出，主要成分为有机物及杂质，作为危废安全处置。

S₄₋₂ 精馏残渣：产生于精制后的甲苯精馏工序，作为釜残液排出，主要成分为有机物及杂质，作为危废安全处置。

◆ 氯化镁回收蒸发浓缩工序产污环节如下：

本工段回收的副产物为氯化钠（F₄₋₃），分层工序产生的有机废液（L₄₋₁），属危废，焚烧处理，产生的蒸汽冷凝水去厂区污水处理站，不凝气（G₄₋₈）排放。

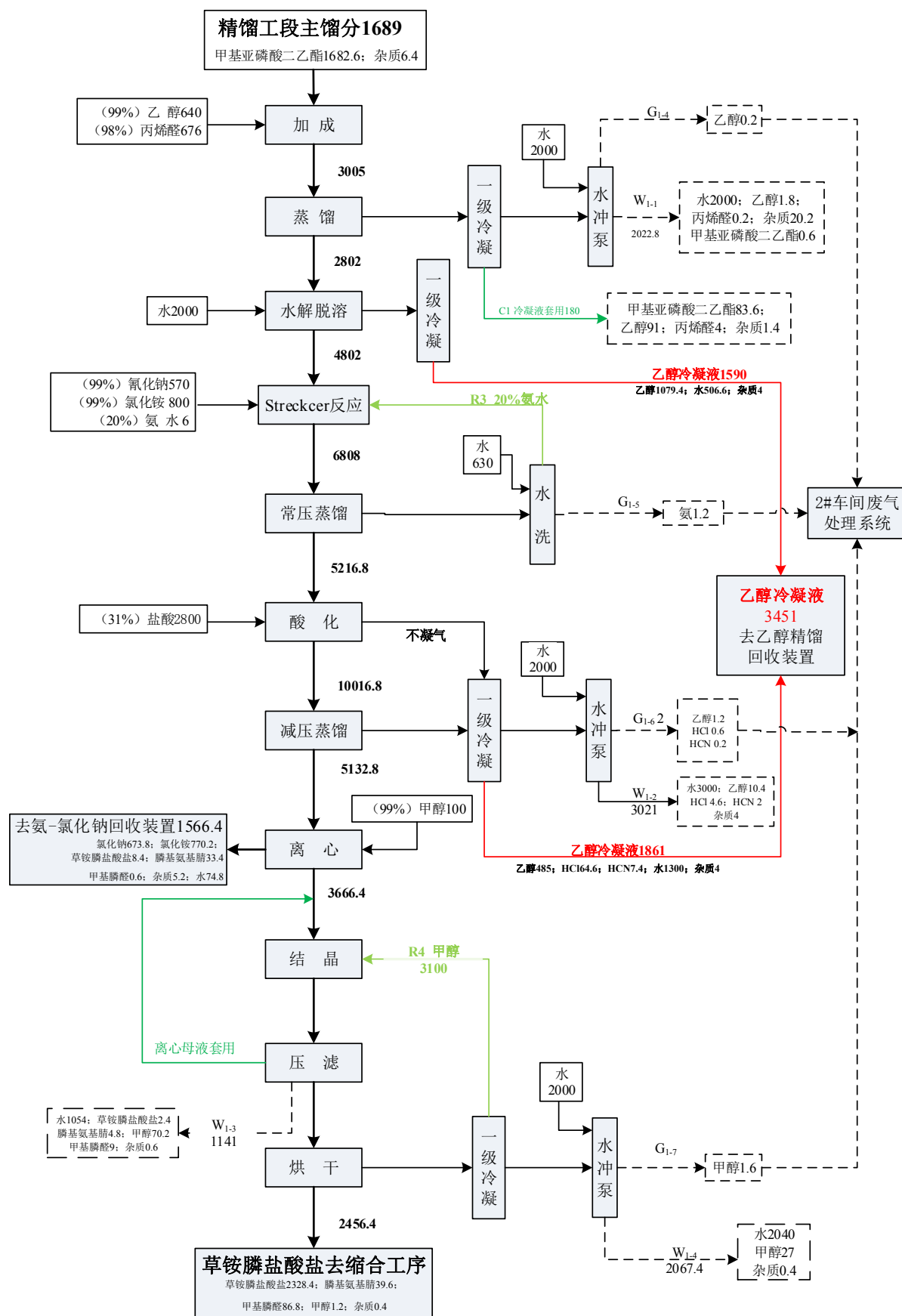


图3.3.1.1-2 2000t/a草铵膦生产线草铵膦盐酸盐工段物料平衡图 (t/a)

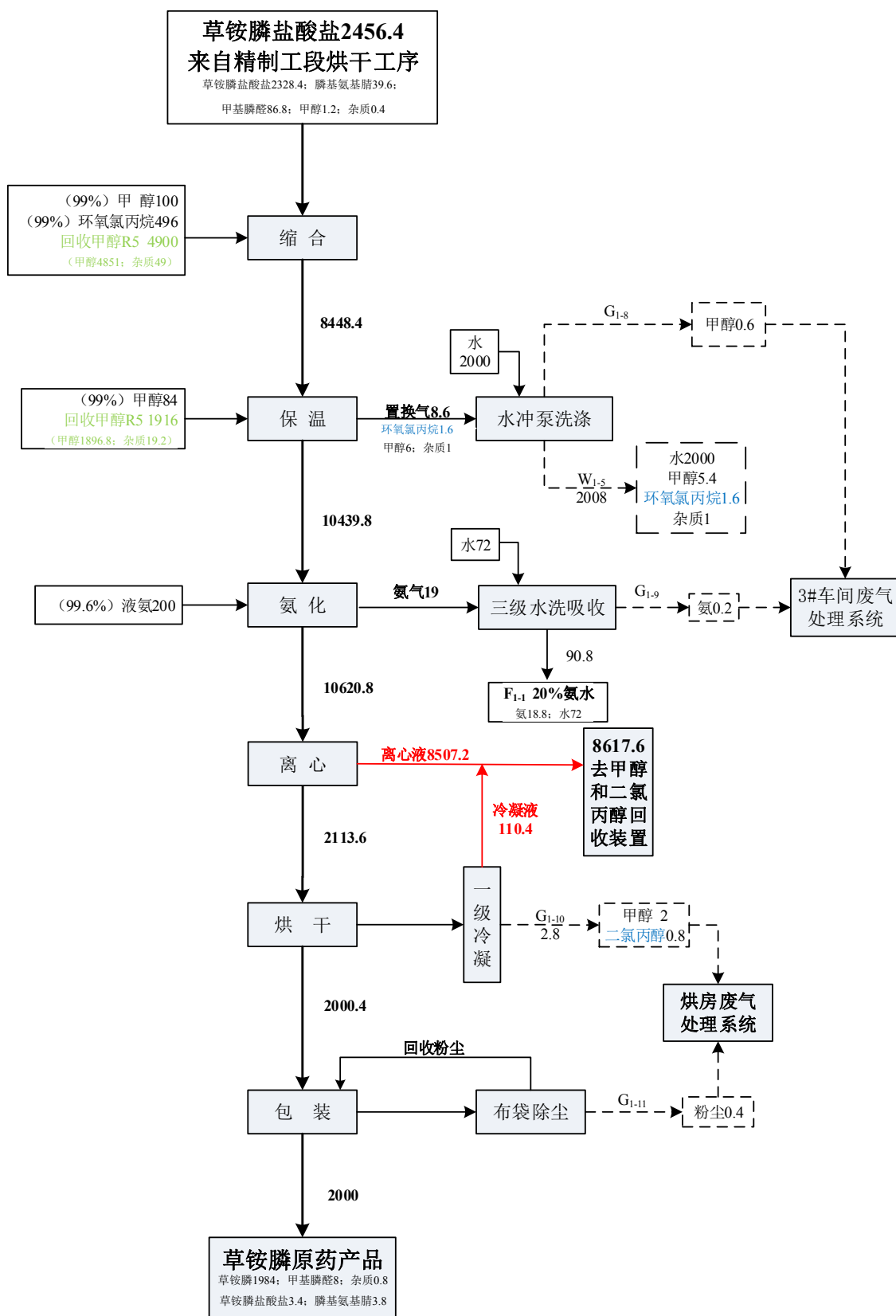


图3.3.1.1-3 2000t/a草铵膦生产线草铵膦原药生产工段物料平衡图 (t/a)

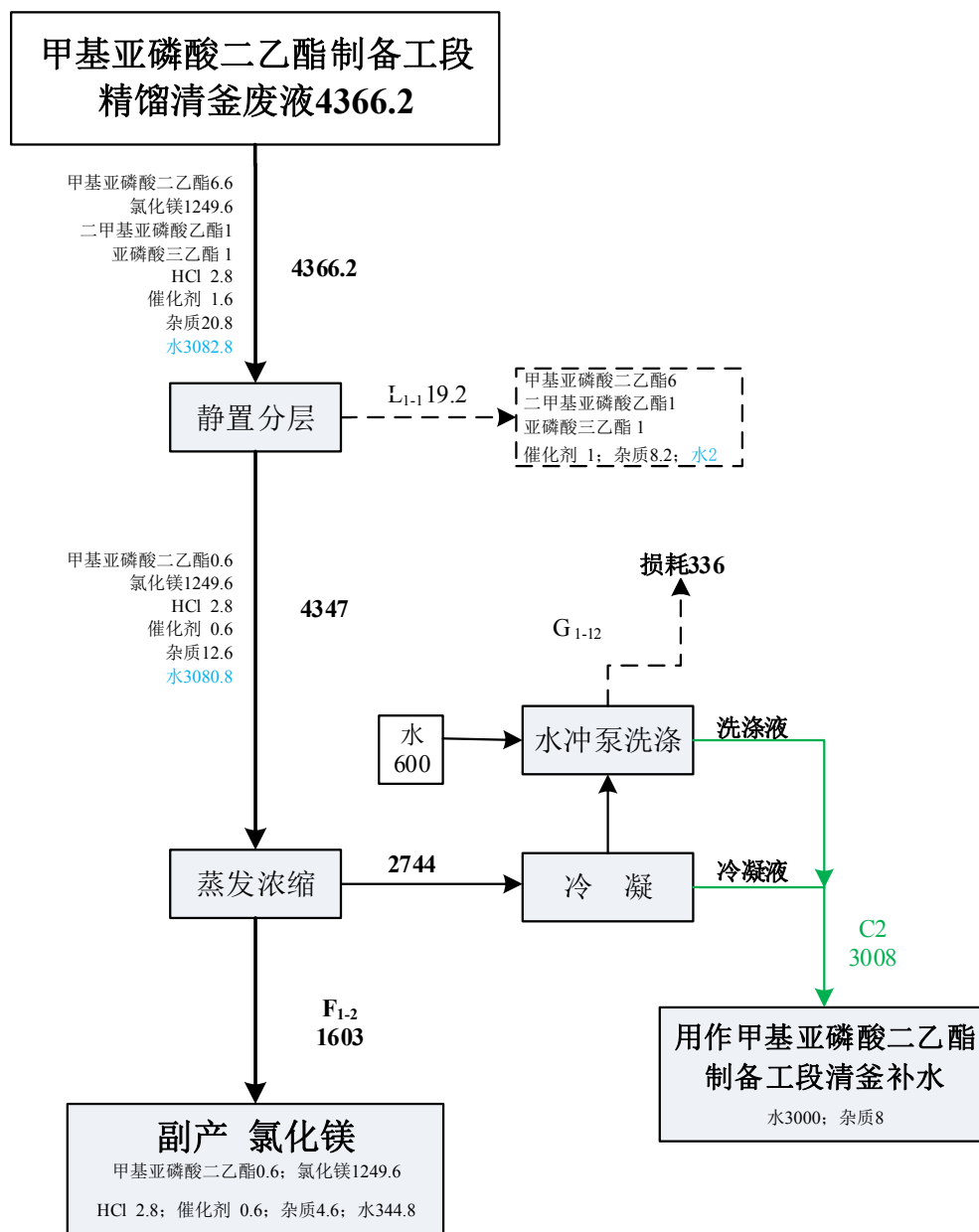


图3.3.2.1-4 2000t/a草铵膦生产线氯镁回收装置物料平衡图 (t/a)

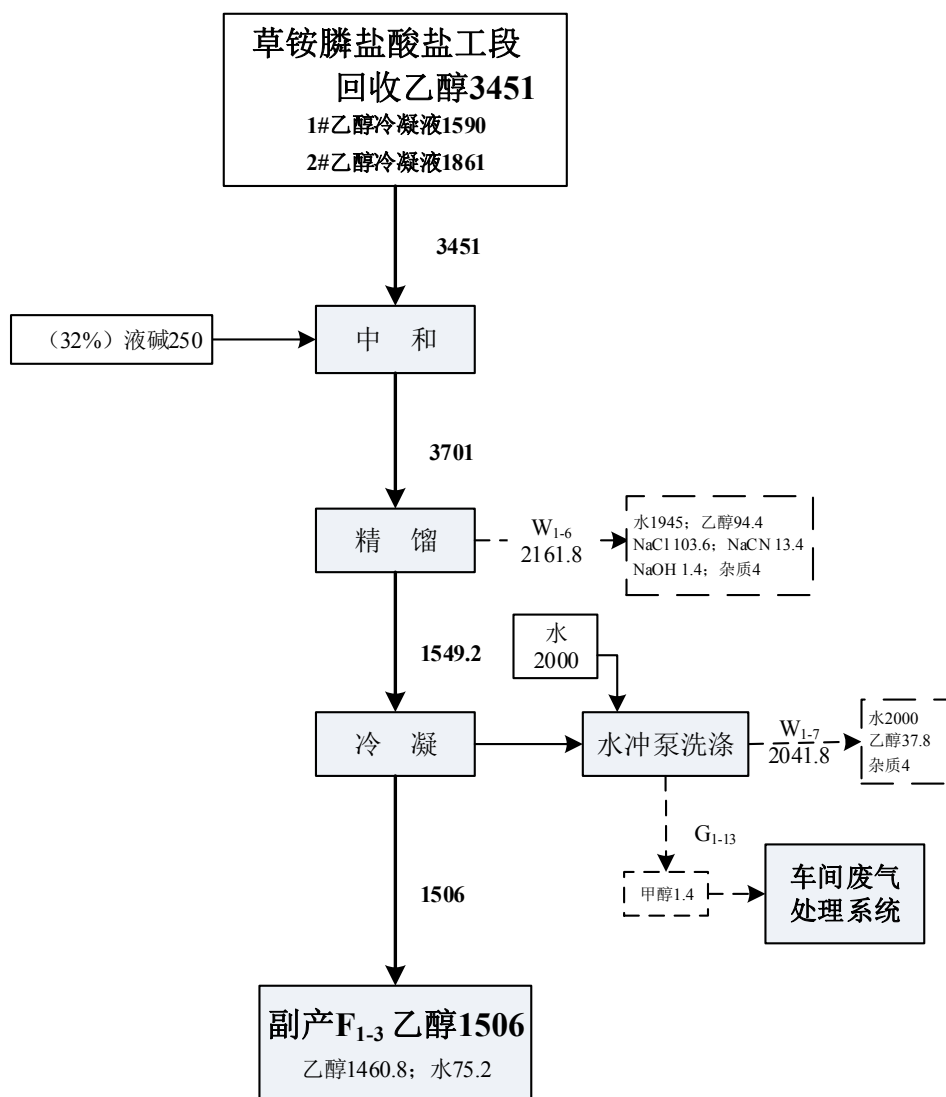


图3.3.1.1-5 2000t/a草铵膦生产线乙醇回收装置物料平衡图 (t/a)

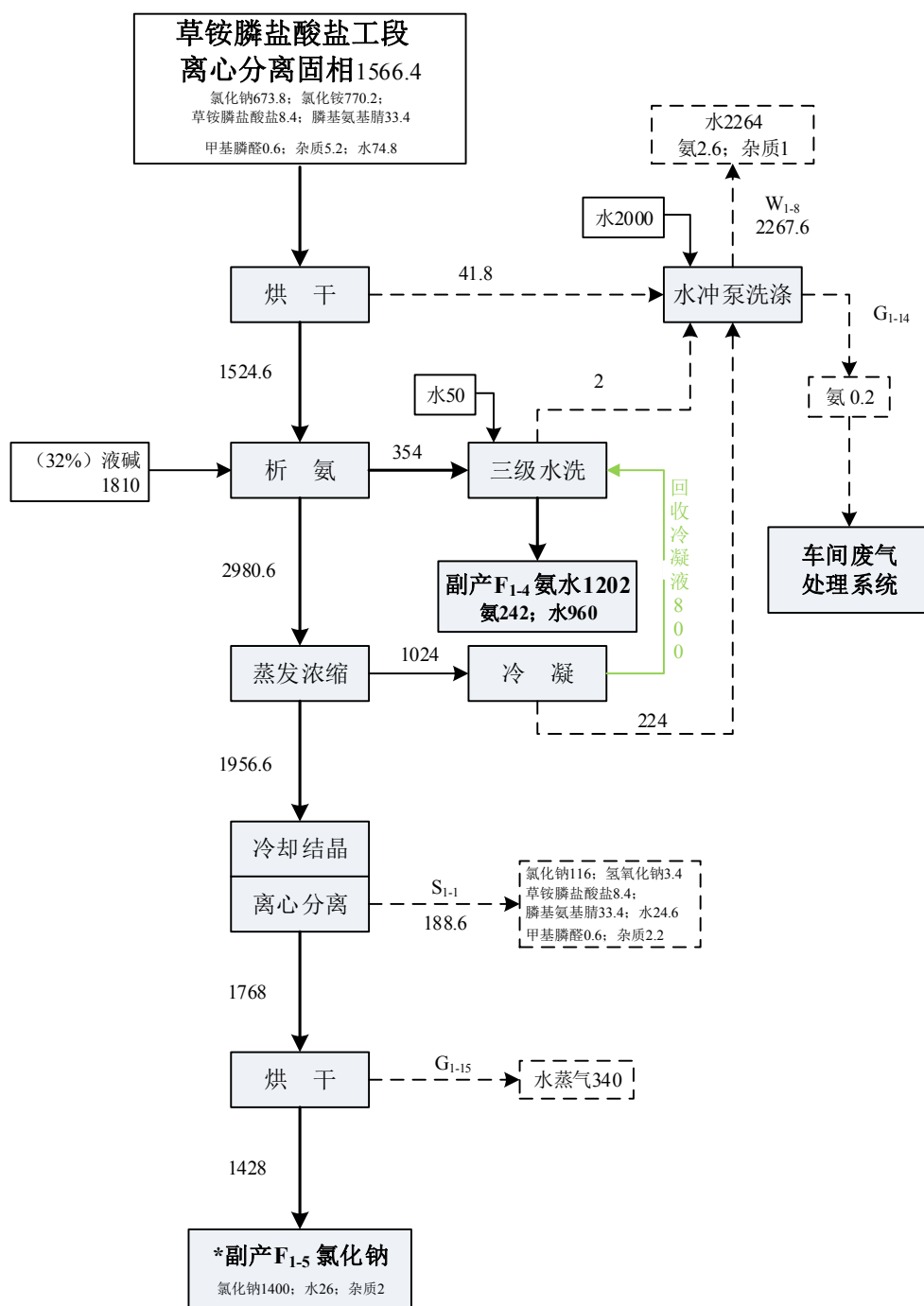


图3.3.1.1-6 2000t/a草铵膦生产线氨-氯化钠回收装置物料平衡图 (t/a)

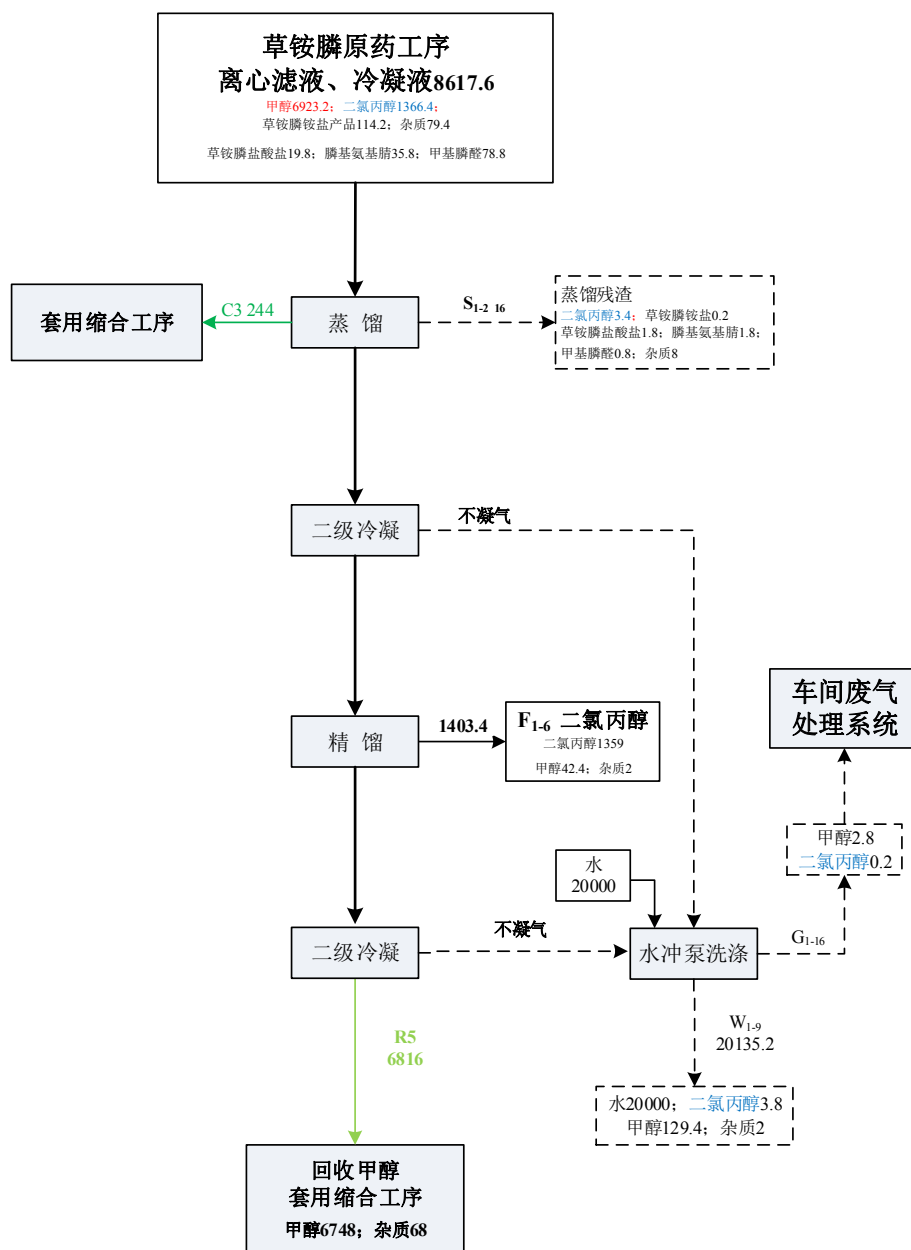


图3.3.1.1-7 2000t/a草铵膦生产线甲醇-二氯丙醇回收装置物料平衡图 (t/a)

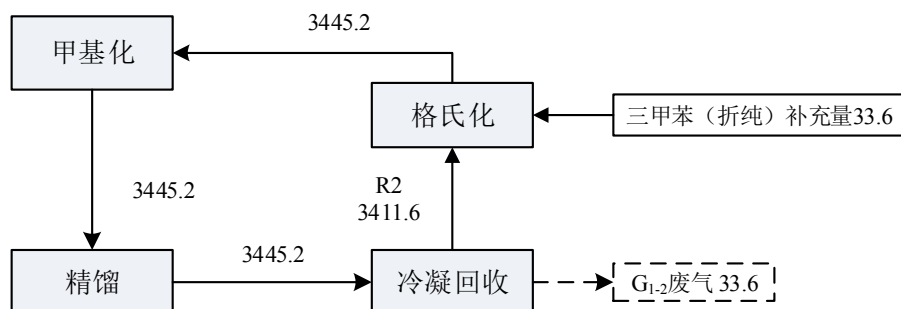


图3.3.1.1-9 2000t/a草铵膦生产线三甲苯溶剂平衡图 (t/a)

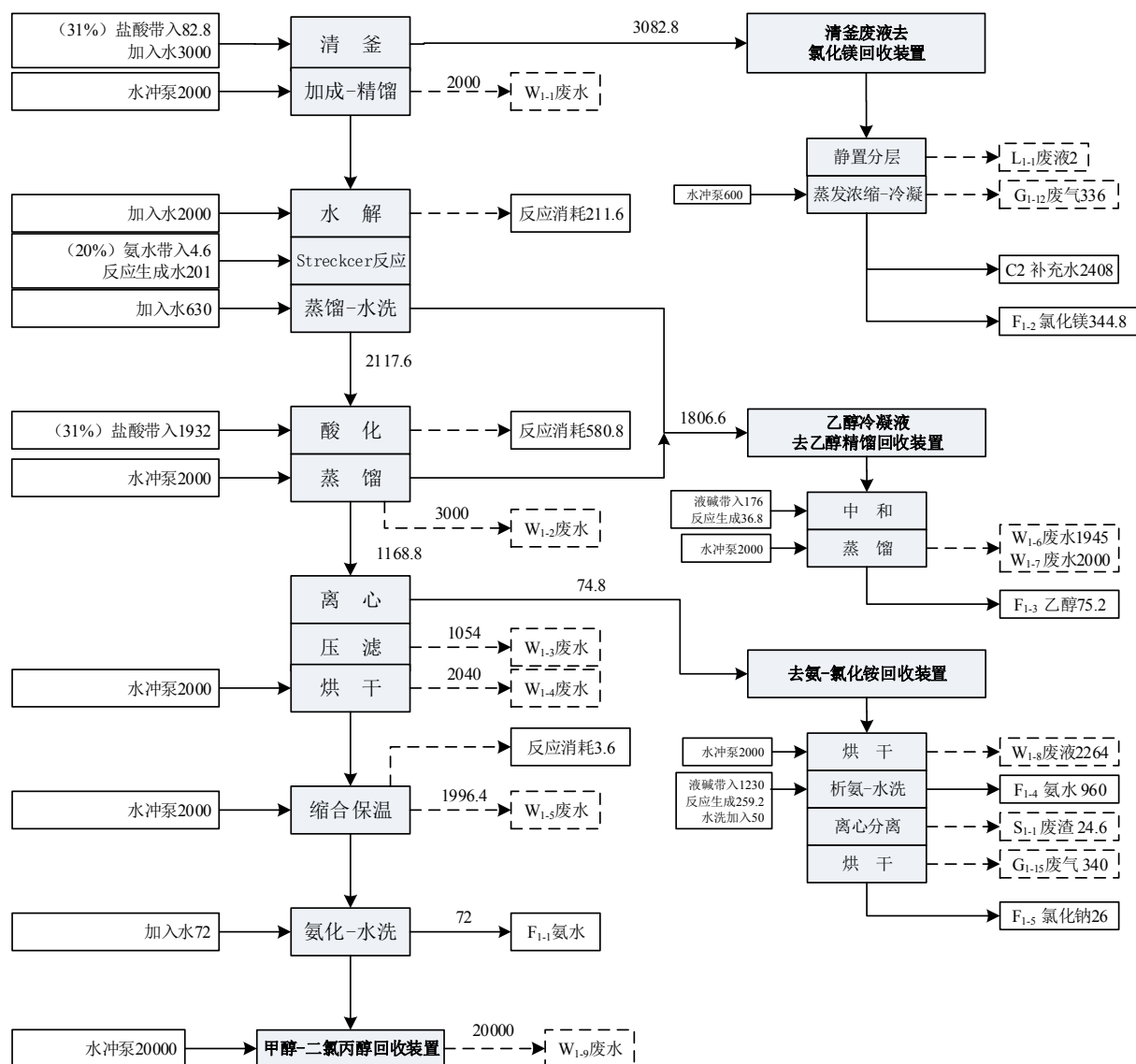


图3.3.1.1-8 2000t/a草铵膦生产线工艺水平衡图 (t/a)

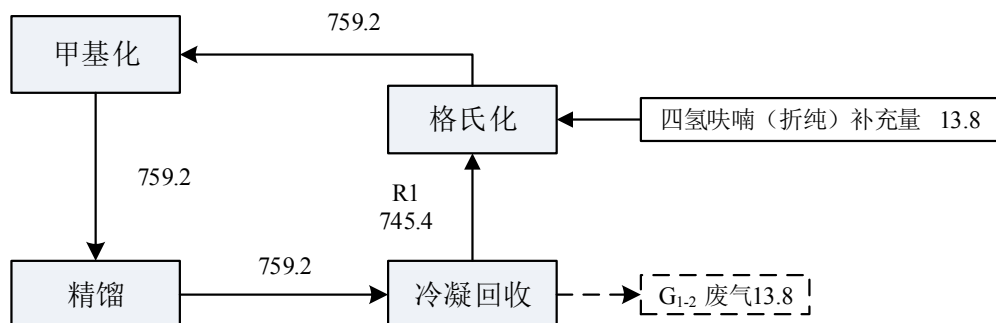


图3.3.1.1-10 2000t/a草铵膦生产线四氢呋喃溶剂平衡图 (t/a)

表 3.3.1.1 2000t/a 草铵膦原药生产线物料平衡表（t/a）

入方，t/a			出方，t/a											
序号	物料名称	投料量	产品	副产品		套用		废气		废水		固废（液）		
1	（99%）亚磷酸三乙酯	1390	2000	F ₁₋₁	20%氨水	90.8	C1	180	G ₁₋₁	0.6	W ₁₋₁	2022.8	L ₁₋₁	19.2
2	（98%）三氯化磷	576		F ₁₋₂	氯化镁	1603	C2	3008	G ₁₋₂	47.6	W ₁₋₂	3021	S ₁₋₁	188.6
3	催化剂	1.6		F ₁₋₃	乙醇	1506	C3	244	G ₁₋₃	8.2	W ₁₋₃	1141	S ₁₋₂	16
4	（99%）三甲苯	34		F ₁₋₄	20%氨水	1202			G ₁₋₄	0.2	W ₁₋₄	2067.4		
5	（99.9%）四氢呋喃	14		F ₁₋₅	氯化钠	1428			G ₁₋₅	1.2	W ₁₋₅	2008		
6	（99.9%）一氯甲烷	660		F ₁₋₆	二氯丙醇	1403.4			G ₁₋₆	2	W ₁₋₆	2161.8		
7	镁粉	316							G ₁₋₇	1.6	W ₁₋₇	2041.8		
8	（31%）盐酸	2920							G ₁₋₈	0.6	W ₁₋₈	2267.6		
9	（99%）乙醇	640							G ₁₋₉	0.2	W ₁₋₉	20135.2		
10	（98%）丙烯醛	676							G ₁₋₁₀	2.8				
11	（99%）氰化钠	570							G ₁₋₁₁	0.4				
12	（99%）氯化铵	800							G ₁₋₁₂	336				
13	（20%）氨水	6							G ₁₋₁₃	1.4				
14	（99%）甲醇	284							G ₁₋₁₄	0.2				
15	（99%）环氧氯丙烷	992							G ₁₋₁₅	340				
16	（99.6%）液氨	200							G ₁₋₁₆	3				
17	(32%)液碱	2070												
18	水	38352												
小计		50501.6	2000			7233.2		3432		746		36866.6		223.8
合计		50501.6	50501.6											

2000t/a 草铵膦扩建项目生产线废水污染物的产生及排放状况见表 3.3.1.2。

表 3.3.1.2 2000t/a 草铵膦扩建项目工艺废水污染源强产生及排放状况

废水名称 及编号		污染物产生状况				治理措施	污染物排放状况				标准 限值 mg/L	排放 去向
		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	产生量 t/a		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
工 艺 废 水	W ₁₋₁	2000	COD	6350	12.7	加入石灰乳，以磷酸钙形式去除无机磷，出水去污水站	*72200	pH COD SS 三甲苯 氨氮 总氮 TP 总氰化物 石油类	5~6 3500 170 1.9 0.7 0.9 1.5 2 0.9 11	/ /<		

江苏皇马农化有限公司 2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目
环境保护自查评估报告

			总氮	300	0.06	进入厂内污水站						
	W ₁₋₉	20000	COD	4250	85							
			SS	300	6							
			石油类	40	0.8							
废气处理排水	生产车间 W ₅₋₁	30000	COD	3000	9	进入厂内污水站						
			SS	200	0.6							
			三甲苯	45	0.14							
			石油类	40	0.12							
	除草剂烘房 W ₅₋₂	6000	COD	2300	13.8	加入石灰乳，以磷酸钙形式去除无机磷，出水去污水站						
			SS	300	1.8							
			草铵膦	11	0.06							
工艺废水合计	72303	pH	6~9	—	预处理后去污水站	72200	pH	5~6	/	/		
		COD	3932.2	284.32			COD	3500	252.7	/		
		SS	175.9	12.72			SS	170	12.28	/		
		三甲苯	1.9	0.14			三甲苯	1.9	0.14	/		
		氨氮	0.7	0.06			氨氮	0.7	0.06	/		
		总氮	0.9	0.06			总氮	0.9	0.06	/		
		总磷	3.0	0.22			总磷	2	0.14	/		
		总氰化物	5.9	0.42			总氰化物	0.9	0.06	/		
		石油类	12.7	0.92			石油类	11	0.8	/		

注：*预处理损耗部分水。

3.3.1.3 废气

2000t/a 草铵膦生产线废气污染物的产生及排放状况见表 3.3.1.3-1、3.3.1.3-2。

表 3.3.1.3-1 2000t/a 草铵膦原药生产线有组织大气污染物产生及排放状况

编号	排气量 m³/h	污染物名称	产生状况		治理措施	去除率 ≥%	排放状况			执行标准		排气筒排放参数				排放方式	
			速率 kg/h	产生量 t/a			浓度 mg/m ₃	速率 kg/h	排放量 t/a	浓度 mg/m ₃	速率 kg/h	高度 m	直径 m	排放时间 h/a	位置		
G ₁₋₁	10000	氯甲烷	0.06	0.6	十车间废气处理系统 （一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附）	97	0.38	0.004	0.02	20	/	H ₁ 25	0.6	4800	甲基亚磷酸二乙酯制备工段	间断	
G ₁₋₂	10000	三甲苯	3.5	33.6		99	7	0.07	0.34	70	3.8						
		四氢呋喃	1.44	13.8		99	2.88	0.028	0.14	100	/						
		HCl	0.02	0.2		90	0.42	0.004	0.02	100	0.92						
G ₁₋₃	10000	甲烷	0.81	7.8		/	162.5	1.626	7.8	/	/						
		氢气	0.04	0.4		/	8.34	0.084	0.4	/	/						
G ₁₋₁₆	10000	甲醇	0.29	2.8		90	4.66	0.046	0.28	190	18.8			6000	甲醇-二氯丙醇回收装置		
		二氯丙醇	0.02	0.2		90	0.34	0.004	0.02	/	/						
G ₁₋₄	10000	乙醇	0.017	0.2	三车间废气处理系统 （一级酸洗+一级碱洗）	90	0.34	0.004	0.02	1900	110	H ₂ 25	0.6	6000	草铵膦盐酸盐制备工段	间断	
G ₁₋₅	10000	氨	0.11	1.2		90	1.34	0.014	0.12	/	14			6000			
G ₁₋₆	10000	乙醇	0.1	1.2		90	2	0.02	0.12	1900	110			6000			
		HCl	0.05	0.6		90	1	0.01	0.06	100	0.92			6000			
		HCN	0.017	0.2		90	0.34	0.004	0.02	1.9	0.15			6000			
G ₁₋₇	10000	甲醇	0.13	1.6		90	2.66	0.026	0.16	190	18.8			6000			
G ₁₋₁₄	10000	氨	0.03	0.2	现有一车间废气处理措施 （一级酸洗+一级碱洗）	90	0.56	0.006	0.02	/	14	*H 25	0.6	3600	氨-氯化钠回收装置	间断	
G ₁₋₁₅	10000	H ₂ O	/	340		/	/	/	340	/	/						
G ₁₋₈	10000	甲醇	0.06	0.6	七车间废气处理系统 （一级水洗）	90	1.26	0.012	0.06	190	18.8	H ₃ 25	0.6	4800	草铵膦原药制备	间断	
G ₁₋₉	10000	氨	0.028	0.2		10	5	0.05	0.18	/	14			3600			
G ₁₋₁₃	10000	乙醇	0.12	1.4		90	2.34	0.024	0.14	1900	110			6000	乙醇精馏回收装置		
G ₁₋₁₀	1400	甲醇	0.2	2	烘房废气处理系统 （真空水洗塔洗涤+一级活性炭吸附）	95	11.9	0.016	0.1	190	5.1	H ₄ 15	0.3	6000	除草剂烘房	间断	
		二氯丙醇	0.2	0.8		95	4.76	0.006	0.04	/	/						
G ₁₋₁₁	1400	粉尘	0.03	0.4		90	4.76	0.006	0.04	120	3.5						

表 3.3.1.3-2 2000t/a 草铵膦原药生产线大气污染物排放状况统计表

排气筒位置	污染物	产生量	治理措施	浓度	速率	排放量	排气筒参数		
		t/a		mg/m ³	kg/h	t/a	高度, m	内径, m	温度, °C
1# 十车间	氯甲烷	0.6	十车间废气处理系统 (一级碱洗+二级氧化+ 一级活性炭吸附)	0.38	0.004	0.02	25	0.6	25
	三甲苯	33.6		7	0.07	0.34			
	四氢呋喃	13.8		2.88	0.028	0.14			
	三氯化磷	0.2		0.42	0.004	0.02			
	甲醇	2.8		4.66	0.046	0.28			
	二氯丙醇	0.2		0.34	0.004	0.02			
	甲烷	7.8		162.5	1.626	7.8			
	氢气	0.4		8.34	0.084	0.4			
2# 三车间	甲醇	1.6	三车间废气处理系统 (一级酸洗+一级碱洗)	2.66	0.02	0.16	25	0.6	25
	乙醇	1.4		2.34	0.024	0.14			
	氨	1.2		1.34	0.02	0.12			
	HCl	0.6		1	0.01	0.06			
	HCN	0.2		0.34	0.004	0.02			
3# 七车间	甲醇	0.6	七车间废气处理系统 (一级水洗)	1.26	0.02	0.06	25	0.6	25
	氨	0.2		5	0.05	0.18			
	乙醇	1.4		2.34	0.024	0.14			
4# 除草剂烘房	甲醇	2	除草剂烘房废气处理系统 (一级水洗+一级活性炭吸附)	11.9	0.016	0.1	15	0.3	25
	二氯丙醇	0.8		4.76	0.006	0.04			
	粉尘	0.4		4.76	0.006	0.04			
*现有一车间排气筒	氨	0.2	现有一车间废气处理措施 (一级酸洗+一级碱洗)	0.56	0.006	0.02	25	0.6	25

3.3.1.4 固体废弃物

2000t/a 草铵膦项目生产线副产物及固体废物产生及排放情况见表 3.3.1.4-1~3.3.1.4-2。判别依据为连云港市经济和信息化委员会备案文件（附件 A6）。

表 3.3.1.4-1 2000t/a 草铵膦生产线副产物产生情况汇总表

序号	副产物名称	产生工序	形态	主要成分	产生量 (t/a)	种类判断*		
						固体废物	副产品	判定依据
F _{1-1/4}	20%氨水	水吸收氨尾气	液	氨、水等	1292.8		√	备案文件 3207001503855
F ₁₋₂	氯化镁	精馏釜残液回收	固	碱式碳酸镁、水等	1603		√	
F ₁₋₃	95%乙醇	冷凝液回收乙醇	液	乙醇、水等	1506		√	备案文件 3207001503855
F ₁₋₅	98.5%氯化钠	精馏釜残液回收	固	氯化钠、杂质等	1428		√	备案文件 3207001503855
F ₁₋₆	95%二氯丙醇	甲醇离心液回收	液	二氯丙醇、甲醇等	1403.4		√	
L ₁₋₁	废液	氯化镁回收装置 -分层工序	液	甲基亚磷酸二乙酯、催化剂等	19.2	√		
S ₁₋₁	废渣	氨-氯化钠回收装置	固	氯化钠氢氧化钠等	188.6	√		
S ₁₋₂	蒸馏残渣	甲醇-二氯丙醇回收 装置-蒸馏工序	固	甲基膦醛、草铵膦 盐酸等	10.2	√		

表 3.3.1.4-2 2000t/a 草铵膦生产线固体废物分析结果汇总表

序号	固废名称	属性（危险废物、一般工业固体废物或待鉴别）	产生工序	形态	主要成分	危险特性鉴别方法	危险特性	废物类别	废物代码	估算产生量 (t/a)
L ₁₋₁	废液	危险废物	氯化镁回收装置 -分层工序	液	甲基亚磷酸二乙酯、催化剂等	-	-	HW04	263-008-04	19.2
S ₁₋₁	废渣	危险废物	氨-氯化钠回收装置- 离心分离工序	固	氯化钠、氢氧化钠、甲基膦醛、 草铵膦等	-	-	HW04	263-008-04	188.6
S ₁₋₂	蒸馏残渣	危险废物	甲醇-二氯丙醇回收装 置-蒸馏工序	固	甲基膦醛、草铵膦盐酸等	-	-	HW04	263-008-04	10.2

3.3.2 草铵膦母液

3.3.2.1 物料平衡

5000t/a50%草铵膦原药母液生产装置的物料平衡见表 3.3.2.1。

表 3.3.2.1 50%草铵膦原药母液生产线物料平衡表

入方 (t/a)			出方 (t/a)	
序号	名称	输入量	产品	废活性炭
1	草铵膦原药	2525.5	5000	S ₂₋₁ 1.5
2	水	2475		
3	活性炭	1		
合计		5001.5	5001.5	

3.3.2.2 废水

5000t/a50%草铵膦原药母液生产装置无工艺废水排放。

3.3.2.3 废气

5000t/a50%草铵膦原药母液生产装置无工艺废气排放。

3.3.2.4 固体废弃物

5000t/a50%草铵膦原药母液生产装置产生的固废为过滤废活性炭，委托连云港市赛科废料处置有限公司处置。

3.3.3 草铵膦水剂

3.3.3.1 物料平衡

10000t/a18%草铵膦水剂生产装置的物料平衡见表 3.3.3.1。

表 3.3.3.1 18%草铵膦水剂生产线物料平衡表

入方 (t/a)			出方 (t/a)
序号	名称	输入量	产品—草铵膦水剂
1	50%草铵膦母液	3640	10000
2	水	6358	
3	乳化剂	1	
4	消泡剂	1	
合计		10000	10000

3.3.3.2 废物

10000t/a18%草铵膦水剂生产装置无工艺废水、废气及固废产生。

3.3.4 邻甲基联苯甲醇

3.3.4.1 物料平衡

1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线物料平衡见图 3.3.4.1-1~图 3.3.4.1-3。

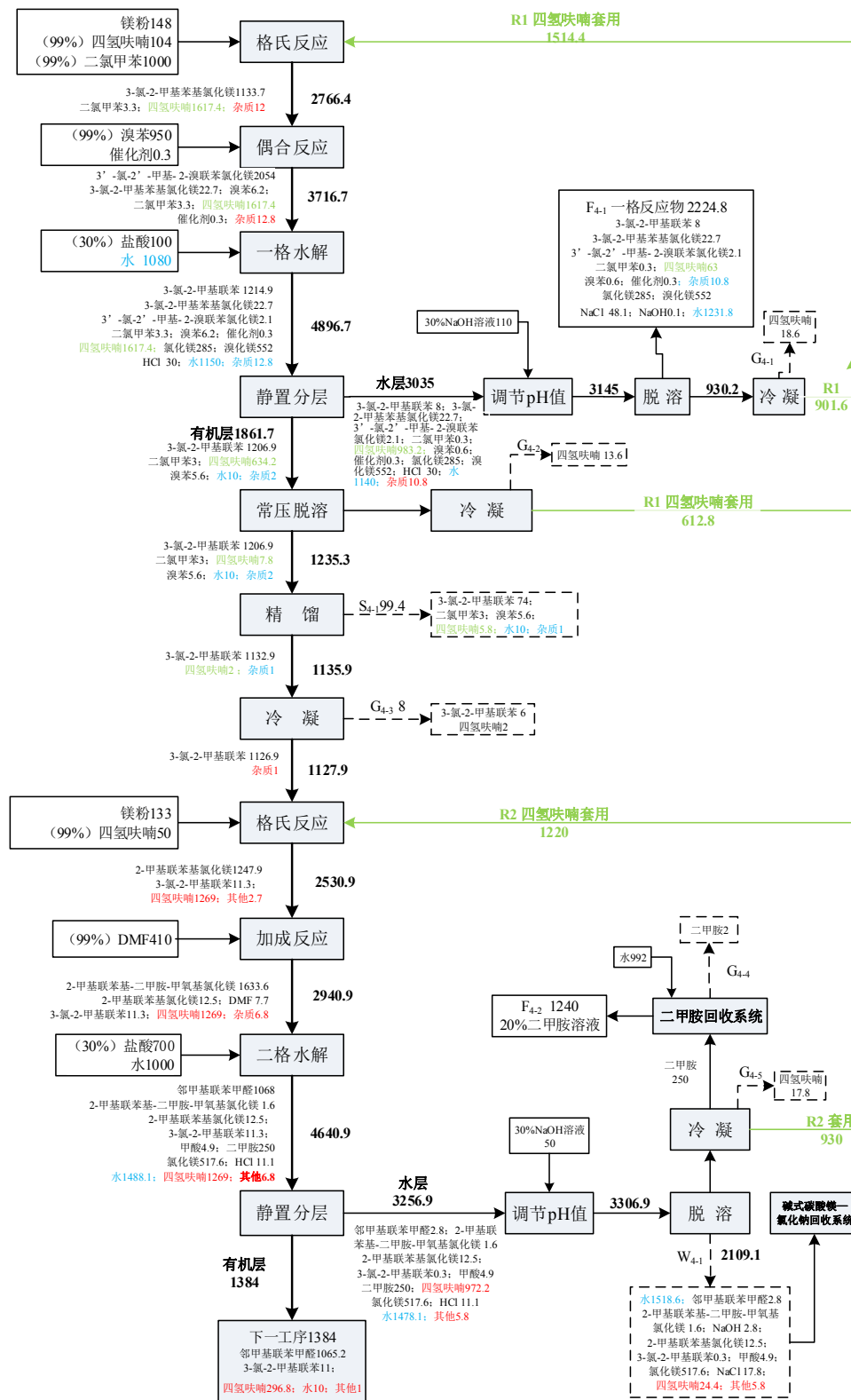


图3.3.4.1-1 1000t/a邻甲基联苯甲醇生产线物料平衡图-1 (t/a)

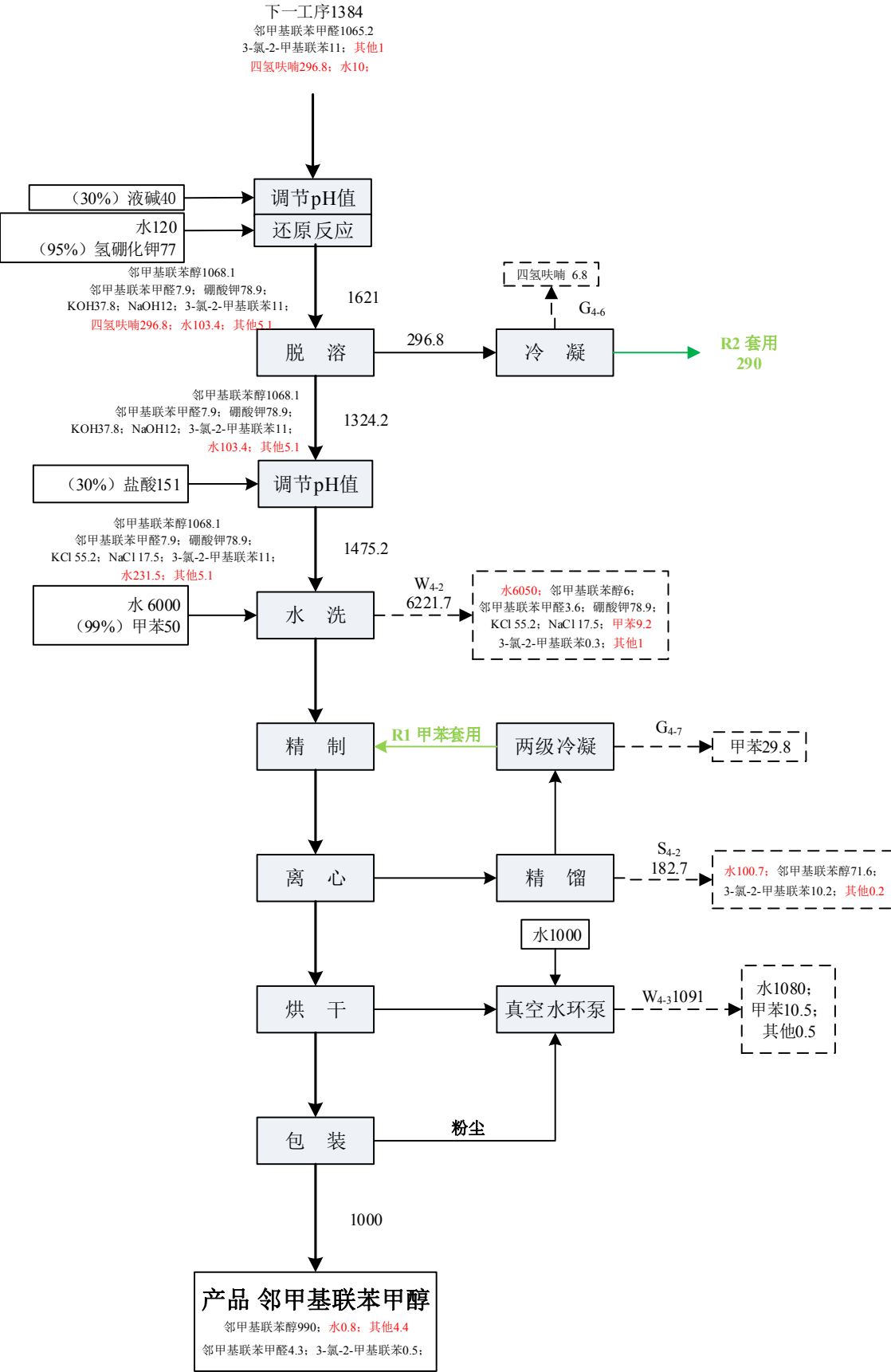


图3.3.4.1-2 1000t/a邻甲基联苯甲醇生产线物料平衡图-2（t/a）

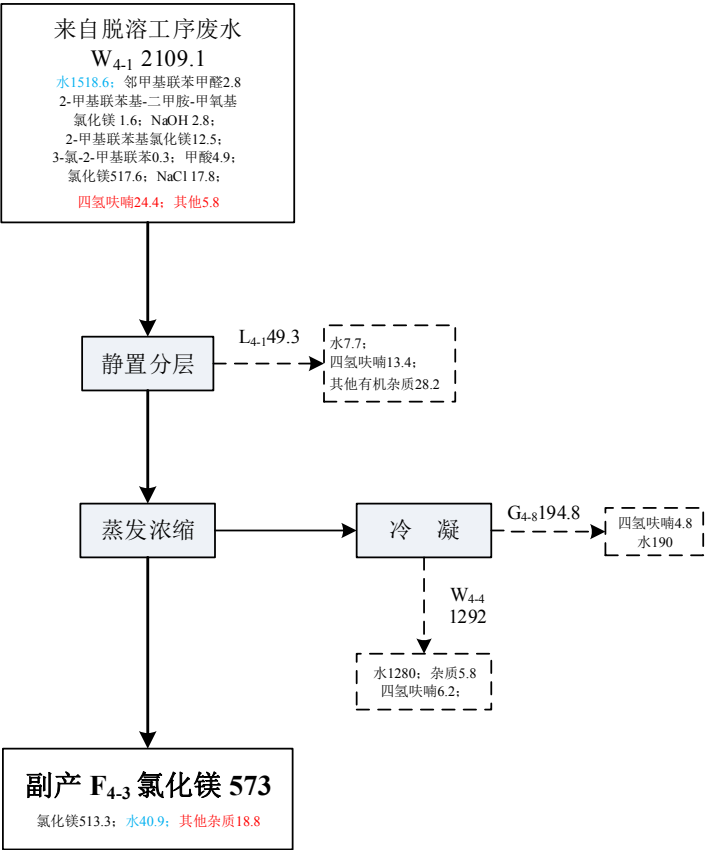


图3.3.4.1-3 1000t/a邻甲基联苯甲醇生产线
氯化镁回收装置物料平衡图（t/a）

表 3.3.4.1 1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线物料平衡表（单位：t/a）

投入， t/a			产出， t/a							
序号	物料名称	投料量	产品	副产品	废气	废水	固废（液）			
1	镁	281	1000	F ₄₋₁ 2224.8	G ₄₋₁ 18.6	W ₄₋₁ 2109.1	S ₄₋₁ 99.4			
2	催化剂	0.3		F ₄₋₂ 1240	G ₄₋₂ 13.6	W ₄₋₂ 6221.7	S ₄₋₂ 182.7			
3	2,6-二氯甲苯（99%）	1000			G ₄₋₃ 8	W ₄₋₃ 1091				
4	溴苯（99%）	950			G ₄₋₄ 2					
5	DMF（99%）	410			G ₄₋₅ 17.8					
6	硼氢化钾（95%）	77			G ₄₋₆ 6.8					
7	四氢呋喃（99%）	154			G ₄₋₇ 29.8					
8	甲苯	50								
9	稀盐酸（30%）	951								
10	液碱（30%）	200								
11	水	10192								
小计		14265.3	1000	3464.8	96.6	9421.8				282.1
合计		14265.3	14265.3							

3.3.4.2 废水

1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线废水污染物的产生及排放状况见表 3.3.4.2。

表 3.3.4.2 1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线工艺废水污染源强及排放状况

废水名称 及编号		污染物产生状况				治理措施	污染物排放状况				标准 限值 mg/L	排放 去向
		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	产生量 t/a		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
工 艺 废 水	W ₄₋₂	6050	COD	5000	30.25	经隔油、蒸发析盐预处 理后，蒸汽冷凝水进入 厂内污水站	*18400	pH COD SS 甲苯 石油类	5~6 4000 330 50 50	/ 73.6 6.07 0.92 0.92	/ /	厂内 污水 站
			SS	500	3.03							
			甲苯	1520.7	9.2							
			石油类	1600.0	9.68							
	W ₄₋₃	1080	COD	12000	12.96	经隔油预处理后，进入 厂内污水站						
			SS	500	0.54							
			甲苯	9722.2	10.5							
			石油类	10000.0	9.2							
	W ₄₋₄	1280	COD	4000	5.12	经隔油预处理后，进入 厂内污水站						
			SS	500	0.64							
			石油类	1000.0	9.2							
	废 气 处 理 排 水	生 产 车 间 W ₅₋₂	10000	COD	3000	30.00						
SS				200	2.00							
甲苯				40	0.40							
石油类				50	0.50							
工 艺 废 水 合 计		18410	COD	4254.8	78.33	预处理后去污水站	18400	COD	4000	73.60	/	厂内 污水 站
			SS	337.0	6.21			SS	330	6.07	/	
			甲苯	1091.8	20.10			甲苯	50	0.92	/	
			石油类	1552.4	28.58			石油类	50	0.92	/	

注：*预处理损耗部分水。

3.3.4.3 废气

1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线废气污染物的产生及排放状况见表 3.3.4.3。

表 3.3.4.3 邻甲基联苯甲醇生产线有组织大气污染物产生及排放状况

编号	排气量 m³/h	污染物名称	产生状况		治理措施	去除率 ≥%	排放状况			执行标准		排气筒排放参数			排放方式
			速率 kg/h	产生量 t/a			浓度 mg/m³	速率 kg/h	排放量 t/a	浓度 mg/m³	速率 kg/h	高度 m	直径 m	排放时间 h/a	
G4-1	10000	四氢呋喃	2.6	18.6	车间废气处理系统	90	25.8	0.26	1.86	100	/	25	0.5	7000	间歇
G4-2	10000	四氢呋喃	1.9	13.6			18.9	0.19	1.36	100	/				
G4-3	10000	*3-氯-2-甲基联苯	0.8	6			8.3	0.08	0.60	20	/				
		四氢呋喃	0.3	2			2.8	0.03	0.20	100	/				
G4-5	10000	四氢呋喃	2.5	17.8			24.7	0.25	1.78	100	/				
G4-6	10000	四氢呋喃	0.9	6.8			9.4	0.09	0.68	100	/				
G4-7	10000	甲苯	4.1	29.8			12.4	0.12	0.89	40	11.6				
G4-4	3000	二甲胺	0.3	2	车间废气处理系统	95	5	0.01	0.1	31.4	0.11	25	0.5	7200	连续
G4-8	10000	四氢呋喃	2.4	4.8	车间废气处理系统	90	24	0.24	0.48	100	/	25	0.5	2000	间歇

注：*3-氯-2-甲基联苯为高沸点未凝气，排放标准参照《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571—2015）颗粒物的标准执行；二车间设 1 只 25m 高排气筒。

3.3.4.4 固体废弃物

1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线副产物及固体废物产生及排放情况见表 3.3.4.4-1~3.3.4.4-2。判别依据为连云港市经济和信息化委员会备案文件（附件 A6）。

表 3.3.4.4-1 1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线副产物产生情况汇总表

序号	副产物名称	产生工序	形态	主要成分	产生量 (t/a)	种类判断*		
						固体废物	副产品	判定依据
F4-1	一格反应物	格氏反应	液	含溴苯溶液	2302		√	生产装置产生的副产物
F4-2	二甲胺溶液	水吸收二甲胺尾气	液	二甲胺、水	1240		√	备案文件 3207001503855
F4-3	氯化镁	氯化镁回收装置 -分层工序	固	氯化镁、水等	573		√	生产装置产生的副产物
S4-1	蒸馏残渣	3-氯-2-甲基联苯 精馏工序	固	3-氯-2-甲基联苯、 有机物及杂质	99.4	√		
S4-2	蒸馏残渣	甲苯精馏工序	固	甲苯及杂质	182.7	√		

表 3.3.4.4-2 1000t/a 邻甲基联苯甲醇生产线固体废物分析结果汇总表

序号	固废名称	属性（危险废物、 一般工业固体废物或待鉴别）	产生 工序	形态	主要成分	危险特性 鉴别方法	危险 特性	废物 类别	废物 代码	估算 产生量 (t/a)
S4-1	蒸馏残渣	危险废物	3-氯-2-甲基联苯 精馏工序	固	3-氯-2-甲基联苯、有机物及杂质	-	-	HW04	263-008-04	99.4
S4-2	蒸馏残渣	危险废物	甲苯精馏工序	固	甲苯、有机物及杂质	-	-	HW04	263-008-04	182.7
L4-1	废液	危险废物	氯化镁回收装置 -分层工序	液	四氢呋喃、有机杂质等	-	-	HW04	263-008-04	49.3

3.3.5 其他废水

自查报告范围内的全厂其他废水污染物的产生及排放状况见表 3.3.5。

表 3.3.5 其他废水污染源强产生及排放状况

废水来源、 名称及编号		污染物产生状况				治理措施	污染物排放状况				标准 限值 mg/L	排放 去向
		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	产生量 t/a		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
其他 生产 废水	化验室排水 （W ₆ ）	2000	COD	800	1.60	直接去厂内污水站处理	53200	/	/	/	去污 水处 站处 理	
			SS	200	0.40							
			甲苯	5	0.01							
			三甲苯	5	0.01							
			氨氮	20	0.04							
			总氮	30	0.06							
			总磷	15	0.03							
			总氰化物	2	0.004							
			石油类	10	0.02							
	设备冲洗水 （W ₇ ）	9000	COD	4000	36.00	隔油后，分去有机层，水层采用碱性水解处理，使有机磷转变为无机磷，加入石灰乳，以磷酸钙形式去除无机磷，出水去污水站。						
			SS	1000	9.00							
			甲苯	30	0.27							
			三甲苯	30	0.27							
			氨氮	80	0.72							
			总氮	90	0.81							
			总磷	100	0.90							
			总氰化物	5	0.05							
			石油类	20	0.18							
	地面冲洗水 （W ₈ ）	10000	COD	300	3.00	直接收集进入厂内污水站处理						
			SS	300	3.00							
			氨氮	5	0.05							
			总氮	8	0.08							
			总磷	1	0.01							

废水来源、 名称及编号	污染物产生状况				治理措施	污染物排放状况				标准 限值 mg/L	排放 去向
	废水量 m ³ /a	污染物 名称	浓度 mg/L	产生量 t/a		废水量 m ³ /a	污染物 名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
	包装物清洗水 (W ₉)	1200	总氰化物	1	0.01						
			COD	4000	4.80						
			SS	1000	1.20						
			三甲苯	40	0.05						
			氨氮	45	0.05						
			总氮	60	0.07						
			总磷	15	0.02						
			总氰化物	3	0.004						
			石油类	40	0.05						
	工作服清洗水 (W ₁₀)	12000	COD	800	9.60						
			SS	300	3.60						
			总磷	20	0.02						
	非正常工况 (W ₁₁)	2000	COD	1500	3.00						
			SS	400	0.80						
			甲苯	100	0.20						
			三甲苯	100	0.20						
			氨氮	60	0.12						
			总氮	80	0.16						
			总磷	80	0.16						
	装置区初期雨水 (W ₁₂)	1270	总氰化物	20	0.04						
			COD	350	0.44						
			SS	200	0.25						
生活 设施	生活污水 (W ₁₃)	15800	石油类	10	0.01						
			COD	400	6.32						
			SS	300	4.74						
			氨氮	30	0.47						
			总氮	40	0.63						
			总磷	3	0.05						

江苏皇马农化有限公司 2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目
环境保护自查评估报告

废水来源、 名称及编号	污染物产生状况				治理措施	污染物排放状况				标准 限值 mg/L	排放 去向
	废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	产生量 t/a		废水量 m³/a	污染物 名称	浓度 mg/L	排放量 t/a		
废水小计	53270	COD	1215.8	64.76	预处理后去厂内污水站	53200	COD	1200	63.84	/	厂区 污水 站
		SS	431.7	22.99			SS	430	22.88	/	
		甲苯	9.0	0.48			甲苯	9	0.48	/	
		三甲苯	9.9	0.53			三甲苯	9.9	0.53	/	
		氨氮	27.4	1.46			氨氮	27.4	1.46	/	
		总氮	34.5	1.84			总氮	34.1	1.81	/	
		总磷	21.9	1.17			总磷	9	0.48	/	
		总氰化物	1.9	0.10			总氰化物	1	0.05	/	
		石油类	4.9	0.26			石油类	4.9	0.26	/	

3.4 污染物排放统计汇总

自查项目“2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目”生产线污染物排放情况见表 3.4。

表 3.4 皇马农化自查项目生产线污染物排放量统计表 (t/a)

种类	污染物名称	产生量	削减量	排放量
废水	接管考核量	废水量, m ³ /a	143983	183
		COD	427.41	283.61
		SS	41.92	1.66
		甲苯	20.58	20.44
		三甲苯	0.67	0.53
		氨氮	1.52	0.08
		总氮	1.9	0.03
		总磷	1.39	1.25
		总氰化物	0.52	0.38
		石油类	29.76	26.88
				2.88
废气	草铵膦	HCl	0.6	0.54
		氨	1.6	1.28
		甲醇	7	6.4
		乙醇	2.8	2.52
		四氢呋喃	13.8	13.66
		三甲苯	33.6	33.26
		粉尘	0.4	0.36
		氯甲烷	0.6	0.58
		甲烷	7.8	0
		氢气	0.4	0
		三氯化磷	0.2	0.18
		二氯丙醇	1	0.94
		HCN	0.2	0.18
	邻甲基联苯甲醇	四氢呋喃	63.6	27.24
		甲苯	29.8	28.91
		3-氯-2-甲基联苯	6	5.4
		二甲胺	2	1.9
固废	一般固废		11348.2	11348.2
	危险废物		549.4	549.4
				0
				0

3.5 清洁生产水平分析

3.5.1 产品的清洁性

3.5.1.1 草铵膦

草铵膦是世界大吨位农药品种之一，也是世界仅次于草甘膦的第二大转基因作物耐受除草剂，具有毒性低、土壤中易降解、除草谱广、活性高、用量少（0.4~2kg/hm²）、环境压力小、对作物安全、不易飘移的特点。草铵膦由德国 Hoechst 公司最先开发，是外消旋混合物，有效成分为 L-草铵膦（简称 PPT）。由于草铵膦对部分多年生恶性杂草及耐受草甘膦的部分恶性杂草效果非常好，凭借其优异的除草性能及较小的药害副作用，在国外很有市场竞争力。

草铵膦雄大鼠急性经口服 LD₅₀ 为 2500mg/kg，雄大鼠经皮 LD₅₀ > 2000mg/kg，按照我国农药急性毒性分级标准，草铵膦原药属低毒类农药，无致畸和神经毒性影响。研究表明，一般剂量（<500mg/kg）的草铵膦原药对大鼠肝脏基本无毒性作用。

草铵膦在土壤中通过微生物迅速降解，在大多数土壤中淋溶不超过 15cm，土壤有效水影响其吸附与降解，其主要降解产物为 3-（甲基膦基）丙酸（MPPA-3），它进一步降解为 2-（甲基膦基）乙酸-（MPAA-2），最终释放 CO₂，在作物收获时未测出任何残留，半衰期 3~7d。

综上所述，农药产品草铵膦，对人和动物低毒，在土壤中易降解，属广谱、高效、低毒、低残留、非选择性（灭杀性）触杀型有机磷类除草剂产品，具有广阔的市场前景。

3.5.1.2 邻甲基联苯甲醇

邻甲基联苯甲醇主要作为功夫菊酯、联苯菊酯的主要原料，是农药产品杀虫剂主要成份。本项目生产出的邻甲基联苯甲醇主要供厂内后续工艺使用。

邻甲基联苯甲醇大鼠急性经口毒性 LD₅₀ 为 2219mg/kg；对兔急性经皮毒性 LD₅₀ 为 200mg/kg。属低毒类物质，对环境较为安全。

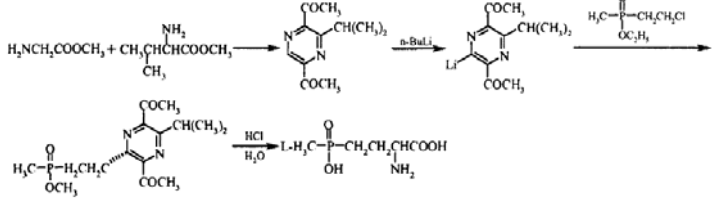
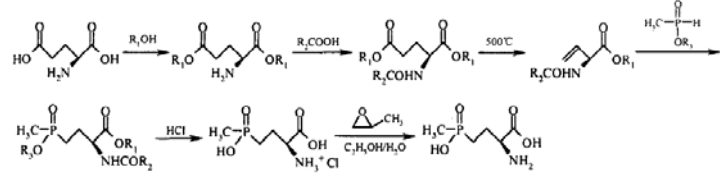
3.5.2 生产工艺先进性

3.5.2.1 草铵膦

草铵膦开发于上世纪 80 年代，作为除草剂获得登记使用是 1984 年。草铵膦最初由赫斯特公司开发生产，几经合并现归属拜耳公司，属膦酸类除草剂，是谷氨酰胺合成抑制剂，非选择性（灭杀性）触杀型除草剂。拜耳公司是草铵膦专利持有者，也是世界最大的生产者和市场占有者，生产技术先进。我国草铵膦生产技术由浙江工业大学研究开发成功，但相对拜耳公司，技术尚显粗糙，产品收率和纯度均有待提高。

综观国内外有关草铵膦的文献专利报道，除可用双丙氨酰磷经微生物发酵法生产外，其合成方法绝大多数以三氯化磷或亚膦酸酯为起始原料，经过一定的反应过程合成膦酸酯，然后与某些氨基衍生物发生反应；由于其本身是一种氨基酸，因此也可将亚膦酸酯与烯醛反应后再利用 Strecker 反应，或将磷酸酯与丙二酸二乙酯的衍生物反应后再利用 Gaburial 反应等合成草铵膦。草铵膦合成方法对比见表 3.5.2.1。

表 3.5.2.1 草铵膦合成方法对比

合成方法	工艺路线	优点	缺点
阿布佐夫合成法	$\text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOCF}_3)\text{COOCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOCF}_3)\text{COOCH}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	以亚膦酸酯衍生物为原料，反应历程简捷，且反应条件要求不高。	氨基保护基需经较为昂贵的三氟乙酸引入，经济上难以实现产业化。
高压催化合成法	$\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CONH}_2 + 2\text{CO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{Co(CO)}_4]{\text{Co(CO)}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCOCCH}_3)\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	收率可达 80% 以上	催化过程需要 15~20MPa 的高压，对设备的强度要求较高，且 CO 属高毒气体，不适宜于工业化生产。
低温定向合成法		收率达 85%，可得到较高纯度的 L-型草铵膦，含量可达 90% 以上。	氢化吡啶的阴离子化过程需 -80℃ 的低温，考虑到放大后工业生产的实际传质过程，该温度不易于工业生产。此外，工艺中所用的强锂试剂(n-BuLi)也比较贵重，经济上难以承受。
盖布瑞尔-丙二酸二乙酯合成法	$\text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{Cl}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{Na}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\text{Br}_2/\text{HAc}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2$ $\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NH}_3} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COONH}_4)_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	反应条件比较温和，不需要高温高压或过低的反应温度。	反应历程较长，并且要用到贵重金属钠及液溴、二溴乙烷，总收率也比较低，仅约 10%。另外。反应过程中过量的醇钠极易与膦化物发生副反应。
斯垂克-泽林斯基法	$\text{CH}_3\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + \text{CH}_2=\text{CHCHO} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CHO} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NH}_4\text{Cl}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{H}_3\text{C}-\text{P}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	工艺较成熟，收率稳定，且反应条件要求不高，较易应用于生产。	KCN 为剧毒物质，对环境要求较高。
手性合成子法		以天然氨基酸为原料，产物具有较高的光学纯度，可达 99.4%。	总收率较低 (<10%)，且甲基环氧乙烷不易存放。

对比表 3.5.2.1 中各合成方法可知，斯垂克-泽林斯基法工艺成熟，反应条件温和，较适宜工业化生产。

本项目采用改进后的工艺生产甲基亚磷酸二乙酯中间体，并通过自主研发，对斯垂克-泽林斯基法中各工艺控制参数进行优化，完善工艺和污染控制措施，确保整个生产过程达到最优，产品收率得到进一步提高，在国内同类产品生产中处于先进水平，符合清洁生产要求。

3.5.2.2 邻甲基联苯甲醇

目前，邻甲基联苯甲醇的合成方法主要有五种：

①采用 2,3-二甲基苯胺为原料，经过重氮化偶联反应，再溴化、水解制得产品；

②以 2-甲基-3-硝基苄醇为原料，经重氮化偶联得到产品；

③以 2,6-二氯甲苯为原料，经过格氏、与溴苯偶合得到 3-氯-2-甲基联苯，再经过格氏、羟基化得到产品；

④以四氢呋喃为溶剂，经两步格氏反应，用甲醛气体反应制备产品；

⑤以 2,6-二氯甲苯为原料，经两步格氏反应，用二甲基甲酰胺反应生成邻甲基联苯甲醛，然后用硼氢化钾还原成产品。

前两种方法主要缺点是反应难度大，收率低，且三废产污量大，生产成本低。第三种方法主要缺点是羟基化反应为强放热过程，容易导致飞温以及冲料的安全问题。第四种合成方法，对反应条件的要求比较高，成本高。第五种方法具有成本低、产品纯度高、原料易得、反应容易控制、收率高等特点，反应所需的溶剂回收套用率高，三废治理也可得到明显改善。皇马公司采用第五种方法合成邻甲基联苯甲醇，生产工艺属先进水平。

3.5.3 生产设备和过程控制的先进性

皇马农化采用自动化控制水平较高的设备，主要表现在：

(1) 选用信誉良好的生产厂家生产的合格设备，以保证设备质量；(2) 机电产品均选用国家推荐的节能型品种；(3) 关键设备采用 DCS 控制系统，实现自动化生产；对主要工艺过程进行集中控制和监测，其他工艺采用集

中显示和就地检测相结合，并在反应釜等处安装安全连锁装置，保证生产安全。如对压力要求较高的设备，拟采用压力传感器以及电磁阀的压力自动控制系统，这样不仅可减小因人为失误而带来的事故损失，也可在紧急状况下切断危险源，实现安全泄放；(4) 反应釜、管道外壳均包裹保温层，降低能耗；(5) 溶剂输送选用高效密封隔膜泵，以降低物料泄漏的可能；(6) 分离设备选用密闭式离心机，最大限度减少溶剂及物料挥发量；(7) 过程控制中采用节水措施，实现了节水目标。

3.5.4 原辅材料及能源清洁性

项目生产过程中尽可能使用清洁、毒性较低的原辅材料和能源。

因草铵膦生产工艺中不可替代性而使用了剧毒性物质氰化钠、丙烯醛及致癌性物质环氧乙烷，但生产中通过严格控制工艺参数，确保其反应完全，不进入工艺废水和废气。项目所用溶剂主要为甲醇（LD₅₀: 5628mg/kg）、乙醇（LD₅₀: 7060mg/kg）、四氢呋喃（LD₅₀: 2816mg/kg）、甲苯（LC₅₀: 20003mg/m³）和偏三甲苯（LC₅₀: 18000mg/m³），均属低毒溶剂。此外，企业对各级溶剂回收均配套多级冷凝工艺，通过加大溶剂回收力度，以提高物料利用效率，最大限度的回收有机溶剂，减少污染物排放量。

3.5.5 小结

自查项目选用国内外适宜产业化、规模化发展的成熟工艺生产草铵膦和邻甲基联苯甲醇，并通过自主创新，提升产品收率；草铵膦系广谱、高效、低毒、低残留、非选择性触杀型有机磷类除草剂，产品附加值高，市场前景广阔。经分析，自查项目产品各项主要技术指标均能达到国内先进水平，符合清洁生产要求。

4 污染防治措施及运行情况

4.1 工程建设的污染防治措施调查

皇马农化全厂已建成的污染防治措施统计见表 4.1。

表 4.1 皇马农化全厂环境保护措施和设施一览表

类别	废物名称	环保设施名称	处理工艺	生产线
废气	有组织废气	五车间废气处理装置（四、五、六车间共用）	一级水洗+一级碱洗+一级活性炭+25m 高排气筒	500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟菊酯
		一车间废气处理装置	一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒	现有 1000t/a 草铵膦原药
		九车间废气处理装置	一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附+25m 高排气筒	
		十车间废气处理装置	一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附+25m 高排气筒（1#）	2000t/a 草铵膦原药扩建
		三车间废气处理装置	一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒（2#）	
		七车间废气处理装置	一级水洗+25m 高排气筒（3#）	
		二车间废气处理装置	一级碱洗+一级活性炭吸附+25m 高排气筒（6#）	1000t/a 邻甲基联苯甲醇
		除草剂烘房废气处理装置	一级水洗+一级活性炭吸附+15m 排气筒（4#）	全厂公用
		仓库一废气处理装置	一级水洗+15m 排气筒（5#）	镁粉制备工段（刨镁机）、功夫菊酯烘干工段共用
		自建 20t/h 临时锅炉	一级碱洗+20 m 排气筒	临时锅炉
	无组织废气	生产车间	集气系统集中收集，并入车间废气处理系统处理	
		污水处理站	集气系统集中收集，并入五车间废气处理系统处理	
		1#固废堆场	集气系统集中收集，并入五车间废气处理系统处理	
		2#固废堆场	集气系统集中收集，并入仓库一废气处理系统处理	
废水	初期雨水	收集池	1 个	厂区内
		配套雨水收集管网	/	厂区内
	事故尾水	事故水收集池	1 个	厂区内
		消防尾水收集池	1 个	厂区内
		配套收集管网	/	厂区内
	其他	节水、清污分流系统，管道、污水收集池等	/	厂区内
固废	废物暂存	生活垃圾暂存场	/	厂区内
		一般固废暂存库		
	危废暂存	1#废盐暂存场	200m ²	厂区内
		2#危废暂存场	300m ²	厂区内
噪	降噪	减振垫、消声器等	/	产噪设备

类别	废物名称	环保设施名称	处理工艺	生产线
声				
地下水污染防治		装置区进行防渗处理，设导流渠及至污水站管路	/	污染区
排污口规范化		废气、废水、噪声和固废等的环保标志牌等	/	排污口
环保监测		各类监测仪器等	/	检验室

4.2 废水治理措施及运行情况

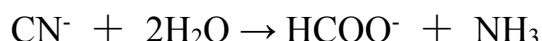
皇马农化排水实施“清污分流”和“雨污分流”制度。清净下水经厂内清净下水口排入化工园区清下水管网。污水收集后进入厂内污水站先期处理，达接管标准后排入化工园区污水管网，纳入污水处理厂集中处理。

4.2.1 废水预处理方案

皇马农化对部分工艺废水先行单独预处理后，再进入厂内污水站混合处理。需要预处理废水方案如下：

◆含油废水：含油废水经隔油分去有机层后，水层去综合处理。

◆含氰废水：草铵膦生产线产生的含氰废水，先进入车间内的破氰装置进行“破氰”处理，出水再去污水站。高温破氰法适用高浓度含氰废水的处理， CN^- 在高温和高压下转化成氨和甲酸，反应方程式如下：



间歇操作的高温破氰处理工艺在达到操作温度的 2h 内，可将氰化物含量从初始的 50000mg/L 降至 0.2mg/L。

◆含磷废水

草铵膦生产线产生的含磷中间体及草铵膦的废水、设备冲洗水、开停车非正常排水和包装物清洗水，先采取隔油后分去有机层，废水中加入烧碱，充分水解后，再加入石灰乳，以磷酸钙形式去除无机磷，出水去污水处理站综合处理，磷酸盐沉淀物作为固废处置。

混合废水经过碱解、沉淀除磷后，总磷浓度不超过 1mg/L，可满足园区污水厂接管标准。

4.2.2 现有污水处理站

4.2.2.1 建设规模

皇马公司现有污水处理设施由沈阳化工院设计，污水站现建成的生化池容积为 6300m³，主体工艺采取生化法进行处理。主要构筑物见表 4.2.2.1。

表 4.2.2.1 现有废水处理站构筑物情况

构筑物名称	规格	数量
中和池 1	V=180m³	1
高浓度废水贮池	V=1740 m³	1
中和池 2	V=120 m³	1
低浓度废水贮池	V=1160 m³	1
配水池	V=290 m³	2
兼氧池	V=290 m³	2
生化池	V=5630 m³	1
二沉池	V=368 m³	2

4.2.2.2 污水站处理工艺

目前，厂内污水处理站采用的废水处理流程见图 4.2.2.2。

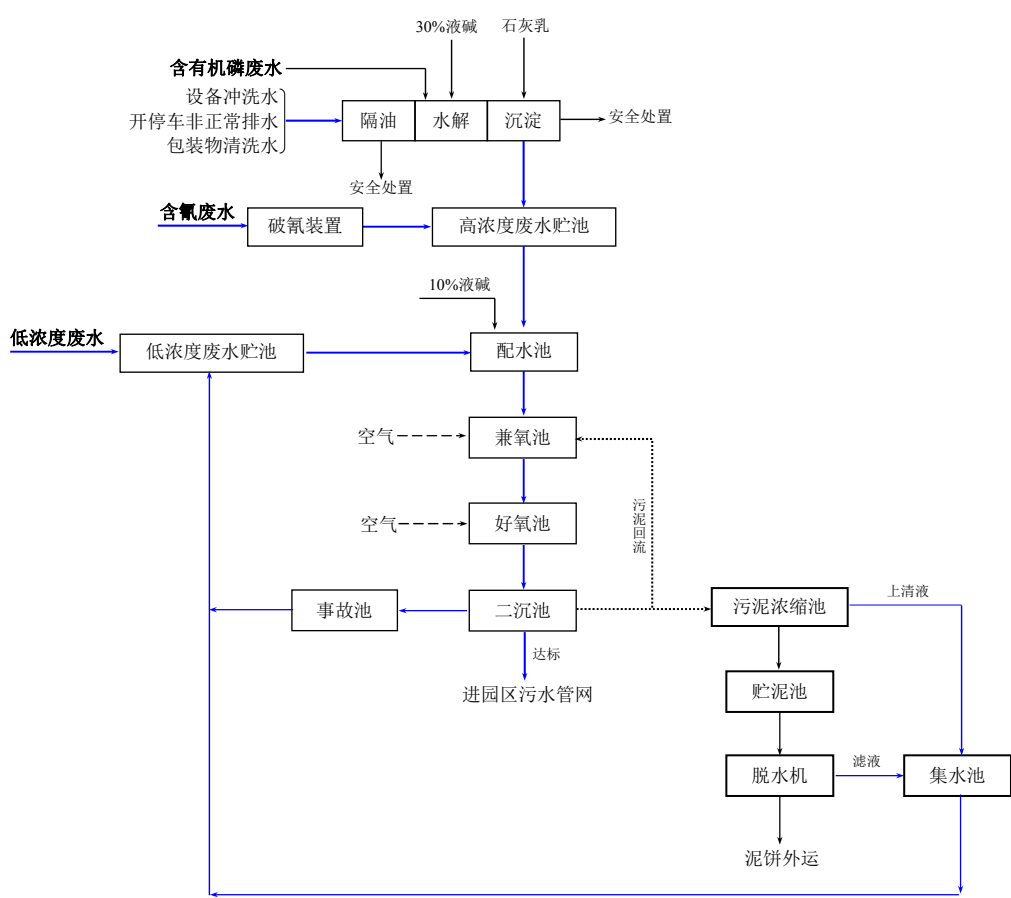


图 4.2.2.2 废水处理工艺流程图

废水处理工艺流程说明：

含氰废水和含磷废水经预处理后，排入车间污水池进行分类收集，每个车间的工艺排水先进入车间的污水池收集，再以高浓度和低浓度废水为区分标准分别泵入污水站的高浓度和低浓度贮水池。

厂内各车间各车间废水经分类收集、前处理后，按浓度高低分别泵入废水站的高浓度和低浓度贮水池，再将高浓度和低浓度废水按一定比例混合，在配水池中配水，并加入中和剂调节 pH 值。配水池中配好的水进入兼氧池，通过兼氧菌作用提高废水可生化性，同时去除一定的污染物，改善废水的 B/C 比；兼氧池出水进入好氧池生化处理，去除大部分污染物；剩余污泥回流至兼氧池，出水经二沉池排入园区污水管网。

若非正常情况下进水水质异常导致二沉池出水不达标，则泵入事故池，由事故池分批送回低浓度废水贮池，与其他废水混合后再次处理，确保出水能够稳定达到园区接管标准。

二沉池剩余污泥进入污泥浓缩池进行浓缩处理，浓缩后的污泥进行污泥脱水，污泥浓缩池的上清液和污泥脱水产生的滤液返回低浓度废水贮池，污泥外运，送有资质单位安全处置。

4.2.3 现有污水处理站运行效果

皇马连云港公司现有废水处理站部分工艺参数如下：

生化处理水量：5000m³/d

生化进水：4200~5000mg/L

生化池溶解氧：0.2~4.0mg/L

曝气池容积负荷：2.0kgCOD/m³

pH：7~9

总停留时间：24h

处理方式：连续运行

经废水处理站处理后的出水水质指标见表 4.2.3。

表 4.2.3 废水处理站出水水质指标表

项目	COD	NH ₃ -N	BOD ₅	SS	pH	总磷	总氰化物
单位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L	mg/L
数值	≤1000	≤40	≤1000	≤600	6~9	≤1.0	≤1.0

根据“500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯生产线”验收监测数据、“2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇”自查委托监测数据及目前废水站在线监测数据可知，实际运行中，预处理后的混合废水进入污水处理站前 COD 浓度不超过 5000mg/L，经生化处理后污水站出水 COD 小于 1000mg/L，能够满足园区污水处理厂接管标准要求。

4.2.4 污水处理站提升改造方案

2016 年 4 月，皇马农化委托江苏中建工程设计研究院有限公司（废水专项乙级 A232005333）对现有污水处理站废水预处理工艺进行升级改造，提升改造工程投资 915 万元，于 2016 年 10 月竣工，可进一步提高其可生化性，满足生化处理要求，做到处理后的废水能够稳定达标排放。

4.2.5 废水进园区污水处理厂处理可行性及可靠性分析

(1)出水水质满足接管要求

皇马农化排放的污水经公司污水站先行处理后，出水水质能够满足园区污水处理厂的接管标准要求，污水处理厂同意接收皇马农化产生的废水。

(2)进污水处理厂集中处理的可行性分析

园区污水处理厂现有污水处理能力为 6500t/d。

从区域水污染源调查可知，园区内已建企业拟排水量 1685320t/a（约 4617.2t/d），在建和拟建企业排水量约 897874t/a（约 2460t/d），共计 2583194t/a（约 7077.2t/d），其中亚邦公司下辖江苏华尔化工有限公司、连云港市亚晖医药化工有限公司及江苏亚邦染料股份有限公司（德达化工）三家企业废水产生量 656082t/a（约 1797.5t/d），由公司自建的污水处理厂处理，出水达标后通过连云港化工产业园污水处理厂排口排入灌河。因此，统计入园企业废水排放情况，实际进入连云港化工产业园污水处理厂的废水量为

1927112t/a（约 5279.8t/d）。根据现有污水处理能力（6500t/d），尚有余量 1220.2t/d。皇马农化全厂欲进污水厂处理的废水量约 488.3t/d。从园区内已建、在建和拟建企业的排水量可知，污水处理厂现有规模有足够余量处理皇马农化废水。污水处理厂接纳皇马农化废水后，仍有余量 731.9t/d。

4.3 废气污染防治措施及运行情况

皇马农化在 2014 年 8 月开展废气提升综合整治,对厂区现有生产线(含自查项目部分生产线)的废气收集和处理设施进行改进和完善。废气治理提升改造工程于 2014 年底完成,并通过验收。

4.3.1 2000t/a 草铵膦生产线

自查项目 2000t/a 草铵膦原药生产线生产装置位于十车间、三车间和七车间,烘干工段位于全厂公用的除草剂烘房,原料镁粉制备位于仓库一内,配备的废气处理措施见表 4.3.1。

表 4.3.1 2000t/a 草铵膦生产线车间生产线废气处理措施一览表

生产线	车间位置	工段	车间废气处理设施
2000t/a 草铵膦生产装置	十车间	甲基亚磷酸二乙酯制备工段	一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附+25m 高排气筒（1#）
		氯化镁回收装置	
		乙醇精馏回收装置	
		甲醇-二氯丙醇回收装置	
	三车间	草铵膦盐酸盐制备工段	一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒（2#）
	七车间	草铵膦原药制备工段	一级水洗+25m 高排气筒（3#）
	一车间	利用一车间现有“氨-氯化钠回收装置”	一级酸洗+一级碱洗+25m 高排气筒
	污水站	利用污水站现有“氯化镁回收装置”	一级水洗+一级碱洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒
草铵膦产品烘干包装生产线	除草剂烘房	草铵膦产品烘干包装工段	真空水洗塔+一级活性炭吸附+15m 排气筒（4#）
原料制备车间	仓库一	镁粉制备工段（刨镁机）	设备自带旋风除尘+仓库一废气集中处理系统“一级水洗”+15m 排气筒（5#）

4.3.2 1000t/a 联苯醇生产线

联苯醇生产线位于二车间,产生的废气主要为四氢呋喃、甲苯、二甲胺等,二甲胺经水吸收预处理后和其他废气一起进车间废气处理设施集中

处理；烘干工序位于十二车间，粉尘经布袋除尘处理后进三车间废气集中处理系统“一级酸洗+一级碱洗”处理后，经 25m 排气筒排放；氯化镁回收利用污水站现有氯化镁回收装置。

联苯醇生产线配备的废气处理措施见表 4.3.2。

表 4.3.2 联苯醇生产线废气处理措施一览表

编号	污染物	治理措施		排气筒
二车间	无机工艺废气 二甲胺	三级降膜水吸收	二车间废气集中处理系统 “一级碱洗+一级活性炭吸附”	H=25m
	有机工艺废气	/		
污水站	“氯化镁回收装置” 废气	五车间废气集中处理系统 “一级水洗+一级碱洗+一级活性炭吸附”		H=15m
十二车间	烘干废气	布袋除尘	三车间废气集中处理系统 “一级酸洗+一级碱洗”	H=25m

4.3.3 5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂车间

草铵膦原药母液及水剂生产装置无工艺废气排放，设备产生的无组织废气经管道收集后，接入十车间废气处理装置“一级碱洗+二级氧化+一级活性炭吸附”处理后，经 25m 排气筒排放。

4.3.4 除草剂烘房废气处理设施

厂内建有一个除草剂公用烘房，用于处理草铵膦产品的烘干和包装。烘干废气中的污染物主要有甲醇和粉尘等，在真空系统前设置水冷冷凝器（工艺设备），对烘干废气进行冷凝，以减少废气中的污染物浓度，然后将冷凝后废气经除草剂烘房车间废气收集处理系统“一级水洗+一级活性炭吸附”处理后，经 15m 排气筒排放。

4.3.5 原料镁粉制备车间

皇马农化草铵膦原药母液及联苯醇生产线均用镁粉作为原料，刨镁机生产装置有少量的粉尘废气排放，经设备配套的布袋除尘器处理后，接入仓库一车间废气处理装置“一级水洗”处理后，经 15m 排气筒排放。

4.3.6 高效氯氟氰菊酯生产线烘干系统

根据原环评报告及验收报告，功夫菊酯的生产装置和产品烘干装置布置在四车间，烘干设备为 1 台 SZG-1000 真空干燥机。

由于皇马农化产品为杀虫剂和除草剂两类，根据相关规范要求，为了保证产品质量，除草剂和杀虫剂烘干系统需保持一定距离，因此，2014 年 8 月皇马农化将高效氯氟氰菊酯（功夫菊酯）生产线烘干系统调至一仓库中部，并将设备更换为常州恒诚富士特干燥设备有限公司生产的 WLG5—0.6B 流化床干燥机，流化床配备布袋除尘器，粉尘尾气接入仓库一车间废气处理装置经“一级水洗”处理后，经 15m 排气筒排放。

4.3.7 临时锅炉

因园区集中供热工程建设进度滞后，皇马农化自建一台 20t/h 燃煤锅炉，用于自查项目的临时供热。锅炉燃煤烟气经“一级碱洗”处理后，经 15m 排气筒排放。待园区实现集中供热后，将拆除临时锅炉。

4.3.8 污水处理站废气处理设施

为了减少污水站无组织废气对环境的影响，皇马农化在 2015 年 8 月对高浓度废水收集池和低浓度废水初沉池进行了封闭，将污水站废气接至位于五车间的废气处理系统进行处理。现有五车间废气处理工艺为“一级水洗+一级碱洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒”。

4.3.9 固废堆场废气处理设施

4.3.9.1 原有固废堆场

皇马农化原有固废堆场位于污水处置站南部，面积 32m²，2015 年 8 月在临时堆场车间内安装集气系统，将挥发的无组织废气通过风机引入位于五车间的废气处理系统进行处理。

因堆场面积较小，现已停用，设备已拆除。

4.3.9.2 1#危废堆场

皇马农化 1#危废堆场位于冰机房北部，面积约 200m²，用于堆放废盐。堆场内安装集气系统，将挥发的无组织废气通过风机引入位于五车间的废气处理系统进行处理。

现有五车间废气处理工艺为“一级水洗+一级碱洗+一级活性炭吸附+15m 高排气筒”。

4.3.9.3 2#危废堆场

皇马农化 2#危废位于仓库一西侧，面积约 300m²，用于堆放残渣等危废。堆场内安装集气系统，将挥发的无组织废气通过风机接入仓库一车间废气处理装置“一级水洗”处理后，经 15m 高排气筒排放。

4.3.10 车间无组织排放废气

车间无组织排放废气主要产生源为离心分离工序，含有大量溶剂的物料以自然挥发的状态进入环境；其次为蒸馏冷凝过程中，有机废气以不凝气的形式进入环境；再次为物料在进出物料罐时，由于“呼吸”作用导致罐内的气压增加或减少，挥发出的物料随着气流排放；此外，使用过程中和使用完毕的废包装桶中的原料，通过桶口以无组织形式挥发进入环境。

针对上述四类车间无组织排放源，皇马公司采用密闭离心机减少离心工序的无组织排放，尾气收集进入车间集气系统；对不凝气产生源强进行减量控制，提高冷凝回收效率，排气进行水洗或活性炭吸附等预处理，减少废气污染物的外排量，尾气进入车间集气系统；对“呼吸”作用产生的无组织排放采用气压平衡管；加强管理措施，减少废包装桶的无组织排放。车间集气系统主要是针对放空气、尾气不凝气体等无组织排放废气进行集中治理，无组织排放废气经集气管道收集后，再经车间废气处理系统集中处理后由排气筒排放，可由无组织变为有组织排放，使污染物无组织排放量大大减少，车间工作环境得以改善。

皇马农化在采取以上防治措施的基础上，合理安排厂区布置，加强厂区绿化，进一步降低对外环境的影响，厂界浓度可达《恶臭污染物排放标准》（GB14554-1993）和《大气污染物综合排放标准》（GB16297—1996）厂界无组织排放监控浓度限值要求。

4.3.11 卫生防护距离

按照“工程分析”核算的有害气体无组织排放量，根据《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》（GB/T3840-1991）的有关规定，计算得自

查项目的卫生防护距离为 200m。目前防护距离范围内无居民居住，无其他环境保护目标。

4.4 固体废物治理措施、相关规定满足情况

4.4.1 固体废物产生源及污染类型

4.4.1.1 副产品

皇马农化草铵膦及联苯醇生产线废物回收系统回收的三甲苯、甲醇、盐酸、乙醇、液氨和氨水可全部回用于项目生产，不足量补充新鲜原料；副产物氯化镁、氯化钠、二氯丙醇、二甲胺溶液可出售给新沂市泰松化工有限公司回收综合利用。

4.4.1.2 危废固废

皇马农化产生的蒸馏残液（渣）、废水处理污泥、废油污、废活性炭、废机油等，收集后送连云港市赛科废料处置有限公司进行焚烧处理；氰化钠和其他溶剂等包装桶经收集后返回原料供应厂家循环使用，不外排。

4.4.1.3 一般固废

生活垃圾由园区环卫部门统一收集后送灌南县垃圾厂进行卫生填埋。

4.4.2 固体废物贮存设施情况

4.4.2.1 一般固废收集污染防治措施

厂区内设置有车间固废暂存点、一般工业固废暂存处、生活垃圾收集处等固体废物贮存场所及设施。

车间固废暂存点：车间固废暂存点贮存设施为塑料收集桶，收集一般工业固废，收集桶加盖。

一般固废暂存处：厂区设置 1 处一般固废暂存处，位于仓库旁，面积约为 30m²。暂存场采取防风、防雨等措施，符合《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599-2011）要求。

生活垃圾：厂区内不设生活垃圾暂存点，生活垃圾日产日清，由园区环卫部门负责清运处理。

4.4.2.2 危险固废收集污染防治措施

皇马农化危废为蒸馏残液（渣）、废水处理污泥、废油污、废活性炭、废机油等，可采取的包装方式为桶装和散装。采用防漏包装桶贮存固态、液态固废，包装容器材质满足强度要求，定期对所贮存的危险废物包装容器及贮存设施进行检查，对破损的包装容器及时更换，防止危废泄露散落。

4.4.2.3 危险固废临时堆放场所

皇马农化现有两处危废堆场，皇马农化 1#危废堆场位于冰机房北部，面积约 200m²，用于堆放废盐。2#危废位于仓库一西侧，面积约 300m²，用于堆放残渣等危废。危废收集后要及时安全处置，尽量减少在厂内的暂存时间，以减少暂存风险。

危废临时贮存场所的建设符合《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597-2001）的规定，采取的措施如下：

- ◆配备通讯设备、照明设施和消防设施；
- ◆有集排水和防渗设施，危废液的贮存仓间或贮存区设立收容池，一旦包装容器破坏，立刻采取收容措施，防止废液四处流散；
- ◆符合消防要求，废物的贮存容器必须有明显标志，具有耐腐蚀、耐压、密封和不与所贮存的废物发生反应等特性；
- ◆根据危废的种类和特性，进行分区储存，每个储存区域之间宜设置挡墙间隔，并设置防风、防雨、防雷、防扬尘装置；
- ◆基础防渗层为至少1m 厚黏土层(渗透系数 $\leq 10^{-7}$ cm/s)，或2mm 厚高密度聚乙烯，或至少2mm 厚的其他人工材料，渗透系数 $\leq 10^{-10}$ cm/s；
- ◆根据《环境保护图形标志—固体废物贮存（处置场）》

（GB15562.2-1995）规定，设置环保标志牌。

采取以上措施后，危险固废临时堆场符合环境保护要求，不会对周围土壤和地下水造成明显不利影响。

4.4.2.4 危险固废处置可行性

皇马农化危废委托连云港市赛科废料处置有限公司处置，已签订危险固废委托处置意向协议。

连云港市赛科废料处置有限公司成立于 2009 年，位于江苏省连云港市灌南县堆沟港镇，是江苏地区有焚烧资质处理工业固体废弃物的单位之一。其经营范围主要为：焚烧处置农药废物（HW02）、废药物、药品（HW03）、农药废物（HW04）、木材防腐剂废物（HW05）、有机溶剂废物（HW06）、废矿物油（HW08）、油/水、烃/水混合物或乳化液（HW09）、精（蒸）馏残渣（HW11）、染料涂料废物（HW12）、有机树脂类废物（HW13）、表面处理废物（HW17）、含金属羰基化合物废物（HW19）、无机氰化物废物（HW33）、废碱（HW35）、有机磷化物废物（HW37）、有机氰化物废物（HW38）、含酚废物（HW39）、含醚废物（HW40）、废卤化有机溶剂（HW41）、废有机溶剂（HW42）、含有机卤化物废物（HW45）、其他废物（HW49，不含 900-038-49、900-044-49、900-045-49）合计 18000t/a。

根据协议约定及调查情况，连云港市赛科废料处置有限公司有能力对皇马农化产生的危险固废进行安全、无害化处置。

4.4.2.5 危险固废运输污染防治措施

皇马农化危废去向为位于同一园区的连云港市赛科废料处置有限公司，陆路汽车运输。皇马农化不承担运输任务，由固废处置中心负责运输。

公司委派专职人员管理，作好危险废物情况的记录，记录上注明危险废物的名称、来源、数量、特性和包装容器的类别、入库日期、存放库位、废物出库日期及接收单位名称。危险废物转移时，按有关规定签订危险废物转移单，并需得到有关环境行政主管部门的批准。

4.5 噪声治理措施及运行情况

皇马农化运营期产生噪声的设备主要是机械设备，噪声源强一般为 80dB(A)，采取的降噪措施如下：

- ◆ 优先选用低噪声设备，如低噪声的风机、泵机等。
- ◆ 废气处理系统采取相应的吸声措施；风机等气动性设备采用单独基础，在其基础上采取相应的减振措施；并安装相应的消声装置。

◆污水收集池区域，将水泵等设备尽可能置于室内，泵机可采用内涂吸声材料，外覆隔声材料方式处理，并视条件进行减振和隔声处理。

◆加强设备维护，确保设备处于良好的运转状态，杜绝因设备不正常运转时产生的高噪声现象。

防治措施运行情况：皇马农化运营期生产设备均处于良好的运转状态，杜绝因设备不正常运转时产生的高噪声现象。厂界噪声基本达标，能满足环境保护的要求。

4.6 排污口规范化设置

皇马农化根据苏环控〔1997〕122 号《关于印发〈江苏省排污口设置及规范化整治管理办法〉的通知》，污（废）水排放口、噪声污染源和固体废物贮存（处置）场所均规范化设置。

◆废水排放口

根据苏环控〔1997〕122 号精神，公司已设置一个污水接管口和一个雨水排放口。

初期雨水收集进污水系统，后期雨水排入园区雨水管网。

在污水排放口处设置监控池，经管线输送至园区污水处理厂，并安装流量计和 COD 在线监测系统实时监控污水排水情况；在雨水排放口处安装流量计，并在两排口附近醒目处设置环境保护图形标志牌。

◆废气排气筒

自查项目共设 6 只废气排气筒，具体位置及编号见表 4.1。

排气筒已按要求设置便于采样、监测的采样口和采样监测平台，废气净化设施的进出口均设置采样口。在排气筒附近地面醒目处设置环境保护图形标志牌。

◆固定噪声源

已在固定噪声源（如泵类、引风机等）对厂界噪声影响最大处，设置环境保护图形标志牌。

◆固体废物贮存场所

厂内一般固体废物临时贮存场和危废暂存库均符合“五防”要求，并在醒目处设置标志牌。固废环境保护图形标志牌按照《环境保护图形标志》（GB15562.1-1995，GB15562.2-1995）规定制作。

4.7 污染防治措施评估结论及改进措施

皇马农化环保设施齐备，只要确保各项措施均落实到位且正常运行，则生产过程中产生的污染物在采取有效的“三废”治理措施后，可实现达标排放。企业需采取以下改进措施：

①加强污染治理设施的运行管理工作，特别是厂区污水站、蒸发析盐、破氰系统的正常运行，及时更换各废气处理设施的吸收液、活性炭，确保污染物长期稳定达标排放。

②不断改进生产工艺，提高转化率及清洁生产水平，减少固体废弃物的产生，严格按照环评批复要求转移并安全处置各类危险废物。

③督促负责废水 COD 在线维护的第三方公司，加强 COD 在线监测仪的日常维护与运行。

④在生产过程中杜绝跑冒滴漏，切实加强无组织废气的收集，减少无组织废气的排放。

5 污染物稳定达标排放情况

5.1 环境影响识别和评估因子筛选

5.1.1 环境影响识别

本项目已于 2015 年 1 月 1 日前建成投入生产，只考虑运营期对周围环境产生影响。根据《环境影响评价技术导则 农药建设项目》(HJ 582-2010)，皇马农化环境影响识别见表 5.1.1。

表 5.1.1 皇马农化环境影响识别

影响因素		自然环境					生态环境	社会环境			
		环境空气	地表水环境	地下水环境	土壤环境	声环境	主要生态保护区域	居民区	特定保护区	人群健康	环境规划
运行期	废水排放		—				—		—	—	—
	废气排放	—					—	—	—	—	—
	噪声排放					—			—	—	—
	固体废物			—							—
	事故风险	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
服务期满后	废水排放										
	废气排放	—									
	固体废物										
	事故风险	—	—	—	—						

注：+表示有利影响；-表示不利影响；“空白”为无显著影响。

5.1.2 评估因子

皇马农化现有项目评价因子见表 5.1.2。

表 5.1.2 评价因子一览表

环境	现状评价因子	影响评价因子	总量控制因子
大气	SO ₂ 、NO ₂ 、PM ₁₀ 、HCl、氨、甲醇、甲苯、臭气浓度	HCl、HCN、甲苯、三甲苯、氨、四氢呋喃、甲醇、粉尘	VOCs、HCl、氯甲烷、三甲苯、四氢呋喃、甲烷、氢气、甲醇、乙醇、氨、HCN、二氯丙醇、粉尘、二甲胺、甲苯、3-氯-2-甲基联苯
地表水	pH、COD、BOD ₅ 、高锰酸盐指数、NH ₃ -N、TP、石油类、氰化物、二甲苯	—	COD、SS、NH ₃ -N、总氮、TP、甲苯、三甲苯、石油类、总氰化物
地下水	pH、总硬度、高锰酸盐指数、氨氮、二甲苯、丙烯醛、氯化物、氰化物	—	—
土壤	pH、Pb、Cu、Hg、Cd、Cr、氰化物	—	—
声	连续等效 A 声级		
固体废物	工业固废、生活垃圾		固废外排量
环境风险	环氧乙烷、氨、丙烯醛、甲醇		

5.2 环境质量和污染物排放标准

5.2.1 环境质量标准

5.2.1.1 空气环境质量标准

SO₂、NO₂、PM₁₀执行《环境空气质量标准》(GB3095-2012) 二级标准；甲醇、氯化氢、二甲苯、氨执行《工业企业设计卫生标准》(TJ36-79) 表1 中“居住区大气中有害物质的最高容许浓度”。我国目前尚未制定四氢呋喃、甲苯、二甲胺、一氯甲烷的质量标准，本次评价四氢呋喃、甲苯、二甲胺参照执行前苏联居民区大气中有害物质的最大允许浓度，一氯甲烷参照执行美国国家环保局工业实验室环境水平目标值 (AMEG)。皇马农化大气环境质量主要指标见表5.2.1.1。

表 5.2.1.1 环境空气质量标准主要指标值

污染物	取值时间	浓度限值 μg/Nm ³	标准来源
SO ₂	年平均	60	《环境空气质量标准》 (GB3095-2012) 中二级
	24 小时平均	150	
	1 小时平均	500	
NO ₂	年平均	40	
	24 小时平均	80	
	1 小时平均	200	
TSP	年平均	200	
	24 小时平均	300	
PM ₁₀	年平均	0.07	
	日平均	0.15	
HCl	一次	0.05	参照《工业企业设计卫生标准》 TJ36-79 表 1 中 “居住区大气中有害物质的 最高容许浓度”
	日平均	0.015	
甲醇	一次	3.00	
	日平均	1.00	
二甲苯	一次	0.30	参照前苏联标准
氨	一次	0.20	
四氢呋喃	一次/日平均	0.2	
甲苯	一次/日平均	0.6	
二甲胺	一次/日平均	0.005	
DMF	一次/日平均	0.03	参照美国相关标准
一氯甲烷	一次	0.5	
臭气浓度	/	20 无量纲	参照《恶臭污染物排放标准》 (GB14554-1993) 厂界标准

5.2.1.2 地表水环境质量标准

根据《江苏省地表水（环境）功能规划》，灌河评价河段水质执行《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）表 1 III类标准；沂南小河执行III类标准；园区内部其他河流近期执行IV类标准，远期达到III类标准。丙烯醛和甲苯执行《地表水环境质量标准》（GB3838-2002）表 2 和表 3 中标准。地表水环境质量主要指标见表 5.2.1.2。

表 5.2.1.2 地表水环境质量标准主要指标值（mg/L，pH 除外）

序号	项目名称	标准值（mg/L）		执行标准
		Ⅲ类标准	Ⅳ类标准	
1	pH	6~9（无量纲）		地表水环境质量 （GB3838-2002） 表 1 中相应标准
2	高锰酸盐指数	≤6	≤10	
3	COD	≤20	≤30	
4	TN	≤1.0	≤1.5	
5	NH ₃ -N	≤1.0	≤1.5	
6	TP	≤0.2	≤0.3	
7	氰化物	≤0.2	≤0.2	
8	石油类	≤0.05	≤0.5	
9	氯化物	≤250		地表水环境质量 （GB3838-2002） 表 2 和表 3 中相应标准
10	丙烯醛	≤0.1		
11	甲苯	≤0.7		

5.2.1.3 地下水质量标准

皇马农化所在区域地下水按《地下水质量标准》（GB/T14848-93）进行分类评价。地下水环境质量具体指标见表 5.2.1.3。

表 5.2.1.3 部分地下水质量分类指标值

序号	项目名称	I 类	II 类	III类	IV类	V 类
1	pH（无量纲）	6.5~8.5			5.5~6.5，8.5~9	<5.5，>9
2	高锰酸盐指数，mg/L	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤10	>10
3	总硬度，mg/L	≤150	≤300	≤450	≤550	>550
4	氨 氮，mg/L	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
5	亚硝酸盐，mg/L	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1
6	硝酸盐氮，mg/L	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30
7	氰化物，mg/L	≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤1.0	>1.0

5.2.1.4 土壤环境质量标准

皇马农化所在地土壤质量执行《土壤环境质量标准》（GB15618-1995）二级标准，总氰化物指标执行《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》（HJ/T350-2007）限值。土壤环境具体指标值见表 5.2.1.4。

表 5.2.1.4 土壤环境质量标准主要指标值

序号	级别		二 级, mg/kg			标准来源
	pH 值		<6.5	6.5~7.5	>7.5	
	项目					
1	Pb, ≤		250	300	350	《土壤环境质量标准》 (GB15618-1995) 二级标准
2	Cu, ≤	农田等	50	100	100	
		果园	150	200	200	
3	As, ≤	水田	30	25	20	
		旱地	40	30	25	
4	Cr, ≤	水田	250	300	350	
		旱地	150	200	250	
5	Cd, ≤		0.30	0.30	0.60	
6	Hg, ≤		0.30	0.50	1.0	
7	Zn, ≤		200	250	300	
8	Ni, ≤		40	50	60	
土壤环境质量评价标准限值				A 级	B 级	标准来源
9	总氰化物, mg/kg			0.9	8	《展览会用地土壤环境质量评价标准（暂行）》 (HJ/T350-2007)
10	甲苯			26	520	
11	二甲苯			5	160	

5.2.1.5 声环境质量标准

皇马农化所在区域声环境执行《声环境质量标准》(GB3096-2008) 中 3 类标准, 即昼间≤65 dB(A), 夜间≤55 dB(A)。

5.2.2 污染物排放标准

5.2.2.1 大气污染物排放标准

皇马农化自查项目废气污染物颗粒物、氯化氢、氰化氢、甲苯、三甲苯(参照执行二甲苯)、非甲烷总烃、甲醇及厂界无组织废气浓度执行《大气污染物综合排放标准》(GB16297-1996) 表 2 中二级标准; 四氢呋喃、氯甲烷排放浓度参照执行《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571-2015) 表 4 大气污染物排放限值和表 6 废气中有机特征污染物及排放限值; 联苯醇生产线污染物 3-氯-2-甲基联苯为高沸点未凝气, 排放标准参照《石油化学工业污染物排放标准》(GB31571—2015) 颗粒物的标准执行; 氨执行《恶臭污染物排放标准》(GB14554-93) 中标准; 乙醇参照执行美国国家环保局工业实验室推算的排放水平目标值 (DMEG); 二氯丙醇、二甲胺根据《环境影响评价技术导则 农药建设项目》(HJ 582-2010) 推荐的多介质环境目

标值估算方法，化学物质在环境介质中容许排放的最大浓度 $DMEG_{AH}$ 估算公式计算得出。

因园区尚未实现集中供热，厂内自建临时锅炉烟尘、 SO_2 、 NO_x 执行《锅炉大气污染物排放标准》（GB13271-2014）锅炉标准。

大气污染物排放标准详见表 5.2.2.1。

表 5.2.2.1 皇马农化大气污染物排放标准

污 染 源	污 染 物	排放标准				无组织 监控浓度 (mg/m^3)
		标准号	浓度 (mg/m^3)	排气筒 高度 (m)	速率 (kg/h)	
草 铵 膦	甲醇	GB16297-1996	190	15	5.1	12
				25	18.8	
	HCl	GB16297-1996	100	25	0.92	0.20
	二甲苯	GB16297-1996	70	25	3.8	1.2
	颗粒物	GB16297-1996	120	15	3.5	1.0
	氰化氢	GB16297-1996	1.9	25	0.15	0.024
	氨	GB14554—93	/	25	14	1.5
	四氢呋喃	GB31571-2015	100	/	/	/
	一氯甲烷	GB31571-2015	20	/	/	/
联 苯 醇	乙醇	DMEG	1900	25	110	/
	二氯丙醇	$DMEG_{AH}$	4.05	25	0.22	/
	*3-氯-2-甲基联苯	GB31571-2015	20	/	/	1.0
	四氢呋喃	GB31571-2015	100	/	/	/
	甲苯	GB16297-1996	40	25	11.6	2.4
锅 炉	二甲胺	$DMEG_{AH}$	31.4	25	0.11	/
	烟尘	GB13271-2014	80	/	/	/
	SO_2	GB13271-2014	400	/	/	/
	NO_x	GB13271-2014	400	/	/	/

注：①二氯丙醇、二甲胺及 DMF 指标允许排放浓度按 $DMEG_{AH}=45LD_{50}/1000$ 进行计算。式中 D—最高允许排放浓度， mg/m^3 ； LD_{50} （二氯丙醇）=90mg/kg； LD_{50} （二甲胺）=698mg/kg； LD_{50} (DMF)=4000mg/kg。

② 大气污染物允许排放速率根据 GB/T3840-1991《制定地方大气污染物排放标准的技术方法》中制定方法计算得出，单一排气筒（指以其高度为半径的范围内无排放同种大气污染物之其他排气筒者）允许排放率按下式确定： $Q=CmRKe$

式中：Q—排气筒允许排放率，kg/h；Cm—环境质量标准浓度限值， mg/m^3 ；

R—排放系数（皇马农化地区序号 5，环境功能为二类区，排气筒高为 15m，R=6）；

Ke—地区性经济技术系数，取值为 0.5~1.5，本次计算取最小值 0.5。

5.2.2.2 水污染物排放标准

皇马农化废水经厂内污水站先期处理达到接管标准后，通过园区污水管网排入污水处理厂集中处理，故出厂废水执行化工园区污水处理厂接管标准。园区污水处理厂出水执行《化学工业主要水污染物排放标准》

（DB32/939-2006）一级标准和《污水综合排放标准》（DB8978-1996）一级标准；总氮尾水排放参照执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》

（GB18918-2002）一级 A 标准。

皇马农化废水污染物排放标准指标见表 5.2.2.2。

表 5.2.2.2 皇马农化污水排放标准主要指标值

序号	项目	单位	污水厂接管标准	污水厂排放标准
1	pH	无量纲	5~8	6~9
2	COD	mg/L	<1000	≤80
3	SS	mg/L	<600	≤70
4	NH ₃ -N	mg/L	<40	≤15
5	TN	mg/L	<70	≤15
6	TP	mg/L	<1.0	≤0.5
7	总氰化物	mg/L	<1.0	≤0.5
8	石油类	mg/L	<20	≤5
9	甲苯	mg/L	<1.0	≤0.1
10	三甲苯（参照二甲苯）	mg/L	<1.0	≤0.4
11	全盐量	mg/L	<8000	/

5.2.2.3 厂界噪声标准

皇马农化运营期厂界噪声执行《工业企业厂界环境噪声排放标准》

（GB12348 -2008）中的 3 类标准，即昼间 65dB(A)，夜间 55dB(A)。

5.2.2.4 固体废弃物标准

一般工业固体废物临时堆场满足《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599-2001）中要求；

危险废物临时堆场满足《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597-2001）中要求。

5.2.2.5 环境风险评价标准

物质危险性标准执行《建设项目环境风险评价技术导则》

(HJ/T169-2004) 中附录 A 表 1 中标准, 具体见表 5.2.2.5-1。事故状态下污染物的环境风险评价标准短时间接触容许浓度执行 GBZ2.1-2007《工作场所有害因素职业接触限值 化学有害因素》表 1 中“工作场所空气中有毒物质容许浓度值”。

皇马农化主要原料工作场所最高容许浓度见表 5.2.2.5-2。

表 5.2.2.5-1 物质危险性标准

类别		LD ₅₀ (大鼠经口) mg/kg	LD ₅₀ (大鼠经皮) mg/kg	LC ₅₀ (小鼠吸入, 4h) mg/m ³
有毒物质	1	LD ₅₀ <5	<1	<0.01
	2	5<LD ₅₀ <25	10<LD ₅₀ <50	0.1<LD ₅₀ <0.5
	3	25<LD ₅₀ <200	50<LD ₅₀ <400	0.5<LD ₅₀ <2
易燃物质	1	可燃气体—在常压下以气态存在并与空气混合形成可燃混合物; 其沸点 (常压下) 是 20℃或 20℃以下的物质。		
	2	易燃液体—闪点低于 21℃, 沸点高于 20℃的物质。		
	3	可燃液体—闪点低于 55℃, 压力下保持液态, 在实际操作条件下 (如高温高压) 可以引起重大事故的物质。		
爆炸性物质		在火焰影响下可以爆炸, 或者对冲击、摩擦比硝基苯更为敏感的物质。		

表 5.2.2.5-2 工作场所化学有害因素职业接触限值 (mg/m³)

序号	化学品名称	最高容许浓度 MAC	短时间接触容许浓度 PC-STEL	备注
1	三氯化磷		2	
2	环氧乙烷		5	
3	四氢呋喃	—	450	
4	氨		30	
5	甲苯	-	100	皮
6	氯甲烷		120	
7	甲醇		50	皮
8	氰化物	1		皮
9	HCl 及盐酸	7.5		
10	丙烯醛	0.3		
11	二甲胺	—	10	
12	DMF(二甲基甲酰胺)	—	—	皮
13	氢氧化钠	2	-	-

5.3 项目污染源监测及达标分析

5.3.1 废水

根据省环保厅《关于加强全省化工园区环境监测监控预警工作的通知》（苏环办〔2013〕139号）要求，皇马农化于2013年安装COD在线监测仪（主要污染物和特征污染物自动监测设施），并通过验收后与园区环保分局联网。

2015年皇马农化被列入新增国控危险废物重点污染源企业，根据《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法（试行）》及江苏省环保厅《江苏省污染源自动监控管理暂行办法》要求，皇马农化于2015年8月委托南京长距环保科技有限公司在污水排放口处重新安装了水质氨氮、COD自动监控系统，9月与园区监控中心联网，12月通过灌南县环保局验收。

2016年2月，灌南县环保局在例行检查中发现皇马农化COD在线监测仪发生故障不能正常运行，下达行政处罚事先（听证）告知书（灌环罚告字【2016】6号），并于2016年3月正式下达处罚决定书。2016年5月皇马农化完成自动监测设备的维修，目前COD在线监测仪处于正常有效运行状态。根据在线监测仪数据，皇马农化废水可以做到稳定达标排放，接入园区污水处理厂集中处理。

5.3.2 废气

根据现有项目环评批复等文件，皇马农化无需安装废气在线监测系统。根据委托监测报告，自查项目现有生产线的废气污染物均达标排放。

5.3.3 噪声

根据环评现状监测报告（（2015）环监（综）字第（85）号）及自查报告委托监测报告，皇马农化运营期厂界噪声能达到《工业企业厂界噪声标准》（GB12348-2008）表1中3类标准，即昼间 $\leq 65\text{dB(A)}$ ，夜间 $\leq 55\text{dB(A)}$ 。

5.3.4 固废产生及处置情况

皇马农化运营期生活垃圾和工业固体废物分类收集，分类盛放。一般工业固体废弃物临时堆放场所已按照《一般工业固体废物贮存、处置场污

染控制标准》及其修改单以及其他相关要求做好防雨、防风、防腐、防渗漏措施，避免了产生渗透、雨水淋溶以及大风吹扬等二次污染。

皇马农化现有危险固废临时堆放场所的建设符合《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597-2001）的规定，不会对周围土壤和地下水造成明显不利影响。皇马农化危废为蒸馏残液（渣）、废水处理污泥、废油污、废活性炭、废机油等，采用防漏包装桶贮存固态、液态固废，包装容器材质满足强度要求，定期对所贮存的危险废物包装容器及贮存设施进行检查，对破损的包装容器及时更换，防止危废泄露散落。

皇马农化各类固废均合理处置，处置率 100%，全厂固废实现“零”排放，对环境不会产生二次污染，固废环境保护措施可行，可避免固体废弃物对环境造成的影响。

5.4 有资质第三方检测机构监测报告

5.4.1 2013 年委托监测

2013 年，皇马农化委托灌南县环境监测站对现有生产线进行监测，报告编号：（2013）环监（综）字第（42）号。废气污染物达标排放情况见表 5.4.1-1，废水污染物达标情况见表 5.4.1-2，厂界噪声达标情况见表 5.4.1-3。

5.4.1-1 皇马农化废气污染物达标排放情况

产生废气设施或工序	监测日期	污染物	排放浓度, mg/m ³		排放速率, kg/h		是否达标
			监测值	标准值	监测值	标准值	
功夫菊酯包装工段排气筒	2013.11.27	粉尘	16.2	120	0.051	3.5	达标
			17.9	120	0.053	3.5	达标
			15.5	120	0.048	3.5	达标
联苯菊酯包装工段排气筒	2013.11.27	粉尘	19.3	120	0.1	3.5	达标
			17.4	120	0.1	3.5	达标
			15.6	120	0.1	3.5	达标
车间废气处理设施排口	2013.11.27	SO ₂	40	960	0.12	2.6	达标
			40	960	0.12	2.6	达标
			35	960	0.10	2.6	达标
	2013.11.27	HCl	27.6	100	0.0826	0.26	达标
			28.8	100	0.0843	0.26	达标
			27.6	100	0.082	0.26	达标
厂界无组织监控点 1#	2013.11.27	HCl	ND	0.20	/	/	达标
厂界无组织监控点 2#	2013.11.27	HCl	ND	0.20	/	/	达标
厂界无组织监控点 3#	2013.11.27	HCl	ND	0.20	/	/	达标
厂界无组织监控点 4#	2013.11.27	HCl	ND	0.20	/	/	达标

监测结果表明，皇马废气污染物排放《大气污染物综合排放标准》（GB16297—1996）表 2 中二级标准要求。

5.4.1-2 皇马农化废水污染物达标排放情况

污染源	监测日期	污染物	浓度（mg/L）		是否达标
			监测值	接管标准值	
污水站进口	2013.11.27	pH	5.09~5.41	6-9	/
		COD	1088~1113	/	/
		SS	260~296		
		氨氮	78.4~89.2	/	/
		总氮	87.4~92.5	/	/
		总磷	0.96~1.07	/	/
		石油类	12.6~13.8	/	/
		全盐量	3699~4562	/	/
污水站排口	2013.11.27	pH	7.59~7.72	5~8	达标
		COD	595~618	1000	达标
		SS	62~85	600	达标
		氨氮	10.3~12.8	40	达标
		总氮	12.5~14.2	/	达标
		总磷	0.09~0.16	1.0	达标
		石油类	6.59~7.22	20	达标
		全盐量	1037~1134	/	达标

监测结果表明，皇马农化污水处理站运行情况良好，排水浓度达到园区污水厂接管标准要求。

表 5.4.1-3 皇马农化厂界噪声达标排放情况

监测点	监测日期	昼间噪声（dB(A)）		夜间噪声（dB(A)）		是否达标
		监测值	标准值	监测值	标准值	
厂界北 1	2013.11.27	56.6	65	48.5	55	昼夜达标
厂界北 2		56.1	65	47.3	55	昼夜达标
厂界东 1		58.1	65	50.8	55	昼夜达标
厂界东 2		55.5	65	50.9	55	昼夜达标
厂界南 1		57.0	65	48.4	55	昼夜达标
厂界南 2		55.2	65	50.3	55	昼夜达标
厂界西 1		57.1	65	49.9	55	昼夜达标
厂界西 2		59.8	65	50.1	55	昼夜达标

监测结果表明，皇马农化厂界噪声达到《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008) 3 类区标准要求。

5.4.2 2016 年自查项目委托监测

2016 年 9 月，皇马农化委托江苏国测检测技术有限公司对自查项目进行监测，监测时间为：2016.9.24~9.26，委托监测报告编号为

CTST/C2016092311W、CTST/C2016092115W、CTST/C2016092311G、和 CTST/C2016092311N。废气污染物达标排放情况见表 5.4.2-1，废水污染物达标排放情况见表 5.4.2-2，厂界噪声达标排放情况见表 5.4.2-3。

表 5.4.2-1 皇马农化废气污染物达标排放情况

产生废气设施或工序	监测日期	污染物	排放浓度, mg/m ³		排放速率, kg/h		是否达标
			监测值	标准值	监测值	标准值	
五车间 (功夫菊酯) 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	SO ₂	35~40	550	0.289~0.371	9.6	达标
		HCl	26.6~29.6	100	0.240~0.270	0.92	达标
		环己烷	10.2~13.4	120	0.095~0.109	35	达标
		异丙醇	0.059	227	0.00048~0.00055	13.2	达标
仓库一 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	粉尘	15.6~19.5	120	0.12~0.15	3.5	达标
二车间 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	四氢呋喃	0.57~0.89	100	0.0032~0.0051	/	达标
		甲苯	0.86~1.25	40	0.0047~0.00716	11.6	达标
		颗粒物	6.12~6.55	20	0.0326~0.036	/	达标
三车间 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	甲醇	13.2~16.5	190	0.0848~0.109	18.8	达标
		乙醇	1.33~14.8	1900	0.008~0.0977	110	达标
		HCl	0.399~27.3	100	0.0026~0.017	0.92	达标
		HCN	0.10~0.13	1.9	0.00063~0.00087	0.15	达标
		氨	0.34~0.94	/	0.0022~0.0059	14	达标
七车间 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	甲醇	0.92~48.2	190	0.0066~0.418	18.8	达标
		乙醇	1.02~35.1	1900	0.0075~0.305	110	达标
		氨	3.1~6.8	/	0.022~0.056	14	达标
十车间 排气筒	2016.9.24~ 2016.9.25	氯甲烷	0.0032~0.0078	20	0.0000189~0.000048	/	达标
		三甲苯	0.0042~0.0061	70	0.0000255~0.0000357	3.8	达标
		四氢呋喃	0.0013~0.0038	100	0.0000076~0.000022	/	达标
		甲醇	0.074~0.556	190	0.000436~0.00325	5.1	达标
		HCl	1.43~3.07	100	0.00836~0.0185	0.92	达标
草铵膦烘房	2016.9.24~ 2016.9.25	甲醇	0.477~0.897	190	0.0041~0.0075	5.1	达标
		粉尘	0.521~0.658	120	0.0038~0.0049	3.5	达标
锅炉	2016.9.24~ 2016.9.25	烟尘	53.7~56.8	80	1.7~1.36	/	达标
		SO ₂	177~191	400	4.23~6.0	/	达标
		NO _x	92~96	400	2.24~3.0	/	达标
厂界无组织 监控点 1#	2016.9.24~ 2016.9.25	臭气浓度	<10	20	/	/	达标
		氨	0.01	1.5	/	/	达标
厂界无组织 监控点 2#	2016.9.24~ 2016.9.25	臭气浓度	15~18	20	/	/	达标
		氨	0.02~0.03	1.5	/	/	达标
厂界无组织 监控点 3#	2016.9.24~ 2016.9.25	臭气浓度	15~18	20	/	/	达标
		氨	0.02~0.06	1.5	/	/	达标
厂界无组织 监控点 4#	2016.9.24~ 2016.9.25	臭气浓度	15~18	20	/	/	达标
		氨	0.02~0.03	1.5	/	/	达标

监测结果表明，皇马工艺废气污染物排放达到《大气污染物综合排放标准》（GB16297—1996）表 2 中二级标准等要求。

5.4.2-2 皇马农化废水污染物达标排放情况

污染源		监测日期	污染物	浓度（mg/L）		是否达标
				监测值	接管标准值	
车间	破氰前	2016.9.24~ 2016.9.25	氰化物	1030~1080	/	/
			COD	4570~5030	/	/
	破氰后	2016.9.24~ 2016.9.25	氰化物	28.8~31.5	/	/
			COD	2330~2540	/	/
污水站进口		2016.9.21~ 2016.9.22	pH	6.15~6.22	/	/
			COD	3800~4320	/	/
			SS	164~185	/	/
			氨氮	30.9~36.4	/	/
			总氮	39.3~45.5	/	/
			总磷	29.1~30.5	/	/
			石油类	12.1~14.1	/	/
			甲苯	ND~1.73	/	/
			总氰化物	2.13~2.78	/	/
污水站排口		2016.9.21~ 2016.9.22	pH	7.40~7.57	5~8	达标
			COD	569~786	1000	达标
			SS	86~110	600	达标
			氨氮	8.34~10.6	40	达标
			总氮	16.5~18.9	/	达标
			总磷	0.90~0.96	1.0	达标
			石油类	6.49~7.15	20	达标
			甲苯	0.15~0.35	0.5	达标
			总氰化物	0.010~0.019	/	达标
			有机磷类	ND	/	达标
雨水排口		2016.9.21~ 2016.9.22	pH	6.7~7.4	/	达标
			COD	19~34	40	达标
			SS	22~38	40	达标

由上表可见，皇马农化污水处理站排水达到园区污水厂接管标准要求。

表 5.4.2-3 皇马农化厂界噪声达标排放情况

监测点	监测日期	昼间噪声 (dB(A))		夜间噪声 (dB(A))		是否达标
		监测值	标准值	监测值	标准值	
厂界东 1	2016.9.24	58.8	65	47.6	55	昼夜达标
厂界东 2		58.5	65	47.4	55	昼夜达标
厂界南 1		56.2	65	48.6	55	昼夜达标
厂界南 2		59.3	65	49.6	55	昼夜达标
厂界西 1		60.8	65	52.2	55	昼夜达标
厂界西 2		59.8	65	49.4	55	昼夜达标
厂界北 1		57.5	65	48.2	55	昼夜达标
厂界北 2		56.4	65	48.0	55	昼夜达标
厂界东 1	2016.9.25	59.3	65	46.8	55	昼夜达标
厂界东 2		58.8	65	47.0	55	昼夜达标
厂界南 1		57.0	65	48.0	55	昼夜达标
厂界南 2		59.9	65	49.1	55	昼夜达标
厂界西 1		61.1	65	51.5	55	昼夜达标
厂界西 2		59.7	65	49.9	55	昼夜达标

厂界北 1		57.9	65	48.4	55	昼夜达标
厂界北 2		56.6	65	48.5	55	夜间达标

监测结果表明，皇马农化厂界噪声达到《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008) 3 类区标准要求。

6 污染物总量控制分析

6.1 排污总量控制对象

根据连云港市对主要污染物排放总量的控制计划，结合皇马农化工程污染源特征，确定本公司总量控制项目为：

(1) 废水污染物

总量控制因子：COD、NH₃-N；

总量考核因子：SS、甲苯、三甲苯、氨氮、总氮、总磷、总氰化物、石油类。

(2) 废气污染物

总量考核因子：HCl、三氯化磷、氯甲烷、三甲苯、四氢呋喃、甲烷、氢气、甲醇、乙醇、氨、HCN、二氯丙醇、粉尘、二甲胺、甲苯、3-氯-2-甲基联苯、VOCs。

(3) 工业固体废弃物：固废排放量。

6.2 排污总量控制分析

6.2.1 已批复项目总量

根据《关于对江苏皇马农化连云港有限公司 500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯项目环境影响报告书的批复》（连环发〔2010〕407 号）和《关于对江苏皇马农化连云港有限公司 1000t/a 草铵膦农药原药项目环评修编报告的批复》（连环表复〔2015〕16 号），皇马农化现有 500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯、1000t/a 草铵膦项目及全厂污染物排放总量指标见表 6.2.1。

表 6.2.1 皇马农化全厂已批复污染物排放总量指标表

种类	污染物名称		连环发【2010】407 号	连环表复〔2015〕16 号	全厂
			500t/a 联苯菊酯、1000t/a2-顺式 氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯	1000t/a 草铵膦	
废水	接管 考核 量	废水量，m³/a	24434	77552.3	101986.3
		COD	24.43	77.55	101.98
		SS	8.56	46.53	55.09
		NH ₃ -N	0.05	3.1	3.15
		总氮	0.47	3.1	3.57
		TP	0.005	0.078	0.083
		甲苯	0.012		0.012
		二甲苯		0.078	0.078
		总氰化物	0.024	0.078	0.102
		石油类	0.489	1.551	2.04
		有机磷农药		0.023	0.023
废气	有 组 织	HCl	0.35	0.03	0.38
		氨		0.14	0.14
		甲醇	0.92	0.39	1.31
		乙醇		0.14	0.14
		四氢呋喃		0.07	0.07
		二甲苯		0.17	0.17
		氯乙醇		0.01	0.01
		粉尘	1.4	0.02	1.42
		氯甲烷		0.01	0.01
		甲烷		3.9	3.9
		氢气		0.2	0.2
		三氯化磷		0.01	0.01
		乙二醇		0.06	0.06
		HCN		0.01	0.01
		二氧化硫	1.83		1.83
		甲苯	0.62		0.62
		环己烷	1.44		1.44
		DMF	0.14		0.14
		异丙醇	0.86		0.86
		二异丙胺	0.02		0.02
		叔丁醇	2.6		2.6
固废			0	0	0

6.2.2 自查项目总量

自查项目生产线污染物排放量见表 6.2.2。

表 6.2.2 皇马农化自查项目生产线污染物排放量统计表 (t/a)

种类	污染物名称	产生量	削减量	排放量
废水	接管考核量	废水量, m ³ /a	143983	183
		COD	427.41	283.61
		SS	41.92	1.66
		甲苯	20.58	20.44
		三甲苯	0.67	0.53
		氨氮	1.52	0.08
		总氮	1.9	0.03
		总磷	1.39	1.25
		总氰化物	0.52	0.38
		石油类	29.76	26.88
废气	草铵膦	HCl	0.6	0.54
		氨	1.6	1.28
		甲醇	7	6.4
		乙醇	2.8	2.52
		四氢呋喃	13.8	13.66
		三甲苯	33.6	33.26
		粉尘	0.4	0.36
		氯甲烷	0.6	0.58
		甲烷	7.8	0
		氢气	0.4	0
		三氯化磷	0.2	0.18
		二氯丙醇	1	0.94
		HCN	0.2	0.18
	邻甲基联苯甲醇	四氢呋喃	63.6	27.24
		甲苯	29.8	28.91
		3-氯-2-甲基联苯	6	5.4
		二甲胺	2	1.9
固废	一般固废		11348.2	11348.2
	危险废物		549.4	549.4

6.2.3 全厂总量

全厂污染物排放总量指标见表 6.2.3。

表 6.2.3 皇马农化全厂厂污染物总量指标申请表（单位 t/a）

种类	污染物名称		连环表复 〔2015〕16 号 全厂总量指标	自查项目 总量指标	全厂合计 总量指标
废水	接管 考核量	废水量，m³/a	101986.3	143800	245786.3
		COD	101.98	143.8	245.78
		SS	55.09	40.26	95.35
		NH ₃ -N	3.15	1.44	4.59
		总氮	3.57	1.87	5.44
		TP	0.083	0.14	0.223
		甲苯	0.012	0.14	0.152
		二甲苯	0.078		0.078
		总氰化物	0.102	0.14	0.242
		石油类	2.04	2.88	4.92
		有机磷农药	0.023		0.023
		三甲苯		0.14	0.14
废气	有 组 织	HCl	0.38	0.06	0.44
		氨	0.14	0.32	0.46
		甲醇	1.31	0.6	1.91
		乙醇	0.14	0.28	0.42
		四氢呋喃	0.07	6.5	6.57
		二甲苯	0.17		0.17
		三甲苯		0.34	0.34
		氯乙醇	0.01		0.01
		二氯丙醇		0.06	0.06
		粉尘	1.42	0.04	1.46
		氯甲烷	0.01	0.02	0.03
		甲烷	3.9	7.8	11.7
		氢气	0.2	0.4	0.6
		三氯化磷	0.01	0.02	0.03
		乙二醇	0.06		0.06
		HCN	0.01	0.02	0.03
		二氧化硫	1.83		1.83
		甲苯	0.62	0.89	1.51
		环己烷	1.44		1.44
		DMF	0.14		0.14
		异丙醇	0.86		0.86
		二异丙胺	0.02		0.02
		叔丁醇	2.6		2.6
		二甲胺		0.1	0.1
		3-氯-2-甲基联苯		0.6	0.6
		固废			0

6.3 总量控制平衡途径及完成分析

皇马农化废水接入园区污水处理厂集中处理，水污染物总量指标从污水处理厂总量指标中划拨。

根据江苏省环境保护厅《关于印发江苏省建设项目主要污染物排放总量区域平衡方案审核管理办法的通知》(苏环办〔2011〕71号)：“自该通知发布日 2011 年 3 月 17 日起，报批环评报告需新增化学需氧量、氨氮指标的排污单位必须按照省排污权有偿使用和交易试点的有关规定办理申购手续。”企业应按要求尽快到当地环保部门办理有偿使用指标 COD、NH₃-N 的申购手续。

按照《关于落实省大气污染防治行动计划实施方案严格环境影响评价准入的通知》(苏环办〔2014〕104号)、《关于加强建设项目烟粉尘、挥发性有机物准入审核的通知》(苏环办〔2014〕148号)的要求，TVOC 总量进行现役源 2 倍削减量替代或关闭类项目 1.5 倍削减量替代，在区域内平衡。本项目排放的大气污染物作为考核因子向灌南县环保局申请核定总量，在区域内平衡。

7 环境风险评估

7.1 概述

皇马农化产品为农药原药，存储的化学药品为易燃易爆和有毒有害物质，潜在危险性较大。皇马农化于 2014 年委托南京工业大学环监工程研究所编制应急预案，2014 年 10 月上报灌南县环保局备案。应急预案范围包括 500t/a 联苯菊酯、1000t/a 2-顺式氯氟菊酸、300t/a 高效氯氟氰菊酯、1000t/a 草铵膦原药生产线以及自查项目草铵膦生产线。

本次评价根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T169-2004)、《关于进一步加强环境影响评价管理防范环境风险的通知》(环发[2012]77 号)等相关要求确定环境风险评价重点和主要内容，通过识别项目存在的重大环境危险源，分析存在的潜在危险、有害因素，预测项目建设和运行期间可能发生的突发性事件或事故引起有毒有害和易燃易爆等物质泄漏所造成的人身安全与环境影响和损害程度，提出合理可行的防范、应急与减缓措施，使建设项目事故率、损失和环境影响达到可接受水平，并给合现有的风险评价结论对全厂项目环境风险做简单说明。

江苏皇马农化有限公司在投产以来未发生过环境污染事故。

7.2 风险识别

7.2.1 物质危险性识别

毒性物质危险等级的确定参照《职业性接触毒物危害程度分级》(GBZ230-2010)，见表 7.2.1-1。

表 7.2.1-1 职业性接触毒物危害程度分级和评分依据

分项指标		极度危害	高度危害	中度危害	轻度危害	轻微危害	权重系数
积分值		4	3	2	1	0	
急性吸入 LC ₅₀	气体 ^a (cm ³ /m ³)	<100	≥100 ~<500	≥500 ~<2500	≥2500 ~<20000	≥20000	5
	蒸汽(mg/m ³)	<500	≥500 ~<2000	≥2000 ~<10000	≥10000 ~<20000	≥20000	

分项指标	极度危害	高度危害	中度危害	轻度危害	轻微危害	权重系数
粉尘和烟雾(mg/m ³)	<50	≥50 ~<500	≥500 ~<1000	≥1000 ~<5000	≥5000	
急性经口 LD ₅₀ (mg/kg)	<5	≥5 ~<50	≥50 ~<300	≥300 ~<2000	≥2000	
急性经皮 LD ₅₀ (mg/kg)	<50	≥50 ~<200	≥200 ~<1000	≥1000 ~<2000	≥2000	1

危险度的计算参照《石油化工业安全评价实施办法》进行火灾爆炸危险度的确定，爆炸危险度定义为：

$$H = \frac{R-L}{L}$$

式中：R—燃烧（爆炸）上限；

L—燃烧（爆炸）下限；

H—燃烧（爆炸）危险度。

皇马农化涉及的化学品危险性分类见表 7.2.1-2。

表 7.2.1-2 项目化学品危险性分类

序号	名 称	常温状态	爆炸极限 %	危险度	LD ₅₀	LC ₅₀	毒性等级
					mg/kg	mg/m ³	
1	三氯化磷	液态	/	/	550	582.4	2 中度危害
2	亚磷酸三乙酯	液态	/	/	3200	/	0 轻微危害
3	氰化钠	固态	/	/	6.4	/	4 极度危害
4	丙烯醛	液态	2.8%~31.0%	10.1	46	300	4 极度危害
5	一氯甲烷	气态	7.0%~19%	1.7	/	5300	2 中度危害
6	氨	气态	15.7%~27.4%	0.7	350	1390	3 高度危害
7	甲醇	液态	3.0%~16%	4.3	5628	92776	0 轻度危害
8	乙醇	液态	3.3%~19.0%	4.8	7060	37620	0 轻度危害
9	四氢呋喃	液态	1.5%~12.4%	7.3	2816	61740	0 轻度危害
10	甲苯	液态	1.2%~7.0%	4.8	5000	20003	0 轻度危害
11	三甲苯	液态	/	/	/	18000	0 轻度危害
12	溴苯	液态	0.5%~2.8%	4.6	2699	20411	0 轻度危害
13	DMF	液态	2.2%~15.2 %	5.9	4000	9400	2 中度危害
14	二甲胺	液态	2.8%~14.4%	4.1	698	8354	2 中度危害

根据表 7.2.1-2 可知，皇马农化生产所用原料中氰化钠、丙烯醛毒性最高，为极度危害物质，氨为中高度危害物质，且为恶臭物质；危险度中丙烯醛、四氢呋喃最大。

7.2.2 潜在风险识别

7.2.2.1 生产系统潜在的危险性分析

皇马农化风险评价的关键系统为生产运行系统和储存运输系统，其中设备的管道、弯曲连接、阀门、泵、储槽、运输容器等均有可能导致物质的释放与泄漏（如丙烯醛、氨和甲醇等），发生毒害事故或爆炸事故。

储存运输系统：物料运输主要采用汽车运输的方式，汽车运输过程有发生交通事故的可能，如撞车、侧翻等。一旦发生此类事故，可能运输工具破损、包装桶盖被撞开或包装容器被撞破，直接后果是容器内物料泄漏。厂内物料在存贮过程中，由于设备开裂、阀门故障、管道破损、操作不当等原因，可能导致物料泄漏。包装桶在存放过程也有可能因意外而侧翻或破损，或因容器内外温差过大造成盖子顶开，发生物料泄漏。

依据上述分析，确定皇马农化储运系统的风险单元主要为：

- a、贮罐（丙烯醛、甲醇等）的泄漏；
- b、钢瓶（氨等）的泄漏；
- c、运输容器（如丙烯醛、甲醇槽罐车等）的泄漏；

生产运行系统：定性分析项目生产运行系统，其潜在风险类型可分为火灾爆炸、中毒、机械事故和腐蚀等几种类型，具体见表 7.2.2.1-2。

表 7.2.2.1-2 生产系统潜在风险分析

潜在风险	火灾、爆炸
危险因素	贮罐、高位槽、反应釜爆炸
触发事件	1、故障泄漏： ①反应釜、贮槽、高位槽、钢瓶、管线、阀门、法兰等泄漏或破裂； ②反应釜、贮槽、高位槽等超装溢出； ③机、泵破裂或传动设备、泵密封处泄漏； ④釜、罐、钢瓶、泵、阀门、管道、流量计、仪表等连接处泄漏； ⑤釜、罐、钢瓶、泵、阀门、管道、流量计、仪表等因质量不好或安装不当泄漏； ⑥撞击或人为破坏造成釜、罐、钢瓶、管线等破裂泄漏； ⑦由自然灾害造成的破裂泄漏。 2、运行泄漏 ①冷冻不足（停止或流量小）促使釜内超温、超压，造成釜破裂泄漏； ②未按操作规程操作； ③骤冷造成釜或贮罐等破裂泄漏； ④泵的传动部分不洁摩擦产生高温及高温物件遇易燃物品； ⑤报警仪、监测仪失灵。
发生条件	甲醇、乙醇、甲苯、四氢呋喃、环氧氯丙烷、氨、丙烯醛、亚磷酸三乙酯、氯甲烷等与

	空气混合达到爆炸极限；存在明火、点火源、静电火花、高温物体等引燃、引爆能量。
触发条件	明火：点火吸烟；烟火；抢修检修时违章动火、焊接时未按有关规定动火；外来人员火种；其他火源；其他火灾引发的二次火灾； 火花：穿带钉鞋和易产生静电的非工作防护服；电器火花；电器线路老化或受损产生短路火花，因超载、绝缘烧坏引起明火；击打管道、设备产生撞击火花；静电放电；雷击；进入车辆未带阻火器等；焊、割、打磨产生火花等。
事故后果	丙烯醛、环氧氯丙烷、氨、甲苯、甲醇等泄漏，人员伤亡，停产，造成严重经济损失
危险等级	IV（破坏性的，会造成人员死亡或众多伤残、重伤及系统报废）
防范措施	1、冲入惰性气体进行稀释保护； 2、控制和消除火源； 3、严格控制设备质量及其安装； 4、防止甲醇、乙醇、四氢呋喃、甲苯等的跑、冒、滴、漏； 5、加强管理，严格按工艺纪律按操作规程操作； 6、安全设施要完好，釜、罐等安装高、低位报警器，易燃易爆场所安装可燃气体报警仪。
潜在风险	中毒
危险因素	丙烯醛、液氨、环氧氯丙烷等有毒物质的泄漏
触发事件	1、故障泄漏： ①钢瓶、罐、分配总管、釜、管道、管件、流量计、压力表等泄漏或破裂； ②系统连接处泄漏； ③设备、管道、管件、仪器仪表等因质量不好或安装不当而泄漏； ④撞击或人为破坏造成各项设施破裂而泄漏； ⑤由自然灾害造成的破裂泄漏。 2、运行泄漏：同火灾爆炸事故触发事件①②③⑤
事故后果	有毒气体泄漏和有毒液体泄漏挥发进入大气部分，造成人员中毒、伤亡，停产，导致严重经济损失
危险等级	IV（破坏性的，会造成人员死亡或众多伤残、重伤及系统报废）
防范措施	1、严格控制设备质量及其安装； 2、防止液氨、环氧乙烷、丙烯醛等的泄漏； 3、加强管理，严格按工艺纪律按操作规程操作； 4、安全设施要完好如淋洗设施、有毒气体监测报警仪完好、齐全。
潜在风险	机械事故
危险因素	离心机解体
触发条件	1、安装不正确； 2、固定螺栓松脱或缺； 3、操作不当； 4、刹车系统失灵； 5、电机突然增速； 6、控制器失灵； 7、离心机质量缺陷。
发生条件	1、固定螺栓被腐蚀、失修、失检； 2、电气线路短路，造成调速电机转速突增，离心力过大，超速。
事故后果	离心机解体，人员伤亡，停产，造成经济损失
危险等级	III（危险的，会造成人员伤害和主要系统的损坏，为人员和系统安全，需立即采取措施）
防范措施	1、严把设备质量、安装关； 2、严格按操作规程操作； 3、经常检查、维修、保养设备完好，齐全； 4、按规定安装电气线路等； 5、杜绝“三违”（违章作业、违章指挥、违反劳动纪律），严守工艺纪律； 6、加强培训、教育、考核工作。

潜在风险	腐蚀
危险因素	盐酸、三氯化磷、液碱等泄漏；贮罐、包装桶、计量罐、管道、管件破裂
触发事件	1、贮罐、计量罐、包装桶、管道、管件等破裂； 2、贮罐、计量罐等超装溢出； 3、传动设备的机、泵及其密封处破裂； 4、贮罐、计量罐的液位计、取样口等破裂； 5、相关设备、管道、管件、仪表等因质量不好或安装不正确而泄漏； 6、撞击或人为破坏造成贮罐、计量罐管道、管件、仪表等破裂； 7、由自然灾害（如雷击、台风）造成的破裂； 8、未按操作规程操作。
事故后果	盐酸、液碱、三氯化磷等泄漏，人员伤亡，停产，造成经济损失
危险等级	III（危险的，会造成人员伤亡和主要系统的损坏，为人员和系统安全，需立即采取措施）
防范措施	1、把好动（静）设备、管道、管件、仪表等质量关、安装关； 2、对动（静）设备、管道、管件、仪表等要定期检查、保养、维修、保持完好，防止盐酸等跑、冒、滴、漏； 3、在工作区内，张贴危化品标签、标志； 4、杜绝“三违”，严守工艺纪律，按操作规程操作； 5、检修时，必须做好与其他部分（如反应釜）的隔离，并且要彻底清理干净，在分析合格、并有现场监护及在通风良好的条件下，并穿戴好个人防护用品后方可进行作业； 6、加强培训、教育、考核工作； 7、增加防止车辆撞坏设备、管线等设施； 8、安装淋、冲、洗等卫生防护设施。

根据《首批重点监管的危险化工工艺目录的通知》（安监总管三〔2009〕116号）、《国家安全监管总局关于公布第二批重点监管危险化工工艺目录和调整首批重点监管危险化工工艺中部分典型工艺的通知》（安监总管三〔2013〕3号）、《关于规范化工企业自动控制技术改造工作的意见》（苏安监〔2009〕109号）等文件的有关要求，判定皇马农化属于危险工艺的为草铵膦生产过程中的氯化工艺、甲基化工艺、氨化工艺。

7.2.2.2 事故链锁效应的危险性分析

事故链锁效应是指一个设备或储罐发生火灾、爆炸等事故，因火灾热辐射、爆炸冲击波以及管道连接等因素，导致邻近的或上下游的设备、储罐发生火灾、爆炸等事故的效应。

皇马农化涉及的易燃、易爆的危险物质，在生产过程中上下游关系紧密。当一设备发生火灾、爆炸事故若不采取及时、有效的措施，发生事故链锁，造成事故蔓延、事态扩大的可能性很大。生产过程中一旦某一重要设备发生重大的火灾、爆炸事故，巨大的辐射或冲击波有可能克服设备距离的阻碍，发生链锁事故。同时，项目仓储区贮有易燃易爆的危险物质，

当某一仓储设备发生火灾事故时，邻近仓储设备的物料经过长时间高温烘烤，温度升高，存在引发新的火灾爆炸的可能性。

皇马农化生产区域在设计过程中，各生产车间之间必须严格按照相关要求保持安全防火距离，企业在事故发生时，严格执行应急预案的要求，及时采取防护和阻止事故蔓延的措施，则可将发生连锁爆炸的可能性降至较低水平。

7.2.2.3 事故重叠引起继发事故的危险性分析

事故重叠是指在某一设备火灾、爆炸和泄漏的同时或相继发生。根据统计资料，石化行业的重大安全事故多为事故重叠，首先由于管线或设备破损导致易燃易爆危险物质大量泄漏，或自然、或遇明火点燃而形成火灾爆炸事故，火灾爆炸又可能造成更多的物料泄漏。

皇马农化火灾爆炸的最大可信事故即属于事故重叠。

7.2.2.4 事故中的伴生危险性分析

皇马农化生产所使用的原料大部分均具有潜在的危害，在贮存、运输和生产过程中可能发生泄漏和火灾爆炸，部分化学品在泄漏和火灾爆炸过程中遇水、热或其他化学品等会产生伴生和次生的危害。

7.2.2.5 事故中的次生危险性分析

火灾爆炸事故中的次生危险性分析：

皇马农化物料在火灾爆炸事故中大部分有机物料经燃烧转化为二氧化碳和水，少量物料转化为一氧化碳和烟尘，部分物料燃烧废气中含有 HCl、NO_x 等，浓度范围在数十至数百 mg/m³ 之间，对下风向的环境空气质量在短期内有一定的影响，长期影响甚微。

泄漏事故中的次生危险性分析：

若发生泄漏，在泄漏中向空气散发低沸点有机物进入环境后，或在空气中迁移、或进入水体、或进入土壤。作为可降解的有机物，在环境中受光照、空气和微生物等的共同作用，经氧化分解，逐步向二氧化碳的方向

降解。在降解过程中会生成各种有机物，物质毒性也会发生变化，但总体上讲，是向低毒和无毒方向变化。

泄漏事故源附近局部区域因有少量物料沉降至土壤，成为烃类物质的污染区，在短时间内对生态环境有一定的影响，但长期影响很小。

7.2.2.6 事故中的伴生、次生危险汇总

皇马农化事故伴生、次生危险性分析见图 7.2.2.6。

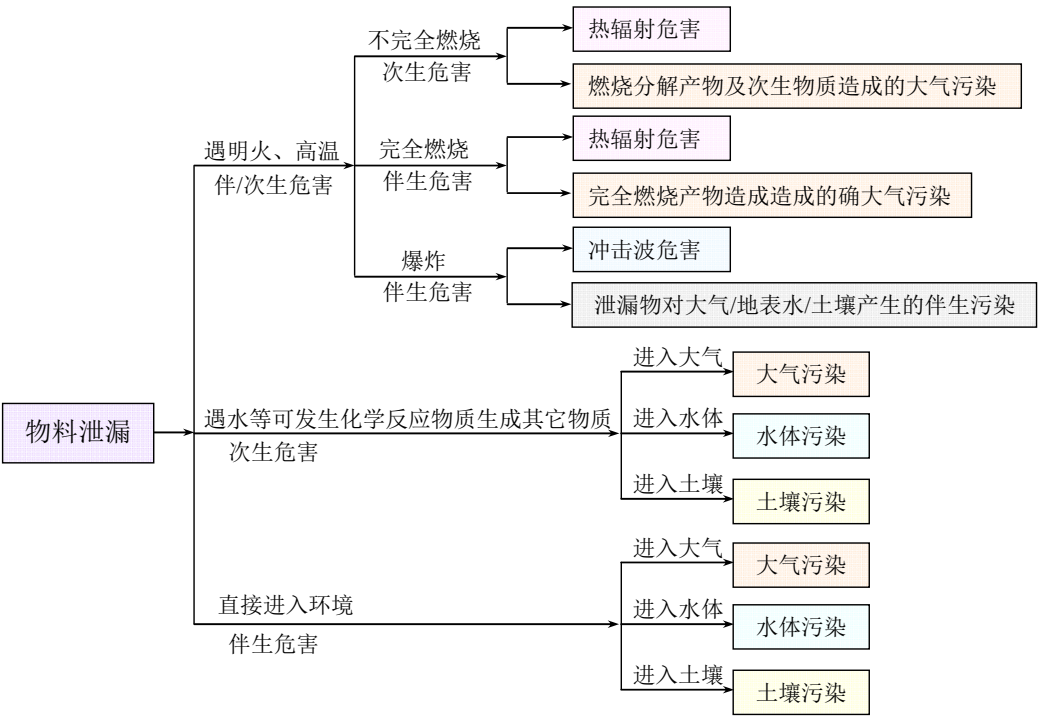


图 7.2.2.6 事故状况伴生和次生危险性分析

皇马农化涉及的有毒有害物质在事故状况下的伴生、次生危害具体见表 7.2.2.6。

表 7.2.2.6 伴生、次生危害一览表

化学品名称	条件	伴生和次生事故及产物	危害后果	
			大气	水体
三氯化磷	遇水	遇水猛烈分解，产生大量的热和浓烟，可能爆炸，生成的亚磷酸对金属具有腐蚀性。	有毒物质自身和次生的有毒物质以气态形式挥发进入大气，产生的伴生/次生危	有毒物质经清浄下水管等排水管网混入清浄下水、消防水、雨水中经厂区
	受热或遇明火	燃烧或分解为氯化氢、氧化磷、磷烷。		
	潮湿空气	具有腐蚀性		
一氯甲烷	遇火花、高热能	引起爆炸，并生成剧毒的光气。		
四氢呋喃	接触空气或光照	生成具有潜在爆炸危险性的过氧化物		
	接触酸	发生化学反应		
	接触 NaOH	发生剧烈化学反应		
亚磷酸三乙酯	受热	分解产生剧毒的氧化磷烟气		
丙烯醛	受热	分解释出高毒蒸气		

	空气	久置后能生成具有爆炸性的过氧化物	害,造成大气污染。	排水管线流入地表水体,造成水体污染。
盐酸	遇金属	放出氢气而与空气形成爆炸性混合物		
	遇氧化物	产生剧毒的氰化氢气体		
氰化钠	遇酸	会产生剧毒、易燃的氰化氢气体		
	潮湿空气或二氧化碳中	缓慢发出微量氰化氢气体		
镁粉	遇水或潮气	猛烈反应放出氢气,引起燃烧或爆炸。		
甲苯	遇明火、高热	能引起燃烧爆炸。		
	与氧化剂接触	能发生强烈反应。流速过快,容易产生和积聚静电。		
溴苯	遇高热、明火及强氧化剂	易引起燃烧。		
DMF	遇明火、高热或与氧化剂接触	有引起燃烧爆炸的危险。		
	遇浓硫酸、发烟硝酸	猛烈反应,甚至发生爆炸。		
	遇卤化物(如四氯化碳)	发生强烈反应。		
二甲胺	遇热源和明火	有燃烧爆炸的危险。		
	与氧化剂接触	猛烈反应。		
		气体比空气重,能在较低处扩散到相当远的地方,遇火源会着火回燃。		
氨	遇明火、高热	能引起燃烧爆炸。		
	与氟、氯等接触	发生剧烈的化学反应。		
	遇高热	容器内压增大,有开裂和爆炸的危险。		
甲醇、乙醇等有机物	受热或遇明火	燃烧、爆炸,同时造成大量碳氢化合物以气态形式进入大气,同时本身以气体形式挥发进入大气,对环境造成危害。		

7.2.3 事故废水危险性分析

地表水环境风险主要为受到污染的消防水和雨水从雨水排放口排放,将直接引起周围区域地表水系的污染。

在事故状态下,由于管理疏忽和错误操作等因素,可能导致泄漏的物料、污染的事故冲洗水和消防尾水通过雨水排水系统从厂区雨水排口排放,进入附近地表水体,污染周边的地表水环境。

企业制定严格的排水规划,实行“雨、污分流”,设置消防污水收集池、管网、切换阀和监控池等,使消防水排水处于监控状态。厂区所有雨水管道的进口均设置截留阀,一旦发生泄漏事故,如果溢出的物料四处流散,进入雨水管网,则立即启动泄漏源与雨水管网之间的切换阀,将事故污水及时截留在厂区内,切断被污染的消防水排入外部水环境的途径,避免事故废水排出厂外造成水体污染。

7.3 风险源项分析

7.3.1 危害程度判定

皇马农化的主要潜在的风险为发生火灾、爆炸及物料泄漏,造成有毒物质泄漏以及事故状态下所造成的次生危害。

火灾和爆炸：本次风险评价重点为易燃、易爆物质泄漏导致火灾和爆炸对外环境造成的影响。

泄漏：采用类比法计算典型情况下有毒化学物质的泄漏量。泄漏的主要典型情况是桶装液体物料出现泄漏时，导致有毒化学物质向大气、水体流出，扩散至外环境，对环境及人群造成危害，严重时可能造成人员死亡。

次生危害：皇马农化事故状况下所产生的次生危害主要来源于化学物质在火灾爆炸、泄漏过程中遇到水或其他化学物质等生成的其他有毒有害物质，通过采取积极有效的防范措施，可将事故对环境的危害降至最低。

7.3.2 最大可信事故设定

最大可信事故指事故所造成的危害在所有预测的事故中最严重，并且发生该事故的概率不为 0。

在上述风险识别和分析的基础上，类比典型事故案例，皇马农化风险评价的最大可信事故设定见表 7.3.2。

表 7.3.2 最大可信事故设定

事故位置	泄漏源	评价因子	最大可信事故
丙烯醛贮罐	进出料输送管线、软管破裂	丙烯醛	设定管线 20%破裂，丙烯醛泄漏后发生质量蒸发，挥发进入大气，设定泄漏时间 15min，抢险时间 15min。
液氨钢瓶	出口输送管线断裂	液氨	设定物料从断裂管线处破损，泄漏后以闪蒸、热量蒸发和质量蒸发的形式，短时间迅速挥发进入大气，设定泄漏时间 10min。
	瓶体破裂	液氨	发生爆炸，瓶体内的物质全部瞬时释放，进入大气。
甲醇蒸馏装置	接口处破损	甲醇 二氯丙醇	设定接口处 20%破损，蒸馏釜内过热的甲醇和二氯丙醇泄漏以闪蒸、热量蒸发和质量蒸发的形式进入环境，设定泄漏时间为 15min。

7.3.3 最大可信事故的概率

化工企业事故单元不同程度的事故，发生概率也是不相同，通常输送管、输送泵和阀门损坏，泄漏事故的概率相对较大，贮罐、管线等发生泄漏产生物料瞬时全部释放，继而产生重大破裂、爆炸、火灾的事故概率相对较小。

根据相关资料，皇马农化设定的最大可信事故发生概率分别如下：

◆过程容器以固定释放速率连续泄漏的事故发生概率为 $5.0 \times 10^{-6}/a$ ；

◆当管道直径 $<50\text{mm}$ 时，加压有毒物质管线发生 100%管径破损的概率为 $1 \times 10^{-7}/\text{a}$ ，液氨和环氧乙烷输送管道长度分别为 30m 和 40m，则事故概率分别为 $1 \times 10^{-7}/\text{a} \times 30 = 3.0 \times 10^{-6}/\text{a}$ 和 $1 \times 10^{-7}/\text{a} \times 40 = 4.0 \times 10^{-6}/\text{a}$ ；

◆容器发生全部破损产生瞬时释放的事故概率为 $5 \times 10^{-6}/\text{a}$ ；

7.3.4 最大可信事故源强

最大可信事故源项是对所识别选出的危险物质，在最大可信事故情况下的释放率和释放时间的设定。

◆参数选取及源强计算

丙烯醛贮罐：丙烯醛液态，常温常压贮存，贮罐体积为 50m^3 ，接口管径为 50mm。

液氨钢瓶：氨为加压液态，常温钢瓶贮存，钢瓶设计压力 3MPa，高度 1780.5mm，公称容积 400L，额定充装 200kg，接口管径 15mm。

蒸馏装置：事故状态下甲醇温度为 80°C ，接口管径 50mm。

事故源强计算结果见表 7.3.4-1。

表 7.3.4-1 事故源强计算结果

事故源	事故状况	泄漏物	泄漏参数	泄漏口 m^2	泄漏时间 s	泄漏量 kg	事故概率
丙烯醛贮罐	进出口管线破裂	丙烯醛	常温常压	0.0003925	900	790	$5 \times 10^{-6}/\text{a}$
液氨钢瓶	出口管线满口断裂	氨	3MPa	0.0001766	900	144	$3 \times 10^{-6}/\text{a}$
蒸馏装置	出口管线破裂	甲醇	80°C	0.0003925	900	1014.2	$5 \times 10^{-6}/\text{a}$

7.4 环境风险影响分析

7.4.1 事故后果

根据《建设项目环境风险评价技术导则》可知，对于瞬时或短时间故障，采取下述多烟团模式进行预测，具体计算过程见附件。

(1) 事故后果分析

事故状况下，有风条件下有害物质下风向不同距离的影响程度见表 7.4-1，静小风条件下有害物质不同距离的影响程度见表 7.4-2。

表 7.4-1 事故状况下风向不同距离有害物质的影响程度（有风）

事故	影响程度	影响范围, m			
		B 稳定度	D 稳定度	E 稳定度	F 稳定度
丙烯醛 贮罐泄漏	致死影响	<15	<30	<60	<70
	严重影响	15~250	30~600	60~1300	70~1400
	中度影响	250~600	600~1900	1300~4500	1400~6000
	轻度影响	>600	>1900	>4500	>6000
液氨 钢瓶泄漏	致死影响	—	—	<25	<35
	严重影响	5~40	5~80	25~130	35~150
	中度影响	40~200; <5	80~450; <5	130~900	150~1000
	轻度影响	>200	>450	>900; <5	>1000; <5
甲醇泄漏	中度影响	<150	<300	<600	<700
	轻度影响	>150	>300	>600	>700

根据表 7.4-1, 对各可信事故有风、各稳定度条件下预测结果分析可知:

丙烯醛贮罐泄漏后, F 稳定度下, 下风向致死半径约 70m, 致死半径范围内可能引起人员死亡。严重影响范围可达事故源下风向 1400m, 严重影响区内空气中的丙烯醛对下风向人群会产生严重危害。

液氨钢瓶管道泄漏后, F 稳定度下, 下风向致死半径约 35m, 致死半径范围内可能引起人员死亡。严重影响范围可达事故源下风向 1000m, 会对区内人群健康造成严重危害, 引发人群中中毒事件。

甲醇蒸馏釜发生泄漏后, F 稳定度下, 事故影响范围最大, 中度影响范围分别为事故源下风向 700m。

表 7.4-2 事故状况下不同距离有害物质的影响程度（静小风）

事故	影响程度	影响范围, m			
		B 稳定度	D 稳定度	E 稳定度	F 稳定度
丙烯醛贮罐 泄漏	致死影响	—	<10	<15	<15
	严重影响	<50	10~130	15~180	15~200
	中度影响	50~130	130~350	180~400	200~450
	轻度影响	>130	>350	>400	>450
液氨钢瓶 泄漏	致死影响	—	<15	<15	<15
	严重影响	<15	15~40	15~50	15~60
	中度影响	15~70	40~180	50~250	60~300
	轻度影响	>70	>180	>250	>300
甲醇泄漏	中度影响	<50	<130	<150	<180
	轻度影响	>50	>130	>150	>180

根据表 7.4-2, 对各可信事故静小风、各稳定度条件下的预测结果分析可知:

丙烯醛贮罐泄漏后，F 稳定度下，致死半径约 15m，事故的严重影响范围为以事故源为中心半径 200m 范围内，空气中的丙烯醛会对影响区内人群产生严重危害。

液氨钢瓶管道泄漏后，F 稳定度下，致死半径约 15m，严重影响范围为以事故源为中心半径 60m，会对区内人群健康造成严重危害，引发人群中毒事件。

甲醇蒸馏釜发生泄漏后，F 稳定度下，事故影响范围最大，中度影响范围分别为事故源半径 180m 范围内。

7.4.2 事故影响范围内保护目标情况

根据事故后果分析可知：

◆有风条件下，致死浓度范围最大为事故源下风向 70m，事故影响严重范围最远可达事故源下风向 1400m；

◆静小风条件下，致死浓度范围最大为事故源周围 15m，事故影响严重范围最远可达事故源周围半径为 200m 的范围内。

根据保护目标的分布可知，致死浓度范围内主要为厂内工人和邻近企业的工企人员，无居民等保护目标。

7.5 环境风险防范措施

7.5.1.1 泄漏事故风险防范措施

(1)事故防范主要工艺设施要求

为了保证各物料仓储和使用安全，皇马农化各物料的存储条件和设施必须严格按照有关文件中的要求执行，并严格管理。

(2)总平面布置要根据功能分区布置，各功能区，装置之间设环形通道，并与厂外道路相连，利于安全疏散和消防；并将散发可燃气体的工艺装置、装卸区布置在全年最小频率风向的上风侧，避免布置在避风地带，场地作好排放雨水设施；对于因超温、超压可能引起火灾爆炸危险的设备，都设置自控检测仪表、报警信号及紧急泄压排放设施，以防操作失灵和紧急事故带来的设备超压。

(3)采取 DCS 系统集中控制，对装置生产过程中采取集中检测、显示、连锁、控制和报警。设施连锁和紧急停车系统，并独立于 DCS 监视和控制系统。设置火灾自动报警系统。在有毒气体和可燃气体可能泄漏的场所，根据规范设置有毒气体检测仪或可燃气体检测仪，随时检测操作环境中有害气体的浓度，以便采取必要的处理设施。

(4)采取双回路电源供电。仪表负荷、消防报警、关键设备等按一类负荷设置，采用不间断电源装置供电，事故照明采用带镉镍电池应急灯照明。根据装置原料及产品的特点，按《爆炸和火灾危险环境电力装置设置规范》选用电器设备。爆炸和火灾危险环境内可能产生静电的物体，如设备管道等都采用工业静电接地措施。建构筑物设有防直击雷击、防雷电感应、防雷电侵入的设施。

(5)生产装置、中间罐区和仓储区等附近场所以及需要提醒人员注意的地点均应按标准设置各种安全标志，凡需要迅速发现并引起注意以防止发生事故的场所、部位，均按要求涂安全色。

(6)车间、中间罐区、仓储区布置需通风良好，保证易燃、易爆和有毒物质迅速稀释和扩散。按规定划分危险区，保证防火防爆距离，车间周围设置地坎，罐区设置防火堤。厂区内建筑抗震结构按地震基本烈度设计。

(7)若发生泄漏，则所有排液、排气均应尽可能收集，集中进行妥善处理，防止随意流散。企业应经常检查管道，定期系统试压、定期检漏。管道施工应按规范要求进行。

(8)按规定设置建构筑物的安全通道，以便紧急状态下时保证人员疏散。生产现场有可能接触有毒物料的地点设置安全淋浴洗眼设备。设置必要的生产、生活卫生用室、医务室和安全卫生教育室等辅助用室，配备必要的劳动保护用品，如防毒面具、防护手套、防护鞋、防护服等。

(9)企业在最高建筑物上设立“风向标”。如有泄漏等重大事故发生时，根据风向对需要疏散的人员进行疏散至当时的上风向的安全点。

(10)加强职工的安全教育，定期组织事故抢救演习。企业应开展安全生产定期检查，严格实行岗位责任制，及时发现并消除隐患；制定防止事故发生的各种规章制度并严格执行。按规定对操作人员进行安全操作技术培训，考试合格后方可上岗。企业的安全工作应做到经常化和制度化。

7.5.1.2 火灾爆炸事故风险防范措施

(一) 控制与消除火源

- (1)工作时严禁吸烟、携带火种、穿带钉皮鞋等进入易燃易爆区。
- (2)动火必须按动火手续办理动火证，采取有效的防范措施。
- (3)使用防爆型电器。
- (4)严禁钢制工具敲打、撞击、抛掷。
- (5)安装避雷装置。
- (6)转动设备部位要保持清洁，防止因摩擦引起杂物等燃烧。
- (7)物料运输要请有资质的运输单位，运用专用的设备进行运输。

(二) 严格控制设备质量与安装质量

- (1)罐、器、泵、管线等设备及其配套仪表选用合格产品。
- (2)管道等有关设施应按要求进行试压。
- (3)对设备、管线、泵等定期检查、保养、维修。
- (4)电器线路定期进行检查、维修、保养。

(三) 加强管理、严格纪律

- (1)遵守各项规章制度和操作规程，严格执行岗位责任制。
- (2)坚持巡回检查，发现问题及时处理，如通风、管线是否泄漏，消防通道、地沟是否通畅等。

(3)检修时，做好隔离，清洗干净，分析合格后，要有现场监护在通风良好的条件下方能动火。

- (4)加强培训、教育和考核工作。

(四) 安全措施

- (1)消防设施要保持完好。

- (2)易燃易爆场所安装可燃气体检测报警装置。
- (3)要正确佩戴相应的劳防用品和正确使用防毒过滤器等防护用具。
- (4)搬运时轻装轻卸，防止包装破损。
- (5)厂区要设有卫生冲洗设施。
- (6)采取必要的防静电措施。

7.5.1.3 物料运输风险防范措施

由于公司所用部分原料具有易燃易爆的特性，在运输过程中具有一定的危险性，因此在运输过程中应小心谨慎，尽量委托有运输资质和经验的运输单位承担，确保安全。为此应采取如下运输管理措施：

- (1)合理规划运输时间，避免在车流和人流高峰时间运输。
- (2)特殊物料的装运应做到定车、定人。定车就是要使用危险品专用运输车辆，定人就是应有经过培训的专业人员负责驾驶、装卸等工作，从人员上保障运输过程中的安全。
- (3)各危险品运输车辆的明显位置应有按规定的危险物品标志。
- (4)在各物料运输过程中，一旦发生意外，在采取紧急处理的同时，迅速报告公安机关和环保等有关部门，必要时疏散群众，防止事态进一步扩大，并积极协助公安交通和消防人员抢救伤者和物资，使损失降低到最小程度。
- (5)应对各运输车辆定期维护和检修，防患于未然，保持车辆在良好的工作状态。

7.5.1.4 物料贮存风险防范措施

贮存过程事故风险主要是因设备泄漏而造成的火灾爆炸、毒物泄漏、毒气释放和水质污染等事故，是安全生产的重要方面。

由于项目使用的部分原料及产品具有毒性和腐蚀性，在贮存过程中应小心谨慎，熟知每种物料的性质和贮存注意事项，根据物料的燃爆特性及挥发特性等进行储存。要严格遵守有关贮存的安全规定。

各贮罐分别设危险介质浓度报警探头，各车间、仓库应按消防要求配置消防灭火系统。贮罐内物料的输入与输出应采用不同泵，贮罐上应有液位显示，进各生产车间的中转罐上设有进料控制阀，由中转罐上的电子秤计量开关进料阀并与泵联锁，防止过量输料导致溢漏。

危险化学品贮存的场所必须是经公安消防部门审查批准设置的专门危险化学品库房，露天堆放的必须符合防火防爆要求；爆炸物品、遇湿燃烧物品、剧毒物品和一级易燃物品等不能露天堆放。

贮存危险化学品的仓库管理人员，必须经过专业知识培训，熟悉贮存物品的特性、事故处理办法和防护知识，持证上岗，同时，必须配备有关的个人防护用品。

贮存的危险化学品必须设有明显的标志，并按国家规定标准控制不同单位面积的最大贮存限量和垛距。

贮存危险化学品的库房、场所的消防设施、用电设施、防雷防静电设施等必须符合国家规定的安全要求。

危险化学品出入库必须检查验收登记，贮存期间定期养护，控制好贮存场所的温度和湿度；装卸、搬运时应轻装轻卸，注意自我防护。

企业生产装置区和贮罐区均应设置围堰、收容池和排水切换装置，确保正常的冲洗水、初期雨水和事故情况下的泄漏污染物、消防水可以纳入污水收集和处理系统。另外，对于污水处理站电力系统设置独立应急系统，一旦发生重大泄漏火灾爆炸事故，可确保污水处理站的正常运行。

7.5.1.5 生产过程风险防范措施

生产过程中各类装置易发生事故部位见表 7.5.1.5。

项目使用部分易燃、易爆和有毒物质，生产过程事故风险防范是安全生产的核心，火灾爆炸风险以及事故性泄漏常与装置设备故障相关联，安全管理中要密切注意事故易发部位，做好运行监督检查与维修保养，防患于未然。企业将国家要求和安全技术规范转化为各自岗位的安全操作规程，并悬挂在岗位醒目位置，规范岗位操作，降低事故概率。

企业提高装置密封性能，尽可能减少易燃易爆化学品的无组织泄漏。工程设计中充分考虑安全因素，关键岗位应通过设备安全控制连锁措施降低风险性。组织专门人员每天每班多次进行周期性巡回检查，有跑冒滴漏或其他异常现象的应及时检修，必要时按照“生产服从安全”原则停车检修，严禁不正常运转。

表 7.5.1.5 装置易发生事故部位一览表

设备	事故名称	易发生事故部位
静设备	反应釜爆炸	(1)封头、罐体与锥底焊缝质量低劣处 (2)因腐蚀严重设备减薄或穿孔处
	换热器爆炸	(1)自制设备焊接质量低劣处；(2)设计、制造、材质缺陷处 (3)列管疲劳老化
	严重泄漏	(1)焊接接头处；(2)封头与管板连接处 (3)管束与管板连接处；(4)法兰连接处
	管束失效(腐蚀开裂、管子切开、碰撞破坏)	(1)管子与管板接头；(2)折流板处管束； (3)管子材料缺陷处；(4)管束外围的管子与换热器壳体内壁处
	管道破裂	(1)长期埋入地下的管子；(2)弯头处 (3)管子材质、焊接缺陷处；(4)冲刷腐蚀严重处
动设备	因泄漏、疲劳断裂引起压缩机爆炸	(1)入、出口阀和法兰泄漏处 (2)气缸与气缸间连接螺栓疲劳断裂处 (3)缸套材质低劣、疲劳断裂处 (4)活塞杆与活塞螺纹疲劳断裂 (5)活塞与气缸撞击处
	活塞杆断裂	(1)活塞杆与十字头连接螺纹处 (2)活塞杆与密封填料接触的光杆部分
	气缸开裂	(1)低、中压的铸造缸体或中、高缸的缸套 (2)缸体或缸套的进排汽阀的阀腔底、连接螺栓孔的周围处
	曲轴断裂	(1)曲拐或曲柄；(2)红装咬蚀下低压侧主轴颈处； (3)油孔轴面或油孔轴面的反面
	连杆断裂与变形	(1)连杆小头应力集中处；(2)连杆材质有缺陷处
	连杆螺栓断裂	(1)连杆螺栓螺纹根部；(2)杆身有裂纹缺陷处
	活塞卡死与开裂	(1)活塞与气缸表面间；(2)空心活塞、活塞端部
	离心式压缩机、风机叶轮断裂	(1)叶片；(2)叶轮焊接缺陷处；(3)叶轮端部；(4)叶轮严重腐蚀变薄处
	泵烧坏断裂与严重泄漏	(1)泵轴；(2)轴承与轴瓦；(3)轴封处
	泵机械部件损伤	(1)靠背轮；(2)密封环；(3)机身；(4)叶片；(5)出口止逆阀
	转鼓破裂	(1)钢制转鼓腐蚀严重变薄处；(2)转鼓材料、制造缺陷处
	操作失误、机械伤人	(1)转鼓与机壳之间的间隙处；(2)转鼓入、出料口处
原动机	电动机烧坏与着火	(1)短路击穿处；(2)电机绝缘严重老化处；(3)腐蚀性物质或火星溅入定子处；(4)同步电机转子与定子间失步
	汽轮机叶片、围带损坏	(1)动叶片的根部；(2)围带、拉筋和铆钉处；(3)调节级和末级叶片

7.5.1.6 事故废水防范措施

地面水环境风险主要来自两个方面：a、公司超标废水排放直接影响化工园区污水处理厂的正常运行，从而影响污水处理厂尾水的达标排放，对灌河产生污染；b、受到污染的清净下水和雨水从清净下水排放口排放，可直接引起周围区域地表水系的污染。

(1)超标污水

企业污水站已设置事故池。当超标废水事故发生后，高浓度的废水首先收集于与车间配套的污水收纳池中，然后逐次逐批将事故水并入污水处理系统进行处理。严禁厂内污水处理站超负荷运行，导致出水水质超标。

若污水处理站出现故障不能正常运行，收集所有废水入污水站配套的事故池。实际运行中，如果事故池储满废水后污水处理站还无法正常运行，则车间必须临时停产，当其正常运行以后，除处理公司日常产生的废水以外，还应该将事故池里的废水一并处理掉。公司污水处理站总排口与外部水体之间均要安装切断设施，若污水处理厂运行不正常时，启用切断设施，确保不达标废水不进入园区污水管网，排入污水处理厂。

皇马农化生产中所用原料，大部分均为有毒有害物质，如氰化钠、丙烯醛、三氯化磷、甲苯等物质，若进入地表水体，对水环境影响很大。当发生有毒化学品大量泄漏时，应迅速围堵、收集，防止物料泄漏经排水管网直接或间接进入地表水体，引起地表水污染。因此，对化学品的存储和使用场所必须配备围堵、收集设施或措施，严防泄漏事故发生。

(2)雨水等清净下水污染

厂区实行严格的“清、污分流”，厂区所有清下水管道的进口均设置截留阀，一旦发生泄漏事故，如果溢出的物料四出流散，立即启动泄漏源与雨水管网之间的切换阀。将事故污水及时截留在厂区内，切断被污染的消防水或清下水排入外部水环境的途径。

(3)事故水收集及防范系统

生产装置周围设地沟，贮罐区设围堰，各装置区及罐区均设事故水收集管网。贮罐区、固废堆场、原料使用完后的空桶中转场设挡雨棚，尽量

减少可污染雨水区域。在设计中将雨水管网和污水管网设置切换阀，当事故状况发生在雨天时，可将阀门切换至污水管网系统。

厂区北面污水站附近已设置一个 2100m³ 的应急预案池，收集事故污水；贮罐区围堰容量为 2470m³。

(4)事故水储存有效容积

根据中国石化建标[2006]43 号《关于印发“水体污染防控紧急措施设计导则”的通知》中相关要求，事故储存设施总有效容积计算公式如下：

$$V_{\text{总}} = (V_1 + V_2 - V_3) + V_4 + V_5$$

式中：V₁—收集系统范围内发生事故的一个罐组或一套装置的物料量（储存相同物料的罐组按一个最大贮罐计，装置物料量按存留最大物料量的一台反应器或中间贮罐计）；

V₂—发生事故的贮罐或装置的消防水量；

V₃—发生事故时可以转输到其他贮存设施的物料量；

V₄—发生事故时仍必须进入该收集系统的生产废水量；

V₅—发生事故时可能进入该系统的降雨量。

皇马农化中 V₁=295m³（甲醇罐区最大，有 3 个 55m³储罐、1 个 50m³储罐、4 个 20m³储罐，等效容积为 295 m³）；

$$V_2 = 140\text{L/s} \times (3 \times 3600) \text{ s} = 1512\text{m}^3$$

$$V_3 = 15\text{m}^3$$

$$V_4 = 0 \text{ m}^3$$

$$V_5 = 115\text{m}^3$$

经计算 V_总=1937m³

根据计算结果可知，皇马农化事故存储设施（应急预案池、收纳池、围堰等）总有效容积应大于 1937m³。

根据企业提供数据，事故状态下，全厂各事故废水收纳设施的有效容积为 4910m³，能够满足装置区和贮罐区一次事故所产生的废水量的收容。

(5)消防尾水收集池容量

皇马农化消防水流量为 140L/s，火灾延续供水时间 3h，消防水池与循环水冷却池合建。根据计算，事故状况下，消防水收集池容积不小于 1512 m³，而应急预案池有效容积为 2100m³，全厂事故存储设施总有效容积可达 4910m³，可满足事故状态下，消防尾水的收集需要。

(6)事故废水防范和处理

事故状态下，厂区内所有事故废水必须全部收集。事故废水防范和处理具体见图 7.5.1.6。

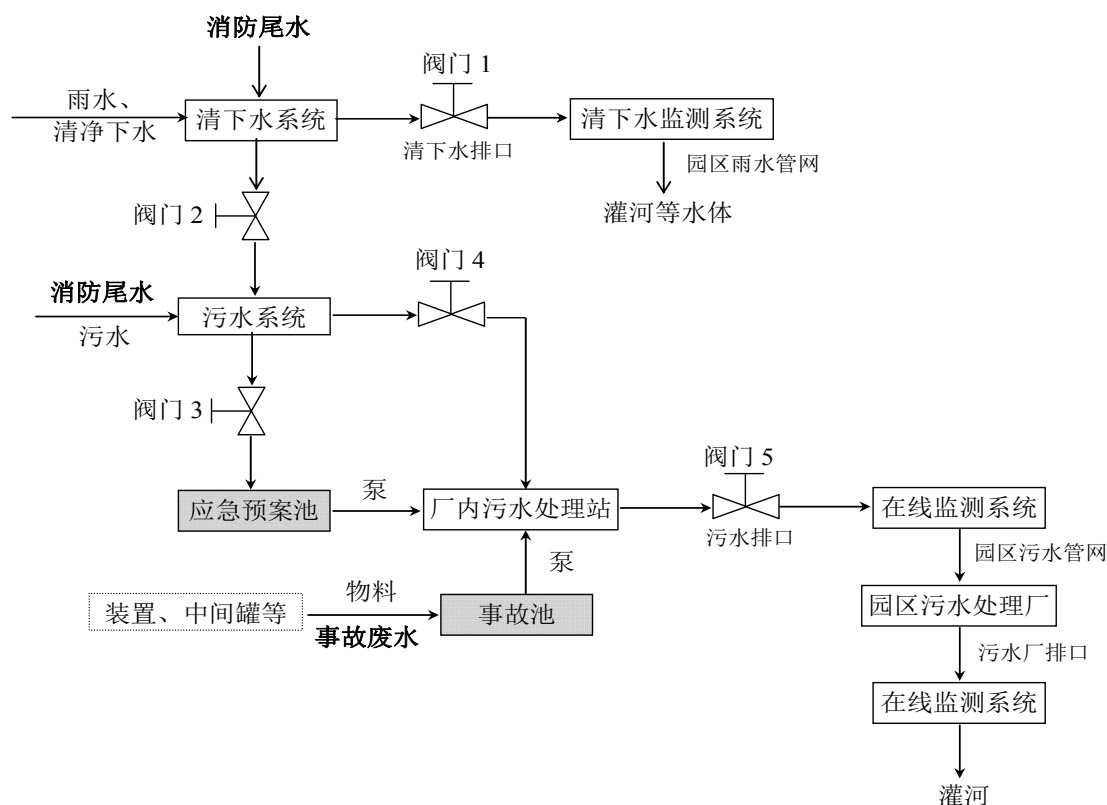


图 7.5.1.6 事故废水防范和处理流程示意图

废水收集流程说明：

全厂实施清污分流和雨污分流。清下水系统收集雨水和清浄下水等，污水系统收集生产废水。

正常生产情况下，阀门 1、4、5 开启，阀门 2、3 关闭，对于初期雨水的收集可通过关闭阀门 1，开启阀门 2 进行收集。初期雨水收集结束后，开启阀门 1，关闭阀门 2。

事故状况下，阀门 1、4、5 关闭，阀门 2、3 开启，对消防污水和事故废水进行收集，收集的污水分批分次送污水处理站处理，处理达到园区接管标准后排入园区污水处理厂集中处理。

采取上述相应措施后，由于消防水排放而发生的周围地表水污染事故的可能性极小，因此报告中项目消防水排放对周围水环境的污染后果不作预测分析。经常对排水管道进行检查和维修，保持畅通、完好。加强企业安全管理制度和安全教育，制定防止事故发生的各种规章制度并严格执行，使安全工作作到经常化和制度化。

7.6 风险事故应急预案

应急预案是指根据预测危险源、危险目标可能发生事故的类别和危害程度而制定的事故应急救援方案，是针对危险源制定的一项应急反应计划。

7.6.1 应急预案内容

皇马农化委托南京工业大学环监工程研究所编制应急预案，包含的主要内容见表 7.6.1-1。

表 7.6.1-1 应急预案内容

序号	项目	应急预案包括主要内容
1	基本情况	• 主要包括单位的地址、经济性质、从业人数、建设规模等内容 • 周边区域重要基础设施、道路等情况 • 皇马农化储存的化学品的包装和储存位置。 • 周边区域单位和社区情况，人口分布情况，联系方式 • 危险化学品运输量、行车路线。
2	危险目标及其危险特性对周围影响	• 危险目标分布图，危险特性对周围的影响情况 • 危险目标：各化学品仓库
3	设备、器材	危险目标周围可利用的安全、消防、个体防护的设备及其分布图
4	组织机构、组成人员和职责划分	• 危险化学品事故危害程度的级别设置分级应急救援组织机构 • 组成人员名单 • 主要职责内容 • 各危险化学品事故应急救援预案 • 负责人员、资源配置、应急队伍的调动方式 • 各类事故现场指挥人员 • 协调事故现场有关情况 • 预案的启动与终止程序 • 事故状态下各级人员的职责 • 危险化学品事故信息上报工作程序 • 接受政府的指令和调动程序

序号	项目	应急预案包括主要内容
		- 组织应急预案的演练计划工作 - 保护事故现场及相关数据规定
5	报警、通讯联络方式	24 小时有效的报警装置 24 小时有的内部、外部通讯联络方式 - 运输危险化学品的驾驶员、押解员报警及与本单位、生产厂家、托运方联系方式、方法。
6	处理措施	根据岗位安全操作规程、化学品 MSDS、运输装卸紧急处置指南等规定，制定紧急处理措施内容。包括： - 仓库大量液体物料泄漏事故现场应急处置程序与方法； - 仓库火灾事故现场处置程序与方法； - 废气处理系统装置故障处置程序与方法； - 非计划性停电、停水故障处置程序与方法。
7	人员紧急疏散撤离	- 事故现场人员清点，撤离的方式、方法； - 非事故现场人员紧急疏散的方式、方法； - 抢救人员在撤离前、撤离后的报告； - 重大事故区周边企业和居民疏散、撤离方式、方法。
8	危险区的隔离	- 根据事故大小、类别、级别设定厂危险区隔离范围；警戒区域的边界及警示标志。 - 事故现场隔离区的划定方式、方法； - 事故现场隔离方法； - 事故现场周边区域的道路隔离或交通疏导办法。
9	检测、抢险、救援及控制措施	- 检测的方式、方法及检测人员防护、监护措施 - 抢险、救援方式、方法及人员的防护、监护措施 - 现场实时检测及异常情况下抢险人员的撤离条件、方法。 - 应急救援队伍的调度 - 控制事故扩大的措施 - 事故可能扩大后的应急的措施
10	受伤人员现场救护、救治医院救治	- 接触人群检伤分类方案及执行人员； - 依据检伤结果对患者进行分类现场紧急救援方案； - 接触者医学观察方案 - 患者转运及转运中的救治方案 - 患者的救治方案 - 入院前和医院救治机构确定及处置方案 - 信息、药物、器材储备信息
11	现场保护及现场洗消	- 事故现场的保护措施； - 事故现场清洗工作的负责人和专业队伍情况
12	应急救援保障	- 内部保障包括：(a) 应急队伍；(b) 消防设施配置图、工艺流程图、现场平面布置图和周围地区图、气象资料、危险化学品安全技术说明书、互救信息等存放地点、保管人；(c) 应急通信系统；(d) 应急电源、照明；(e) 应急救援装备、物资、药品等。(f) 危险化学品运输车辆的安全、消防设备、器材及人员防护设备；(g) 保障制度。 - 外部救援：(a) 单位互助的方式；(b) 请求政府协调应急救援方式；(c) 应急救援信息咨询方法。
13	预案分级响应条件	依据事故的类别、危害程度的级别及可能发生的事现场情况，设定预案的启动条件。根据危险目标的具体情况，将厂预案响应分为三级。 一级（车间级）：有少量危险化学品泄漏或初起火灾发生，指挥部指挥车间或部门抢救。 二级（公司级）：发生危险化学品泄漏或者发生火灾，短时间内不能制止时，

序号	项目	应急预案包括主要内容
		指挥部组织全公司进行抢救。 三级（社会级）：有大面积泄漏场或起火，本公司难以控制，指挥部组织全公司抢救，同时请求外部支援。
14	事故应急救援终止程序	• 确定事故应急救援工作结束 • 通知本单位相关部门、周边社区及人员事故危险已解除
15	应急培训计划	依据对从业人员能力的评估和社区或周边人员素质的分析结果，确定培训内容。
16	演练计划	厂应急演练计划及人员培训内容及方法
17	附件	• 组织机构名单 • 值班联系电话； • 组织应急救援有关人员的联系电话； • 危险化学品生产单位应急咨询服务电话； • 外部救援单位联系电话； • 政府有关部门联系电话； • 本单位平面布置图； • 消防设施配置图 • 周边区域道路交通示意图和疏散路线、交通管制示意图； • 周边区域的单位、社区、重要基础设施分布图及有关联系方式，供水、供电单位的联系方式； • 应急救援保障专家信息； • 气象资料、相关化学危险品安全技术说明书

7.6.2 应急物资

皇马农化应急工程设施建设、应急物资配备齐全，并成立有专业的事事故救援队伍。公司设有消防沙池 10 处、消防水池 1 处、洗眼装置 12 处、消防器材 208 台、消防泵 2 台、呼吸机 2 台、防化服 2 套、防毒面具 30 套、消防水带 45 套、医务室 1 间；应急物资、应急药品配备齐全。

7.6.3 应急预案备案情况

皇马农化的环境风险应急预案于 2014 年 10 月 19 日上报灌南县环保局备案，备案编号：3207242014025。

8 环境管理情况

8.1 排污申报

皇马农化于 2016 年 1 月前进行排污申报登记，取得排污许可证（编号 320724-2016-000013），有效期限：2016.6.29~2019.6.28。

8.2 排污费缴纳情况

根据灌南县环保局要求，皇马农化按时缴纳了废气排污费，2014~2016 年排污费缴纳情况见表 8.2。

表 8.2 皇马农化排污缴费情况

年度	缴费情况			排污费 征收机构
	缴费额度，元	缴费发票编号	缴费时间	
2014	40000	0264578	2014.03.19	灌南县环境保护局
	40000	0264636	2014.05.28	
	20000	000007248	2014.10.10	
2015	40000	000049511	2015.03.12	
	40000	000076491	2015.06.09	
	42120	000107703	2015.09.24	
2016	10281	000112537	2016.01.06	
	18480	000167281	2016.08.15	

8.3 环境监测情况调查

8.3.1 委托监测

2013 年，皇马农化委托灌南县环境监测站对现有生产线进行监测，报告编号：（2013）环监（综）字第（42）号。

2016 年 9 月，皇马农化委托江苏国测检测技术有限公司对自查项目进行监测，监测时间为：2016.9.24~9.26，委托监测报告编号为 CTST/C2016092311W、CTST/C2016092115W、CTST/C2016092311G、和 CTST/C2016092311N。

8.3.2 日常管理监测

皇马农化严格按照《国家重点监控企业自行监测及信息公开办法(试行)》要求已开展自行监测工作,根据公司实际情况,制定了自行监测方案。废水采取手工监测、自动监测相结合的方式进行,手工监测使用连化科技快速水质测定仪,其数据做为参考数据使用。公司设有独立的废水分析室 1 间,废水指标检测仪器齐全,并配有 3 名废水分析专员(均持证上岗)。公司自行监测的废水指标为: pH、COD、氨氮、总磷、盐分,每天对污水站的配水池、生化池、排放口等处进行取样分析,并做平行样,确保数据准确性。相关分析监测数据存档管理。

皇马农化于 2013 年安装 COD 在线监测仪(主要污染物和特征污染物自动监测设施),并通过验收后与园区环保分局联网。皇马农化于 2015 年 8 月委托南京长距环保科技有限公司在污水排放口处重新安装了水质氨氮、COD 自动监控系统,9 月与园区监控中心联网,12 月通过灌南县环保局验收。目前 COD 在线监测仪处于正常有效运行状态。

8.4 环境污染事故

皇马农化自查项目自投产以来,各项污染防治设施均已落实到位并正常运行,近两年来,未发生重大环境污染事件,无环境信访事件。

8.5 环境管理及环境监测制度改进措施

2014 年根据《关于在全省开展农药生产企业环保核查工作的通知》(苏环办〔2014〕255 号),皇马农化开展农药生产企业环保核查工作,对现场存在问题进行了整改。2014 年 12 月,通过江苏省经济和信息化委员会组织的审查,见附件 A14。

随着园区环保要求的不断提高，皇马农化在 2014 年 8 月开展废气提升综合整治，对厂区现有的废气收集和处理设施进行改进和完善。废气治理提升改造工程于 2014 年底完成，并通过验收。

2016 年 4 月，皇马农化委托江苏中建工程设计研究院有限公司（废水专项乙级 A232005333）对现有污水处理站废水预处理工艺进行升级改造，以提高其可生化性，满足生化处理要求，做到处理后的废水能够稳定达标排放。工程已于 2016 年 10 月完成。

本次自查发现皇马农化环境管理和环境监测制度存在的问题主要为：环境管理制度和监测计划不完善、管理不到位，环保处罚较多。通过开展本次环保自查工作，皇马农化深刻认识到企业环保工作的重要性，重新梳理并完善企业相关环境保护管理制度，针对自查提出的环保问题，认真分析落实整改内容并提出改进方案。

自查时段内皇马农化开展的环保整改内容主要包括：完善维护环保设备设施、规范固废暂存场所、增加车间内应急物资等。

9 评估结论与改进措施

9.1 结论

9.1.1 项目选址及生态红线保护规划管控要求相符性

皇马农化厂址不在新沂河（沂河淌）洪水调蓄区、通榆河（灌南县）清水通道维护区二级管控区范围内，废水经园区污水处理厂处理后达标排放入灌河，与《江苏省生态红线区域保护规划》相符。

厂址所在位置未被列入集中式饮用水水源地保护区，符合《江苏省县级以上集中式饮用水水源地保护区》要求。

皇马农化厂址位于江苏连云港化工产业园区内，用地为三类工业用地，土地性质符合园区用地规划；产品草铵膦属园区鼓励和优先发展的高技术含量的农药项目，符合国家产业政策，不属于产业区中国家经济政策、环保政策和技术政策明令禁止的项目；农药项目生产中严格贯彻清洁生产和循环经济理念，选用国内先进的生产工艺和设备，配套可行的污染防治措施，资源利用率、水重复利用率等均能达到国内先进清洁生产水平。因此，皇马农化的选址建设，符合化工产业园入园企业条件和园区批复要求。

9.1.2 国家产业政策相符性

皇马农化自查的产品均符合《产业结构调整指导目录（2011 年本）（2013 年修正）》、《江苏省工业和信息产业结构调整指导目录（2012 年本）》（苏政办发[2013]9 号）、《连云港市产业结构调整指导目录（2015 年本）》等国家、江苏省及行业现行的产业政策。

9.1.3 污染防治措施及运行情况

废气治理：①含氨、二甲胺尾气的治理，采用多级串连水洗吸收处理后再进车间废气处理系统进一步处理；②有机工艺废气的治理，采取提高冷凝回收效率的方式减少排放量；③各车间根据废气特点建设车间废气处理系统，废气集中处理后达标排放；④恶臭污染物控制，首先通过加强设备密闭，生产过程中密闭运输储存，罐区装卸采用压力平衡管，贮罐安装

呼吸阀，排气进入水洗装置，桶装原料和产品在固定厂房内贮存，加强车间排风，在装、卸料过程加强抽风，具有嗅阈值较低的物质输送采用磁力泵或其他密闭性好的输送设备，降低物料的泄漏概率，尽量减少其损失量，实现厂界臭气浓度达标。

废水治理：皇马农化排水实施“清污分流”和“雨污分流”制度。清净下水经厂内清净下水口排入化工园区清下水管网。污水收集后进入厂内污水站先期处理，达接管标准后排入化工园区污水管网，纳入污水处理厂集中处理。

噪声治理：选用低噪声设备，根据实际情况对产噪大的风机、泵机安装减振垫、柔性接口；选择低噪声的车辆型号，并严格执行车辆运行年限，通过以上措施，可实现噪声厂界基本达标，对声环境背景贡献较小，不会改变区域声环境功能。

固废处置：按照规范要求设立固废暂存场所，固废收集后全部安全处置，实现固体零排放。

综上，皇马农化对其生产过程中产生的各类污染物均采取了有效的防治措施，各项污染防治措施严格落实并保持，固废零排放。

9.1.4 污染物排放执行标准及浓度达标情况

（1）执行标准

园区污水处理厂废水接管标准执行化工园区污水处理厂接管标准。园区污水处理厂出水执行《化学工业主要水污染物排放标准》

（DB32/939-2006）一级标准和《污水综合排放标准》（DB8978-1996）一级标准；总氮尾水排放参照执行《城镇污水处理厂污染物排放标准》

（GB18918-2002）一级 A 标准。

皇马农化自查项目废气污染物颗粒物、氯化氢、氯气、甲苯、三甲苯（参照执行二甲苯）、非甲烷总烃、甲醇及厂界无组织废气浓度执行《大气污染物综合排放标准》（GB16297-1996）表 2 中二级标准；四氢呋喃、氯甲烷排放浓度参照执行《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571-2015）表

4 大气污染物排放限值见表 6 废气中有机特征污染物及排放限值；联苯醇生产线污染物 3-氯-2-甲基联苯为高沸点未凝气，排放标准参照《石油化学工业污染物排放标准》（GB31571—2015）颗粒物的标准执行；氨执行《恶臭污染物排放标准》（GB14554-93）中标准；乙醇参照执行美国国家环保局工业实验室推算的排放水平目标值（DMEG）；二氯丙醇、二甲胺根据《环境影响评价技术导则 农药建设项目》（HJ 582-2010）推荐的多介质环境目标值估算方法，化学物质在环境介质中容许排放的最大浓度 $DMEG_{AH}$ 估算公式计算得出。

皇马农化厂界噪声执行《工业企业厂界环境噪声排放标准》（GB12348-2008）表 1 中 3 类标准，即昼间 $\leq 65\text{dB(A)}$ ，夜间 $\leq 55\text{dB(A)}$ 。

皇马农化一般工业固废暂存处符合《一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准》（GB18599-2011）相关要求；危险废物临时堆场满足《危险废物贮存污染控制标准》（GB18597-2001）中要求。

（2）污染物达标情况

根据自查项目委托检测报告（CTST/C2016092311W、CTST/C2016092115W、CTST/C2016092311G、和 CTST/C2016092311N），自查项目生产线废水、噪声等各类污染物均可做到达标排放，对环境影响很小，不会改变区域环境现状和环境功能。

9.1.5 污染物总量控制、排污收费情况

经核算，自查项目主要污染物排放总量如下：

（1）大气污染物

大气污染物中各控制因子排放量为：HCl 0.06 t/a、氨 0.32 t/a、甲醇 0.6 t/a、乙醇 0.28 t/a、四氢呋喃 6.5 t/a、三甲苯 0.34 t/a、二氯丙醇 0.06 t/a、粉尘 0.04 t/a、氯甲烷 0.02 t/a、甲烷 7.8 t/a、氢气 0.4 t/a、三氯化磷 0.02 t/a、HCN 0.02 t/a、甲苯 0.89 t/a、二甲胺 0.1 t/a、3-氯-2-甲基联苯 0.6 t/a、VOCs 9.39t/a。大气污染物考核因子向灌南县环保局申请核定总量，在区域内平衡。

（2）水污染物

废水污染物总量接管量：废水量 143800m³/a、COD143.8 t/a、SS40.26 t/a、NH₃-N1.44 t/a、总氮 1.87 t/a、TP0.14 t/a、甲苯 0.14 t/a、总氰化物 0.14 t/a、石油类 2.88 t/a、三甲苯 0.14 t/a。

废水污染物最终排放量为：废水量 143800m³/a、COD11.5 t/a、SS10.07 t/a、NH₃-N2.16t/a、总氮 1.87 t/a、TP0.07 t/a、甲苯 0.01 t/a、总氰化物 0.07 t/a、石油类 0.72t/a、三甲苯 0.06 t/a。

废水污染物总量指标从园区污水处理厂总量指标中划拨。

根据灌南县环保局要求，皇马农化按时缴纳了排污费，并向园区污水处理厂按时交纳废水处理费用。

9.1.6 环境污染事故及重大环境风险及应急预案备案

自查项目自投产以来，各项污染防治设施均已落实到位并正常运行，近两年来，未发生重大环境污染事件，无环境信访事件。

皇马农化构成重大危险源，存在重大环境风险隐患，已委托南京工业大学环监工程研究所编制环境风险应急预案，并于 2014 年 10 月 19 日上报灌南县环保局备案，备案编号：3207242014025。

9.1.7 卫生防护距离设置及落实情况

根据皇马农化现有项目环评批复，全厂卫生防护距离为以储罐区为中心 300m 范围和以废水站生化池为中心 100m 范围。自查项目卫生防护距离为 200m，根据现场勘查，厂界外 500m 范围内无敏感目标存在，周边环境保护目标均位于卫生防护距离之外，满足防护要求。

9.1.8 整改措施及方案

通过开展本次环保自查工作，皇马农化重新梳理并完善企业相关环境保护管理制度，针对自查提出的环保问题，认真分析落实整改内容并提出改进方案。皇马农化开展的环保整改内容主要包括：完善维护现有环保设备、加强环保设施的日常运行管理、进一步规范固废暂存场所、增加车间内应急物资、污水站改造等。2016 年 4 月，皇马农化委托江苏中建工程设计研究院有限公司（废水专项乙级 A232005333）对现有污水处理站废水预

处理工艺进行升级改造，以提高其可生化性，满足生化处理要求，做到处理后的废水能够稳定达标排放。

9.1.9 总结论

根据《国务院办公厅关于加强环境监管执法的通知》（国办发[2014]56号）、《关于全面清理整治环境保护违法违规建设项目的通知》（苏环委办〔2015〕26号）和《关于做好全面清理整治环境保护违法违规建设项目工作的通知》（连环委〔2015〕25号），皇马农化“**2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目**”属“登记一批”建设项目，应进行自查评估。

草铵膦及邻甲基联苯甲醇产品符合国家及地方产业政策要求；选址符合《江苏省生态红线区域保护规划》要求；周边环境保护目标均位于卫生防护距离之外，满足防护要求；产品总体工艺及设备处于国内先进水平；各项污染治理得当，经有效处理后可保证污染物稳定达标排放，对外环境影响较小，不会降低区域功能类别，并能满足总量控制要求；公司已制定环境风险应急预案，经采取有效的事故防范，减缓措施，项目环境风险水平是可接受的。

综上所述，皇马农化“**2000t/a 草铵膦农药原药、5000t/a50%草铵膦原药母液及 10000t/a18%草铵膦水剂、1000t/a 邻甲基联苯甲醇项目**”满足登记一批的要求，可申请登记备案，纳入日常环境管理。

9.2 持续改进建议

通过本次自查对皇马农化环境现状的分析，提出进一步提高皇马农化环境管理及环境保护水平的持续整改建议：完善环境管理机构和环境管理制度，根据需要设置专业环境保护管理人员，认真执行环境监测计划，做好日常环境监督管理；加强厂区各项环保治理设施的日常维护，确保其正常稳定运行；完善环境风险应急预案，定期演练；进一步提高企业环境管理水平，积极开展相关专业知识的学习和培训；推行清洁生产，提高资源利用率，降低原料消耗量，减少污染物排放量。