

土壤污染重点监管单位有毒有害物质 排放报告表（2022 年）

企业名称：浙江来益生物技术有限公司（盖章）

填报日期：2023.09.21

声明：本单位对该报告的全面性、真实性、准确性负责，承担因报告不全面、不真实、不准确而引发的法律和经济责任。

填写说明

一、《中华人民共和国土壤污染防治法》第二十一条规定，土壤污染重点监管单位应当严格控制有毒有害物质排放，并按年度向生态环境主管部门报告排放情况。

二、“有毒有害物质”是指对公众健康、生态环境有危害和不良影响的物质，包含天然有毒有害物质和人工合成有毒有害物质。具体见附录 A。

三、土壤污染重点监管单位应当按年度如实填写本单位通过废气、废水及固体废物等形式排放的有毒有害物质情况并向生态环境主管部门报告。需要进行排放报告的有毒有害物质名录详见附录 A。

四、年度许可排放量或年度许可产生量按照单位申领的《排污许可证》所载数据如实填写；年度实际排放量或年度实际产生量按照《排污许可证申请与核发技术规范 总则》核算，与单位编制提交的《排污许可证执行报告》保持一致。

五、大气有毒有害物质排放量为有组织废气主要排放口、一般排放口、无组织排放、其他排放情形的排放量的总和。

六、废水有毒有害物质排放量为主要排放口和一般排放口的排放量的总和。

七、产生危险废物的土壤污染重点监管单位，登录省固废信息化平台填报管理计划的，视同执行该部分有毒有害物质排放报告，可不纳入本报告。

一、企业基本情况

浙江来益生物技术有限公司申报项目：

1、2004年，企业申报了《浙江来益生物技术有限公司技改项目》，该项目产品主要包括年产6万盒农药、兽药残留快速检测生物试剂盒生产线、年产2000吨饲料添加剂烟酰胺(VB3)生产线、年产3000吨0.3%雷公藤甲素等生物农药制剂及年产30公斤高油菜甾醇内酯等植物生长调节剂生产线。原绍兴市环保局于当年9月以“绍市环[2004]48号”对其进行了批复。目前，该项目仅饲料添加剂烟酰胺(VB3)生产线投产，其它产品均未建。

2、“改建年产2000吨饲料添加剂烟酰胺生产线为年产200吨饲料添加剂烟酰胺、70吨本芬醇中间体胺化物和80吨吉他霉素原料生产线技改项目”由原浙江省环保厅于2007年6月以“浙环建[2007]50号”对其进行了批复，并于2009年6月通过了“三同时”环保竣工验收（浙环建验[2009]51号）。该项目实施后原有VB3生产线产量由批复的2000t/a调整为200t/a，并增加胺化物和吉他霉素原料两个产品。

3、“年产2000吨1,4-萘醌技改项目”于2010年2月由原绍兴市环保局以“绍市环[2010]39号”对其进行了批复，并于2012年11月通过了“三同时”环保竣工验收（绍市环建验[2011]226号）。该项目实施后企业原审批的年产3000吨0.3%雷公藤甲素等生物农药制剂项目取消建设。

4、“年产2000吨腐霉利、戊唑醇，吡蚜酮、异丙威等悬浮剂生产线和年产4000吨啶酰菌胺、醚菌酯、吡唑醚菌、苯醚甲环唑等水分散性粒剂生产线项目”于2013年3月由原嵊州市环保局以“嵊环审函开[2013]9号”进行了批复。悬浮剂生产线目前已于2018年4月验收(嵊环建验[2018]35号)，水分散性粒剂生产线未建。

5、“年产35吨盐酸去甲金霉素技改项目”于2016年11月由原嵊州市环保局以“嵊环审[2016]9号”予以批复，该项目取消吉他霉素产品，同时对胺化物生产线进行升级改造，目前在建。

6、“年产2000吨柠檬醛及1000吨异戊烯醇和年产100吨偶氮二甲酸二苄酯及年产100吨二甲氧基二氢咪喃技改项目”于2018年6月由原嵊州市环保局以“嵊环审[2018]11号”予以批复，该项目实施同时淘汰现有年产2000吨的1,4-萘醌产品，目前偶氮二甲酸二苄酯和二甲氧基二氢咪喃在试生产中。

7、“浙江来益生物技术有限公司年产200吨本芬醇、50吨氨磺必利、60吨抗肿瘤药物

等原料药及 225 吨间苯三酚系列产品技改项目环境影响报告书” 于 2020 年 12 月 4 日由浙江省生态环境厅以“浙环建[2020]10 号”。予以批复，目前本芬醇试生产中。

表 1-1 现有项目环评及“三同时”执行情况

项目名称		批复产量(t/a)	环评批复	验收情况	备注
1	16%苜·乙可湿性粉剂	300	绍市环[2004]48号	/	现状停产②
2	农药、兽药残留快速检测生物试剂盒	6万盒/年			已批未建，且已取消
3	高油菜甾醇内酯等植物生长调节剂	0.03			
4	0.3%雷公藤甲素等生物农药制剂	3000			
5	饲料添加剂烟酰胺(VB3)	200①			
6	吉他霉素原料	80	浙环建[2007]50号	浙环建验[2009]51号	已取消建设
7	胺化物	70			保留
8	1,4-萘醌	2000	绍市环[2010]39号	绍市环建验[2011]226号	已取消建设
9	腐霉利悬浮剂	2000	嵊环审函开[2013]9号	水气:企业自行验收;固、声:嵊环建验[2018]35号	/
10	戊唑醇悬浮剂				
11	吡蚜酮悬浮剂				
12	异丙威悬浮剂				
13	啶酰菌胺水分散性粒剂	4000		在建	
14	醚菌酯水分散性粒剂				
15	吡唑醚菌酯水分散性粒剂				
16	苯醚甲环唑水分散性粒剂				
17	盐酸去甲金霉素	35	嵊环审[2016]9号	/	/
18	柠檬醛	2000	嵊环审[2018]11号	/	已取消建设
19	异戊烯醇	1000/(2395.7③)			
20	偶氮二甲酸二苄酯	100			
21	二甲氧基二氢咪喃	100			
22	本芬醇	200	浙环建[2020]10号	在建	试生产中
23	氨磺必利	50			
24	抗肿瘤药物及中间体	94.7			
25	间苯三酚系列	225			在建

二、主要原辅料

根据《浙江来益生物技术有限公司年产 200 吨本芬醇、50 吨氨磺必利、60 吨抗肿瘤药

物等原料药及 225 吨间苯三酚系列产品技改项目环境影响报告书》和《浙江来益生物技术有限公司年产 2000 吨 1,4-萘醌技改项目环境影响报告书》，浙江来益生物技术有限公司主要生产见下表 2-1 到表 2-5。

表 2-1 浙江来益生物技术有限公司主要生产设备清单（胺化物）

序号	名称	规格型号	材质	数量(个)	备注
1	氯化釜	FR6300L (带夹套)	GL	2	氯化反应
2	结晶釜	FR6300L (带夹套)	GL	1	结晶
3	热水罐 (R201釜)	1000L	碳钢	3	/
4	冰醋酸进料罐	K500L	GL	1	/
5	密闭离心机	--	SS/PP	3	物料离心
6	双锥真空干燥机	1500L	GL	1	干燥
7	母液隔膜泵	气动、 ϕ 32口径	PP	1	物料转移
8	母液受罐	1000L (卧式)	GL	1	/
9	热水罐	1000L	CS	2	/
10	泄爆缓冲罐	10000L	CS	1	/
11	乙醇接收储罐	15000L (卧式)	不锈钢	2	/
12	氯气系统	1000KG	CS	2	液氯气化
13	液氯汽化器	500L	CS	1	真空系统
14	氯气缓冲罐	400L	CS	1	/
15	冰醋酸储罐	40000L (卧式)	SS	1	/
16	尾气吸收系统	整套系统	PP	2	尾气吸收
17	溶解釜	5000L	不锈钢	1	氯化物溶解
18	酰化釜	FR5000L	搪玻璃	1	酰化反应
19	酸化釜	FR10000L	搪玻璃	1	酸化分层
20	蒸馏釜	6300L	不锈钢	1	回收溶剂
21	氯化物滴加罐	500L	不锈钢	1	/
22	氯乙酰氯中转罐	500L	搪玻璃	1	/
23	进料罐	FR5000L (卧式)	搪玻璃	1	/
24	中转罐	500L	搪玻璃	1	/
25	无水乙醇进料罐	2000L	不锈钢	2	/
26	二氯甲烷接收罐	4000L (带盘管)	不锈钢	2	/
27	缓冲罐	100L	不锈钢	1	/
28	真空缓冲罐	200L	不锈钢	1	/
29	冷阱接受罐	200L	不锈钢	1	/
30	盐酸贮罐	20 m ³	PP	1	/
31	泄爆罐	10000L	碳钢	2	/
32	列管立式冷凝器	10 m ²	不锈钢	1	/
33	螺旋板冷凝器	20 m ²	不锈钢	1	/
	螺旋板冷凝器	10 m ²	不锈钢	1	/
	冷阱	10 m ²	不锈钢	2	/
34	二氯甲烷储罐	20000L(卧式带盘管)	不锈钢	1	/
35	还原釜	6300L	不锈钢	1	环氧化反应
36	蒸馏胺化釜	10000L	不锈钢	1	胺化反应及蒸馏

序号	名称	规格型号	材质	数量(个)	备注
37	配料釜	1500L	不锈钢	1	/
38	无水乙醇进料罐	2500L	不锈钢	1	/
39	列管立式冷凝器	15 m2	不锈钢	1	/
40	列管卧式冷凝器	40 m2	不锈钢	1	/
41	列管立式冷凝器	20 m2	不锈钢	5	/
42	结晶釜	3000L	不锈钢	1	物料结晶
43	分层蒸馏釜	5000L	不锈钢	1	分层蒸馏
44	二正丁胺进料罐	2000L	不锈钢	1	/
45	二正丁胺接受罐	2000L	不锈钢	2	/
46	中转罐	380L	不锈钢	1	/
47	缓冲罐	300L	不锈钢	1	/
48	罗兹真空泵	ZJP-300	组合件	2	/
49	气动隔膜泵	DN25	不锈钢	1	/
50	密闭离心机	--	不锈钢	1	物料离心
51	双锥干燥机	SZG-2000	不锈钢	1	产品烘干
52	无水乙醇储罐	20000L(卧式带喷淋)	不锈钢	2	/
53	氯化釜	FR6300L (带夹套)	GL	2	氯化反应
54	结晶釜	FR6300L (带夹套)	GL	1	结晶

表 2-1 浙江来益生物技术有限公司主要生产设备清单 (二甲氧基二氢呋喃)

序号	名称	规格型号	介质	工段	操作温度(°C)	操作压力(MPa)	材质	数量
1	反应釜	V=3m ³	氯气、呋喃、甲醇、 甲醇钠、氯化钠、 二甲氧基二氢呋喃、 氯化氢	加成 反应	-15~- 5	常压	搪玻 璃	1
2	离心机	PBSB800	呋喃、甲醇、甲醇 钠、氯化钠、二甲 氧基二氢呋喃	离心	常温	常压	不锈 钢	1
3	粗馏釜	V=2m ³	呋喃、甲醇、甲醇 钠、氯化钠、二甲 氧基二氢呋喃	粗馏	90	常压	不锈 钢	1
4	粗馏塔	DN400×3000B X填料	呋喃、甲醇、甲醇 钠、二甲氧基二氢 呋喃		90	常压	不锈 钢	1
5	精馏釜	V=1m ³	呋喃、甲醇、甲醇 钠、氯化钠、二甲 氧基二氢呋喃	精馏	90	-0.095	不锈 钢	1
6	精馏塔	DN400×3000B X填料	呋喃、甲醇、甲醇 钠、二甲氧基二氢 呋喃		90	-0.095	不锈 钢	1
7	过滤器	--	呋喃、甲醇、甲醇 钠、二甲氧基二氢 呋喃	过滤	90	0.1	不锈 钢	1

序号	名称	规格型号	介质	工段	操作温度(°C)	操作压力(MPa)	材质	数量
8	真空系统(无油)	WLW-100	呋喃、甲醇、甲醇钠、二甲氧基二氢呋喃		90	0.1	不锈钢	1
9	隔膜泵	DN25	呋喃、甲醇、甲醇钠、氯化钠、二甲氧基二氢呋喃	物料输送	常温	/	不锈钢	2

表 2-3 浙江来益生物技术有限公司主要生产设备清单 (偶氮二甲酸二苄酯)

序号	设备名称	设备规格	介质	工段	操作温度(°C)	操作压力(MPa)	材质	数量
1	反应釜	3000L	水、二氯甲烷、水合肼	缩合反应、萃取分层	30	常压	搪玻璃	1
2	氯化反应釜	3000L	二氯甲烷、氯气、水	通氯反应	15	常压	搪玻璃	1
3	氯化反应釜	3000L	二氯甲烷、水	洗涤	25	常压	搪玻璃	2
4	结晶釜	2000L	二氯甲烷、正庚烷	浓缩、结晶	5	-0.09	搪玻璃	1
5	废水处理釜	3000L	酸性废水、氯化钠	废水预处理	常温	常压	搪玻璃	1
6	溶剂回收釜	2000L	正庚烷母液	回收正庚烷	60	-0.09	搪玻璃	1
7	配料釜	500L	水、碳酸氢钠	--	常温	常压	搪玻璃	1
8	冷凝器	6M2 (片式)	二氯甲烷	--	7	常压	搪玻璃	2
9	冷凝器	10M2 (片式)	二氯甲烷、正庚烷	--	-13	-0.09	搪玻璃	4
10	物料槽	500L	氯甲酸苄酯	--	7	常压	搪玻璃	1
11	二氯甲烷储罐	3000L, 内盘管	二氯甲烷	--	7	常压	SS304L	1
12	二氯甲烷接收罐	2000L, 带夹套	二氯甲烷	--	7	-0.08	搪玻璃	2
13	正庚烷接收罐	3000L	正庚烷	--	10	-0.09	搪玻璃	1
14	隔膜泵	DN25	水合肼、正庚烷	物料输送	常温	/	衬四氟	2
15	无油泵	DN25	二氯甲烷	物料输送	15	常压	衬四氟	4
16	压滤釜	500L	正庚烷、DBAD	压滤	5	0.1	SS316L	1

序号	设备名称	设备规格	介质	工段	操作温度 (°C)	操作压力 (MPa)	材质	数量
17	双锥干燥器	1000L	正庚烷、DBAD	干燥	20	-0.09	搪玻璃	1
18	真空系统(无油泵)	整套	二氯甲烷	物料输送	常温	-0.09	碳钢	3
19	尾气吸收装置	整套	氯气、氯化氢	含氯废气处理	30	常压	PP	1

表 2-4 浙江来益生物技术有限公司主要生产设备清单 (饲料添加剂烟酰胺(VB3), 已停产)

序号	设备名称	规格型号	数量
1	转化罐	10000L	2
2	碟片分离机		3
3	陶瓷膜回流罐		2
4	陶瓷膜酸洗罐		2
5	陶瓷膜碱洗罐		2
6	陶瓷膜系统		1
7	结晶罐	5000L、带搅拌、50-60转/分	2
8	离心机	SS-1000	3
9	气流干燥器	JG-100型、常州产	1
10	分装设备		1
11	外加热式蒸发器	20m ²	2

表 2-5 浙江来益生物技术有限公司主要生产设备清单 (1,4-萘醌 2016 年停产)

序号	设备名称	型号规格	材质	数量(台)	备注
1	配料釜	5500L配减速机BLD 防爆型	304	4	一台备用
2	反应釜	6500L配减速机 防爆型	304/16Mn	8	两台备用
3	萃取釜	13500L配减速机BLD 防爆型	Q235	4	一台备用
4	洗涤釜	13500L配减速机BLD 防爆型	Q235	4	一台备用
5	反应釜	GL-3000L	GL	1	
6	塔釜	3000L 1400×1800×8	304	2	
7	过滤器	实际为滤袋, 与萃取釜配套, 在凝析过滤工序中使用	304	8	
8	旋风分离器	200L 立式	Q235B	8	
9	填料塔	DN1200×4000、 DN1100×6000、 DN2000×4000、DN700×4000 、 DN400×8000、DN1000×3000	304	8	
10	填料塔	DN800×22400 BX500填料	304	2	
11	乙醇塔	DN700×23500	塔体304裙座	1	

			Q235B		
12	粗分塔	DN800×21200	塔体 304裙座 Q235B	1	
13	脱水塔	DN1400×22400	塔体 304裙座 Q235B	1	
14	精制塔	DN800×16900	塔体 304裙座 Q235B	1	
15	罗茨、磁力 泵	DN40、ZJP300等	304	25	物料输 送

三、主要生产设备

根据《浙江来益生物技术有限公司年产 200 吨本苄醇、50 吨氨磺必利、60 吨抗肿瘤药物等原料药及 225 吨间苯三酚系列产品技改项目环境影响报告书》和《浙江来益生物技术有限公司年产 2000 吨 1,4-萘醌技改项目环境影响报告书》，浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗情况见下表 3-1 和表 3-8。

表 3-1 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（胺化物）

序号	原辅料名称	规格	单耗(t/t 产品)	年消耗量(t/a)	储存方式
1	苄	工业级	1.19	82.98	卧罐
2	冰醋酸	99%	0.30	21.05	卧罐
3	液氯	99%	1.06	74.28	卧罐
4	二氯甲烷	99%	0.33	23.16	卧罐
5	氯乙酰氯	工业级	0.44	30.88	桶装
6	无水乙醇	99%	0.24	16.88	卧罐
7	硼氢化钠	工业级	0.12	8.24	袋装
8	二正丁胺	99%	0.46	32.22	卧罐
10	AlCl ₃	工业级	0.62	43.65	袋装
11	盐酸	30%	1.5	43.65	卧罐
12	氢氧化钠	工业级	0.075	7.72	袋装
13	氯化钠	工业级	0.075	7.72	袋装
合计		/	6.41	392.43	--

表 3-2 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（二甲氧基二氢咪喃）

序号	物料名称	规格	单耗(kg/t 产品)	年耗量(t/a)	备注
1	咪喃	99%	0.542	54.21	桶装
2	甲醇	99%	0.079	7.93	槽车
3	氯气	液氯	0.584	58.38	钢瓶
4	甲醇钠	99%	0.890	88.96	桶装
5	催化剂	工业级	0.008	0.83	袋装
合计		--	2.103	210.32	--

表 3-3 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（偶氮二甲酸二苄酯）

序号	物料名称	规格	单耗(t/t 产品)	年耗量(t/a)	备注
1	氯甲酸苄酯	98%	1.44	143.70	桶装

2	水合肼	80%	0.26	26.35	桶装
3	碳酸钠	工业级	0.49	49.10	袋装
4	二氯甲烷	99%	0.36	35.68	槽车
5	液氯	工业级	0.48	47.85	钢瓶
6	碳酸氢钠	工业级	0.37	36.75	袋装
7	正庚烷	99%	0.03	3.35	桶装
8	水	--	15.31	1531.1	--

表 3-4 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（饲料添加剂烟酰胺(VB3)，已停产）

产品	名称	规格	消耗量	
			单耗(t/t 产品)	年消耗 (t/a)
烟酰胺	底物(3-甲基吡啶)		0.85	170
	微生物催化剂		0.05	10
	氢氧化钠	工业级	0.001	0.2
	硝酸		0.001	0.2

表 3-5 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（1,4-萘醌 2016 年停产）

序号	名称	规格	消耗量		来源	包装/运输方式
			kg/t 产品	t/a		
1	萘酚(NPT)	≥99%，固体	1015.90	2031.8	国产	桶装
2	DMF	液体	23.90	47.8	国产	槽车
3	120#汽油	液体	23.25	46.4	国产	槽车
4	乙醇	液体	7.40	14.8	国产	槽车
5	助剂	液体	6.75	13.5	国产	桶装
6	催化剂	固体	24.50	49.0	国产	塑料袋
合计			1101.70	2203.3	/	/

表 3-6 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗
(16%苜·乙可湿性粉剂 2016 年停产)

产品	名称	消耗量	
		单耗(t/t 产品)	年消耗 (t/a)
苜·乙可湿性粉剂	苜嘧磺隆	0.06	18.0
	乙草胺	0.10	30.0
	填料	0.70	210.0
	分散剂	0.14	42.0

表 3-7 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗（吉他霉素 2013 年停产）

序号	物料名称	原环评		实际	
		单耗(kg/kg)	年耗(t/a)	单耗(kg/kg)	年耗(t/a)
1	葡萄糖	0.83	66.7	0.90	72.0
2	淀粉	3.25	260.1	3.75	300.0
3	黄豆粉	2.92	233.4	3.63	290.0
4	豆油	0.08	6.7	0.09	6.9
5	氯化钠	0.04	3.3	0.04	3.3
6	醋酸丁酯	0.33	26.7	0.38	30.0

序号	物料名称	原环评		实际	
7	30%液碱	2.50	200.0	3.12	250.0
8	盐酸	0.17	13.3	0.14	11.3
9	片碱	0.17	13.3	0.13	10.3
合计		10.29	823.5	12.18	973.8

表 3-8 浙江来益生物技术有限公司主要原辅材料消耗 (农药悬浮剂, 已停产)

产品	名称	消耗量	
		单耗(t/t 产品)	年消耗 (t/a)
农药悬浮剂	腐霉利	/	350
	戊唑醇	/	50
	吡蚜酮	/	100
	异丙威	/	200
	助剂	/	1300

四、主要生产工艺

企业生产工艺流程见图 4-1 到 4-10 下。

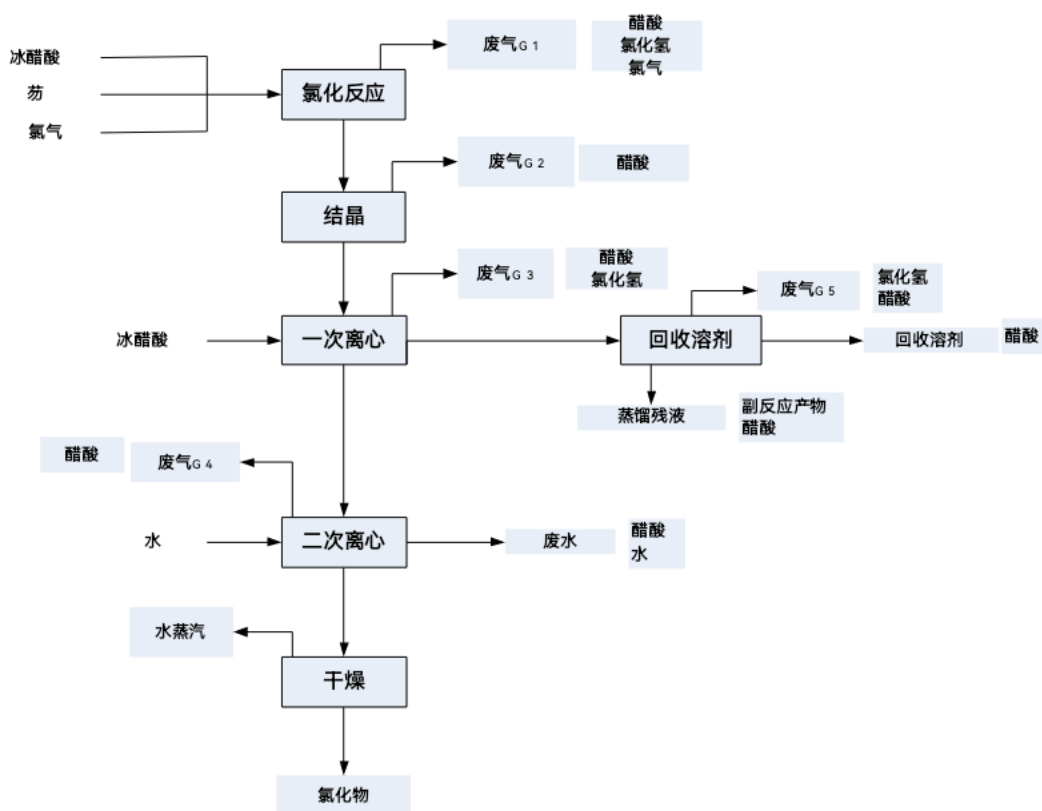


图 4-1 胺化物生产工艺流程图 (氯化工段)

将冰醋酸(管道输送)输送至反应釜中, 而后加入原料苄(固体投料器投料), 在 35~45℃通入氯, 液氯经汽化器气化, 从液面下通入, 通氯进行反应, 反应至一定程度后升温以赶走大

部分的氯化氢，同时将产物溶解。含氯废气去多级降膜吸收装置。再将物料冷至 18~22℃析出纯的产物（氯化物），离心，离心物用少量冰醋酸洗涤，离心母液去精馏塔回收冰醋酸，车间套用，套用至一定程度更换，更换的乙酸经精馏后作为副产品，精馏残液作为固废委托处置。离心物再采用清水洗涤，原采用人工出料，离心工序设隔间，同时设置集气装置，收集的废气去废气处理装置，整改后采用离心采用自动卸料(该项措施目前已完成)，出料后采用密闭通车转移至双锥干燥器真空干燥后即为氯化物，水洗离心洗涤液作为废水处理。

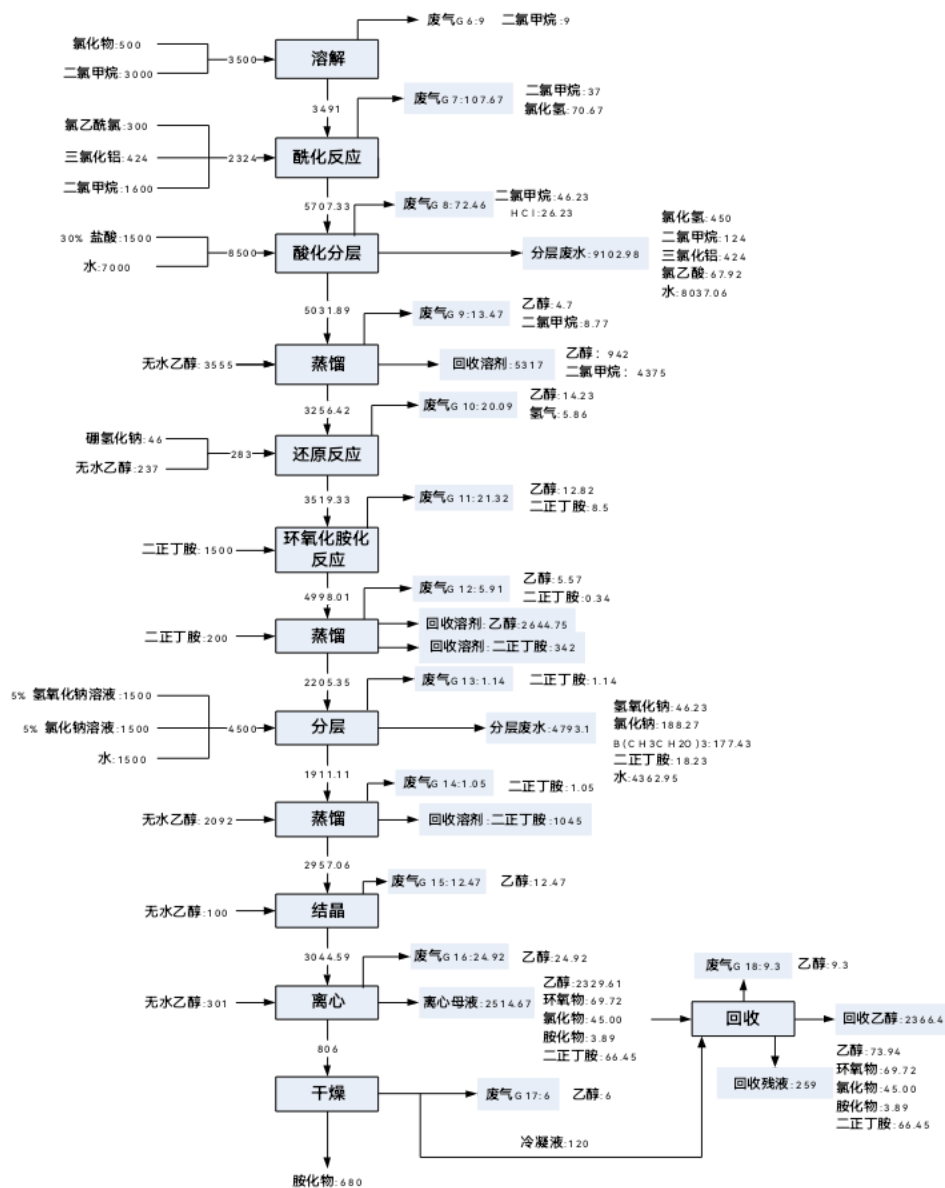


图 4-2 胺化物生产工艺流程图（胺化工段）

工艺说明：

(1)酰化反应

将氯化物溶于二氯甲烷；控制反应釜内温 0 ~ 5℃，将氯化物的二氯甲烷溶液缓慢滴加入

氯化铝、氯乙酰氯及二氯甲烷的混合液中，滴加完毕保温搅拌至少 30 分钟；反应结束后，反应转入盐酸一水的混合液中，分解掉产物的氯化铝络合物，分层；有机层水洗，分层，分层废水排入废水站酸池预处理后进入生化系统；有机层原环评为蒸干回收二氯甲烷后再加乙醇溶解。但实际操作过程后，由于二氯甲烷蒸干后，残留物会粘着在反应釜内壁上，用乙醇溶剂难以进行有效的洗涤，容易造成物料损耗，经企业不断探索研究后，目前该有机层先进入蒸馏塔回收约 3/4 的二氯甲烷后，再一边加入乙醇一边继续蒸馏回收二氯甲烷。

(2)还原反应

酰化物悬浮于乙醇中，将反应液温度降至 $<0^{\circ}\text{C}$ ，控制内温 $\leq 5^{\circ}\text{C}$ ，在 0.5 ~ 2.5 小时内向反应液分次加入硼氢化钠，加毕，保温反应至少 30 分钟。

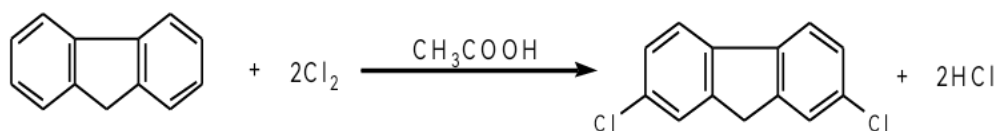
(3)胺化反应

在上述混合液中加入二正丁胺，环氧物同加入的二正丁胺进行加成反应生成胺化物，反应物料由悬浮液变为溶液，升温蒸去乙醇，再加入少量二正丁胺继续蒸馏，蒸毕继续升温至 $145 \sim 152^{\circ}\text{C}$ 保温反应 3 ~ 6 小时；反应完毕将内温降至 $55 \sim 75^{\circ}\text{C}$ ，加入氢氧化钠溶液分层，分去水层，留下有机层，再依次用氯化钠溶液，水洗涤有机层，分层废水排入废水站酸池预处理后进入生化系统；有机层减压蒸去二正丁胺，蒸毕，加入无水乙醇溶解；降温至 $0 \sim 5^{\circ}\text{C}$ 结晶，离心甩滤，离心母液直接去精馏塔回收乙醇，目前该残液则送绍兴华鑫环保科技有限公司焚烧处理。离心物料进入双锥干燥后即得本苈醇中间体胺化物。

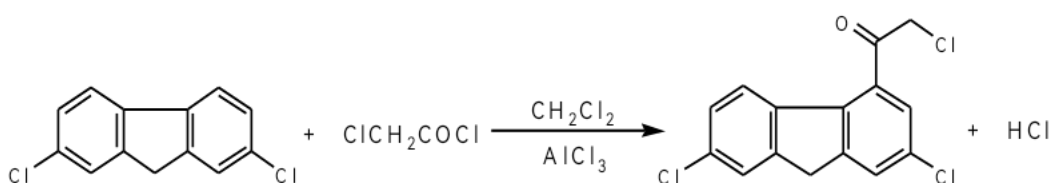
胺化物生产工艺以苈为原料，通氯反应生成氯化物，再经滴加氯乙酰氯进行酰化生成酰化物，酰化物经还原反应后在乙醇溶液下与二正丁胺进行加成反应得到胺化物。

方程式如下：

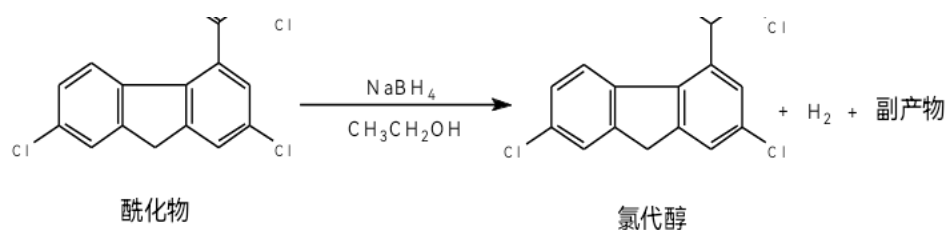
①氯化反应



②酰化反应



③还原



④胺化物的制备

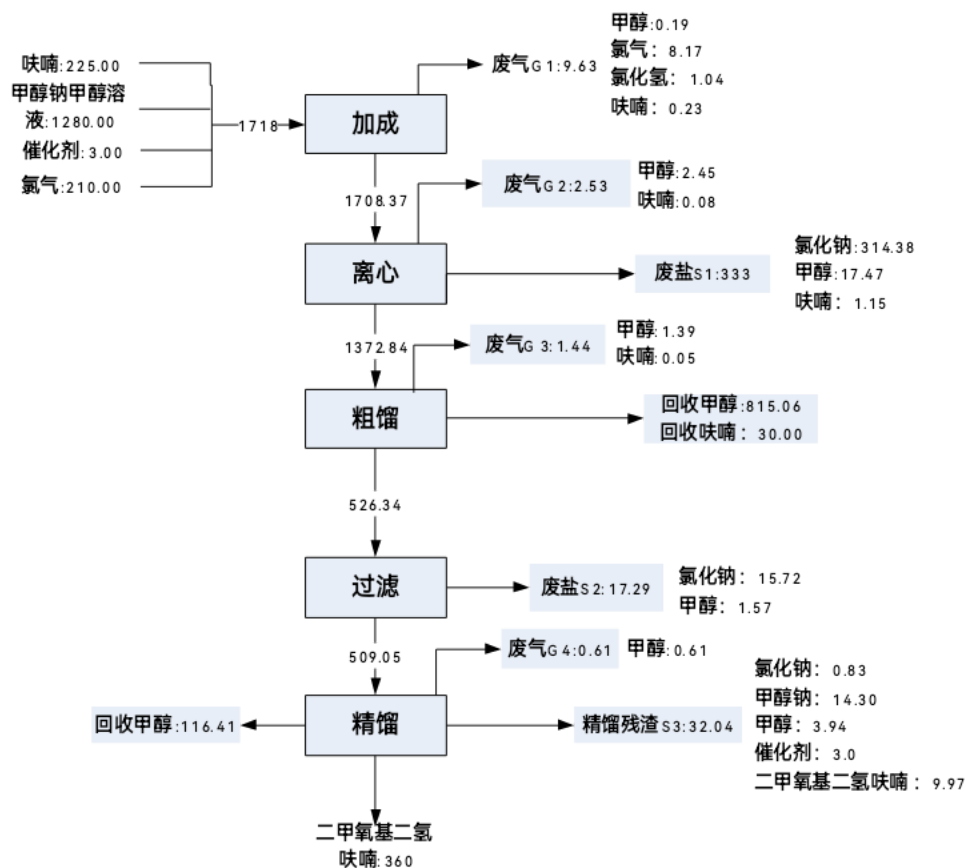
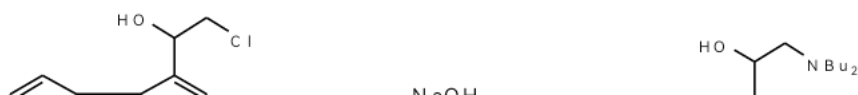


图 4-3 二甲氧基二氢味喃工艺流程图

生产工艺流程说明:

工艺说明:

向反应釜中投入味喃 240kg、催化剂 3kg、25%的甲醇钠甲醇溶液 1280kg，搅拌降温至 0~5℃时，开始缓慢通入氯气，保持稳度反应，通过气相判断终点，当味喃剩余 15%左右时停止通氯气，合计通入氯气 210kg，然后继续搅拌除去剩余氯气和 HCl。

反应结束后，静置一段时间，然后放料至密闭式离心设备进行离心过滤，除去反应生成的氯化钠，滤液进行一次精馏分离出溶剂甲醇和呋喃，母液通过过滤器除去精馏过程中析出的盐分及杂质，再进行一次精馏，可回收少量的甲醇，并得到最终产品 2,5-二甲氧基-2,5-二氢呋喃。

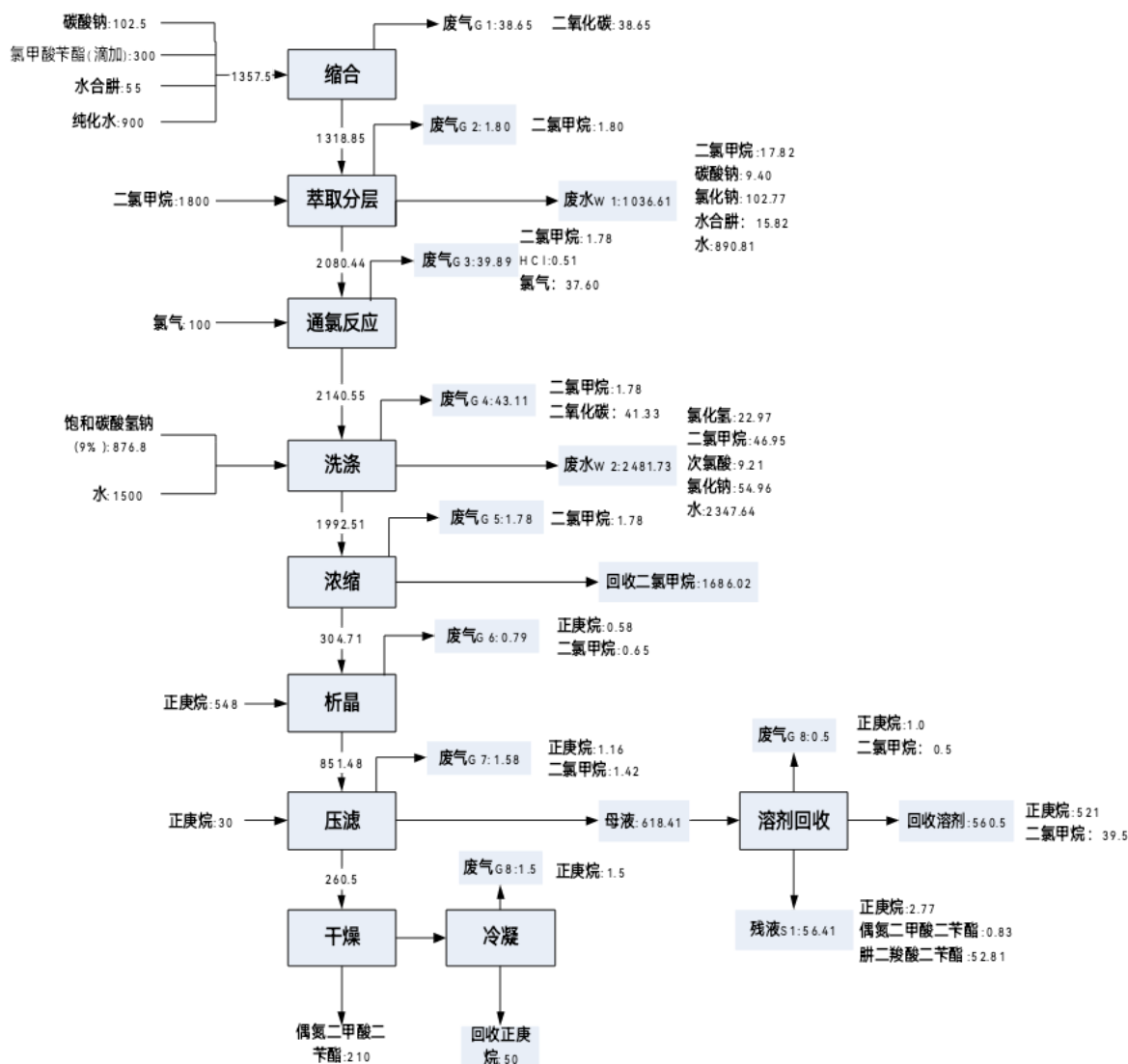


图 4-4 偶氮二甲酸二苄酯生产工艺流程图

工艺说明:

①缩合反应

在搪玻璃反应釜中，依次加入 900kg 纯水、55kg 水合肼和 102.5kg 碳酸钠，于 20~30℃ 搅拌溶解。溶解澄清后，缓慢滴加氯甲酸苄酯共计 300kg，滴加过程控温 30~35℃。滴加结束，继续保温搅拌反应 2h。

反应结束后加入 1800kg 二氯甲烷，搅拌萃取分层。静置后分为上下两层，分出下层物

料层，上层作为废水排放；物料层放入氯化反应釜。

②氯化反应

将装有上步来料的氯化反应釜控制温度在 15~25℃之间，然后通入氯气，点板检测反应终点，合计通入氯气 100kg。反应结束后，加入 500kg 水洗去部分水溶性物质（主要是氯化氢），再加入 876.8kg 饱和碳酸氢钠(9%)中和反应物料中酸性物质，最后再用 1000kg 清水洗涤至中性。静置分层，分去水层作为废水排放；有机层进行蒸馏浓缩，回收二氯甲烷。蒸馏完毕后再加入 548kg 正庚烷，同时将结晶液降温至 0~10℃，保温搅拌析晶 2h。放料至密闭式压滤釜进行氮气过滤，一次压滤后再加入 30kg 正庚烷洗涤后再次压滤，得到偶氮二甲酸二苄酯湿品；压滤母液去回收其中溶剂。湿品投入双锥干燥器于 20~30℃真空干燥 15h 以上得偶氮二甲酸二苄酯成品。

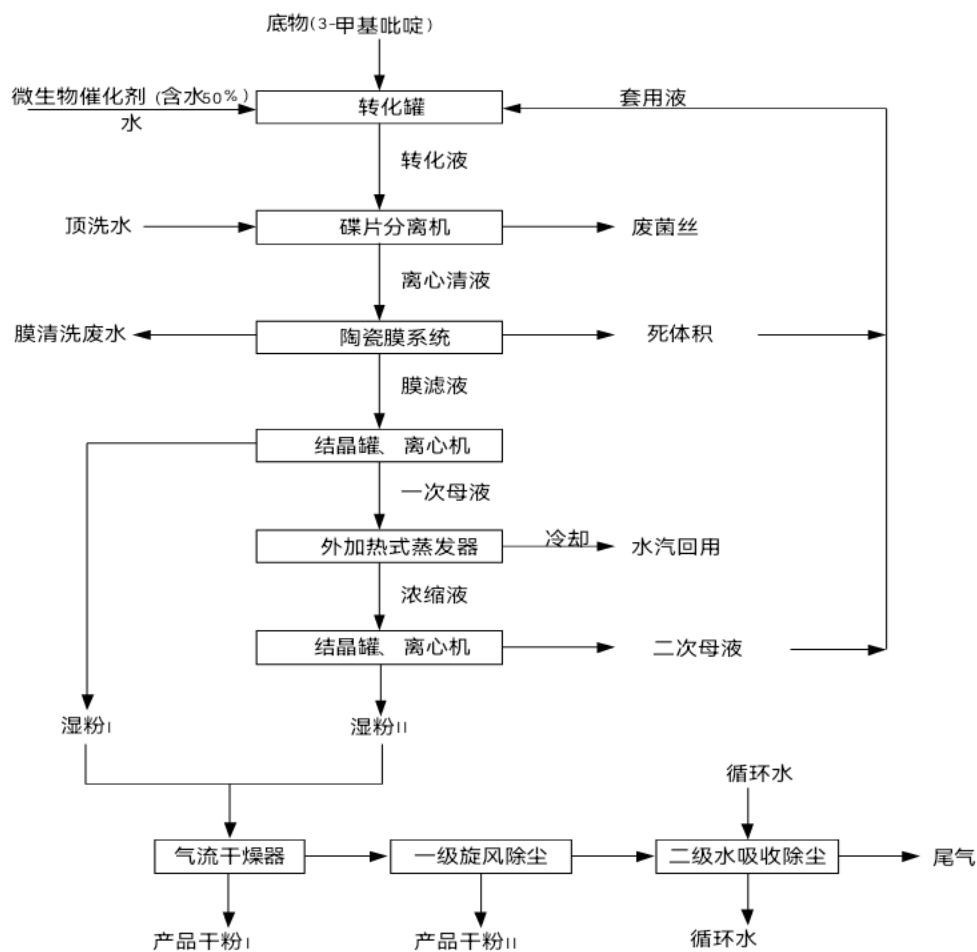


图 4-5 饲料添加剂烟酰胺(VB3)生产工艺流程图

工艺说明：

将来自贮罐和微生物催化剂贮罐的底物和微生物装入转化罐，加入底物、催化剂(含水 50%)，另外加水及套用液在常温下进行生物转化。转化完成后，转化液采用碟片分离机进行

分离，产生离心清液进入转化液贮罐贮存，适量水洗涤离心物，离心物为废菌丝。

来自转化液贮罐的分离液，经过陶瓷膜系统进行超滤，可得膜滤液，进入膜滤液贮罐贮存；另外产生的死体积回流套用。膜滤液进入结晶罐进行降温结晶，再经过离心机分离，可得湿粉、一次母液；一次母液经外加热式蒸发器加热水蒸发浓缩后，再去结晶罐结晶、离心机分离可得湿粉，二次母液回流套用。

湿粉进入气流干燥器进行干燥，其原理为湿物料经输送机与加热后的自然空气同时进入干燥器。干燥后的产品从旋风分离器排出，一部分飞粉由旋风除尘器得到回收利用。

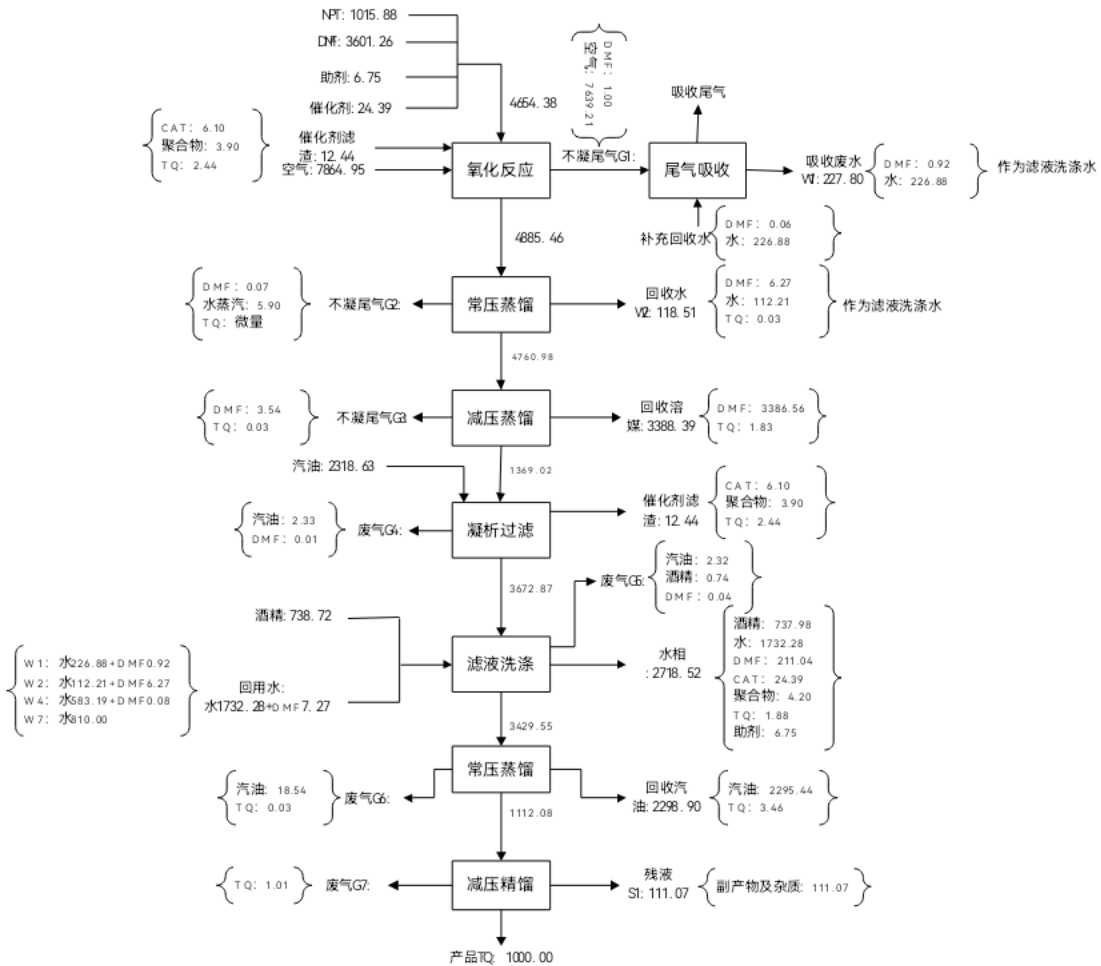


图 4-6 1,4-萘醌生产工艺流程图 (制备工艺)

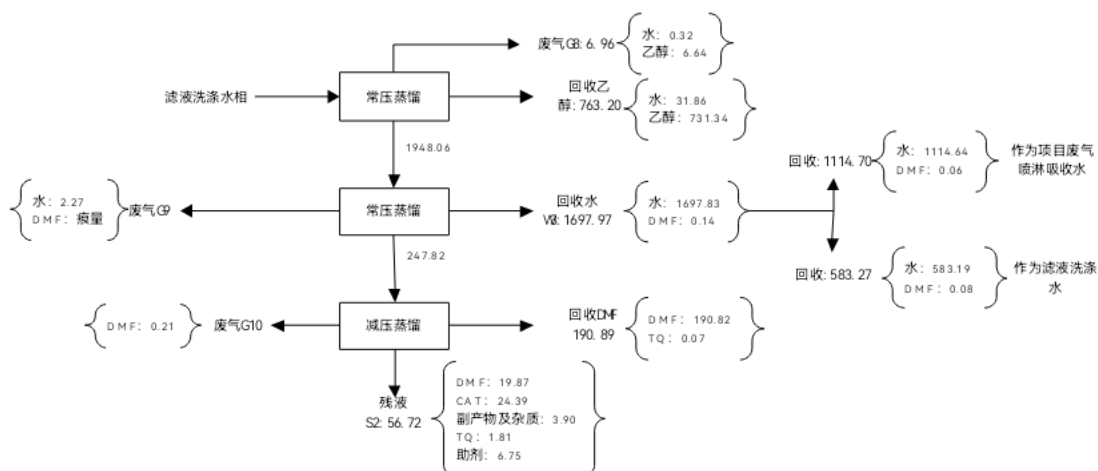


图 4-7 1,4-萘醌生产工艺流程图（水相回收工艺）

工艺说明：

一、粗品制备(氧化反应)

在配料釜中，加入 NPT 和 DMF，助剂和催化剂，然后转入氧化反应釜中，通入压缩空气进行反应一定时间使 NPT 转化为 TQ，反应尾气主要组成为空气和少量 DMF，经深冷、气液分离及喷淋塔吸收脱除夹带的溶媒 DMF 后直接高空排放。反应母液转入物料罐储存，该流程均为间歇操作，总用时 8 小时。助剂中含有一定成分的 DMF 抑制剂，可抑制生产过程中 DMF 的水解，水解率控制 0.003%(30ppm)以内。本项目生产线氧化反应完成后须静置搅拌，一套装置配套两个反应釜交叉使用，但不同时出料。

二、精制工段

1、氧化反应母液经浓缩塔常压蒸馏回收水，再采用减压蒸馏回收 DMF，回收后的母液加入 120#汽油，析出部分催化剂及副产物，采用滤袋滤去析出来的催化剂及副产物。

2、滤液采用乙醇与水的混合液洗涤，洗去 TQ 萃取液中的水溶物及其它一些溶于乙醇的有机物。洗涤后分为有机相和水相。

3、有机相进行常压蒸馏回收 120#汽油，蒸馏后所得 TQ 粗品进入产品塔再进行减压精馏提纯，塔顶产出精品 TQ，塔底产出残液（主要为聚合物）收集后去焚烧处理。

4、水相为乙醇与水的混合液，水相经浓缩塔及多效精馏塔回收乙醇及洗涤水，回收的乙醇及水均套用，回收工序均为连续操作过程。

5、其中 TQ 萃取和洗涤为间歇操作，其余为连续操作过程。所有减压浓缩及精馏回收装置的真空尾气都配置深冷器及水喷淋吸收塔。

TQ 以 NPT 和压缩空气为原料，在极少量催化剂存在下进行氧化反应生成，以 NPT 为标准，反应的摩尔收率为 93.0%；反应反应式如下：

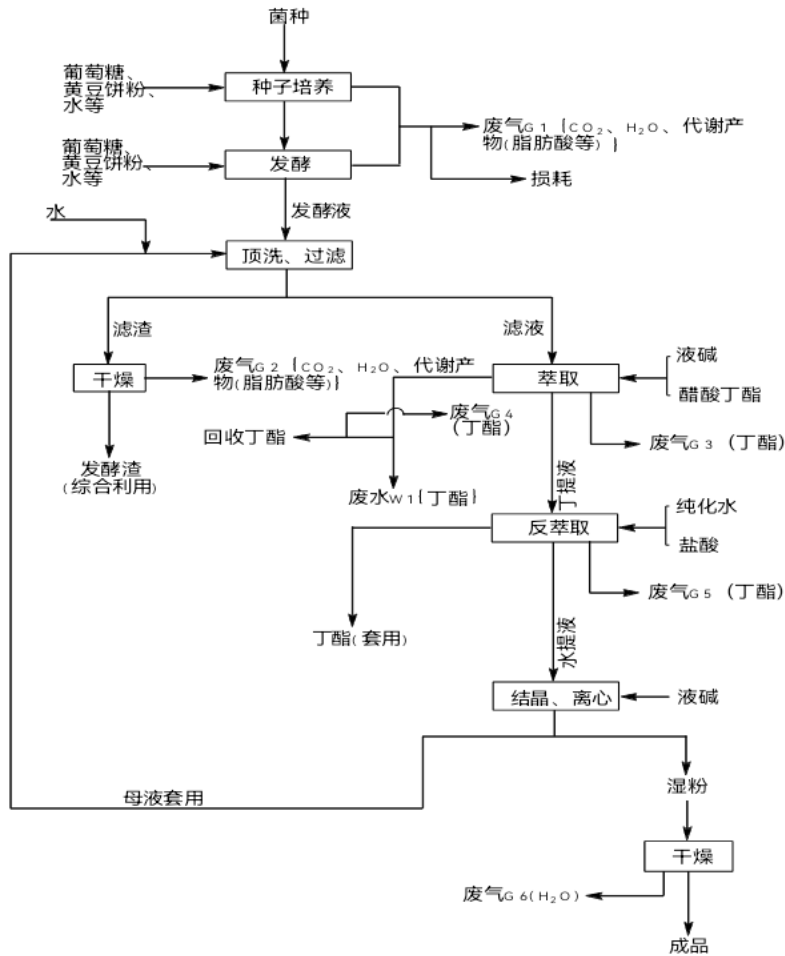
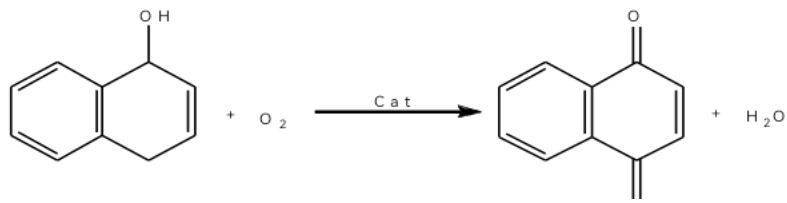


图 4-8 吉他霉素生产工艺流程图

工艺说明：

(1)菌种在 20~30℃条件下，经一、二级种子罐培养后，进入发酵罐发酵，主要采用葡萄糖、黄豆粉等菌种所需营养物质进行培养，培养发酵过程中产生废气，主要是二氧化碳、水和菌种代谢产物。

(2)发酵渣经板框过滤后滤液用醋酸丁酯萃取得萃取液。滤渣由于富含蛋白质，出售作为肥料原料。

(3)萃取液在 pH3~4 的条件下，加入纯化水分层后得水提液，丁酯回收套用。

(4)水提液中加入碱液结晶，离心后得湿粉，离心母液则套用作顶洗水。

(5)湿粉经双锥干燥即为成品。

4.1.4.7 16%苜·乙可湿性粉剂生产工艺流程

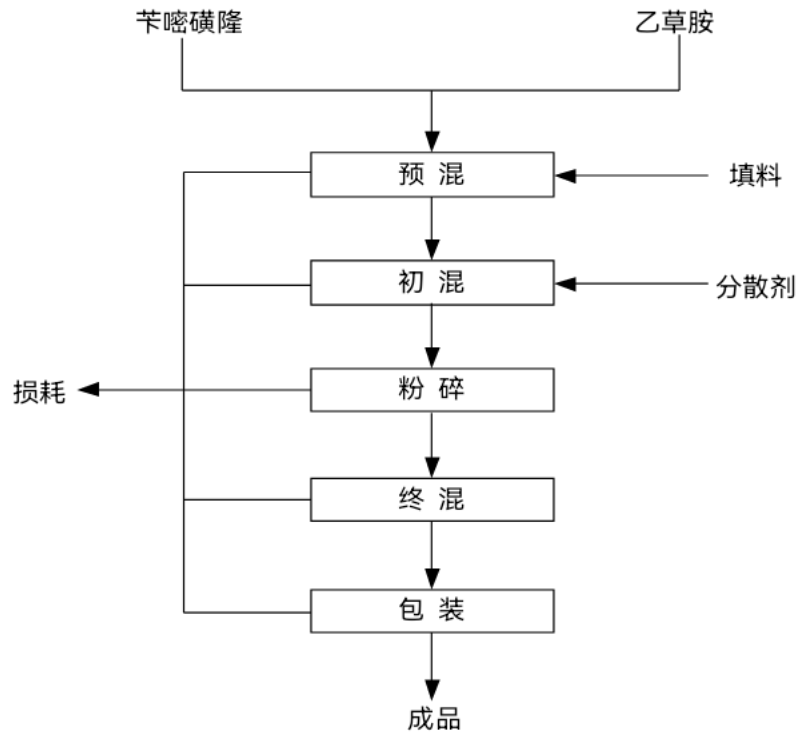


图 4-9 吉他霉素 16%苜·乙可湿性粉剂生产工艺流程图

工艺说明：

将苜嘧磺隆和乙草胺按工艺要求准备称量后，用 DSH-1000L 混合机进行预混合，混合时根据配量要求加入填料。经预混后的物料再加入分散剂，使用 DSH-2000L 双螺全混合机进行初混后进入 AMD30 超细粉碎机，粉碎过筛后及时送中间站并进行半成品化验，最后根据要求完成终混。然后按照包装指令和化验报告单，对混好的苜·乙可湿性粉进行分装，最后进行包装送入仓库待检，完成产品入库。

4.1.4.8 农药悬浮剂生产工艺流程

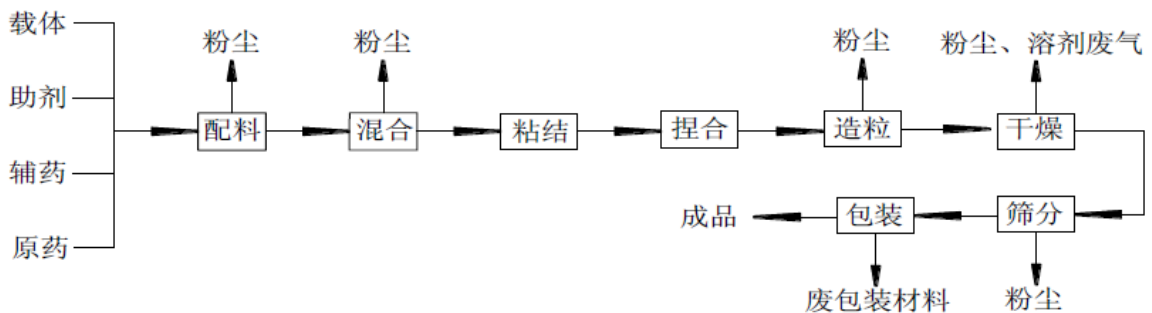


图 4-10 农药悬浮剂生产工艺流程图

工艺说明：

按批称取各类原料，配料混合，经粘结、捏合、造粒干燥、筛分处理后得到成品。

五、企业产排污情况

企业产排污环情况见表 5-1。

表 5-1 企业产排污情况

序号	类别	产排污工序	污染因子
1	废气	胺化物	氯化氢、氯气、乙酸、二氯甲烷、乙醇、二正丁胺
		烟酰胺	颗粒物
		16%苜·乙可湿性粉剂	颗粒物
		农药悬浮剂	颗粒物、VOCs
		吉他霉素	醋酸丁酯
		1,4-萘醌	乙醇、DMF、非甲烷总烃、氯化氢、甲醇、颗粒物
2	废水	胺化物	TN、CODcr、氯离子、AOX、二氯甲烷
		烟酰胺	CODcr、氨氮
		16%苜·乙可湿性粉剂	/
		农药悬浮剂	CODcr、氨氮
		吉他霉素	CODcr、氨氮
		1,4-萘醌	pH、CODcr、氨氮
3	固废	胺化物	醋酸回收残液、乙醇回收残液
		烟酰胺	VB3 工艺废菌丝
		16%苜·乙可湿性粉剂	收集粉尘
		农药悬浮剂	农药废物
		吉他霉素	发酵渣
		1,4-萘醌	萃取过滤滤渣 S1、水相回收系统残液 S3、水相回收系统残液 S3
		公用工程	污水站污泥、废包装桶/袋、生活垃圾、废活性炭、废机油
4	噪声	设备运行	等效连续 A 声级

对照附录 A，企业在生产过程中涉及的有毒有害物质主要为二氯甲烷、VOCs、以及危险废物，由于企业在省固废信息化平台填报管理计划，故本报告不对危险废物进行分析。

六、企业三废处置情况

1、废水

企业新增废水经新增废水调节池处理后与经过合成废水调节池的原有废水一起经“综合废水调节池+气浮系统+水解酸化池+水解酸化沉淀池+A/O池+二沉池+终沉池”处理后纳入污水管网，最终送至嵊新首创污水处理有限公司处理。

废水处理工艺流程图：

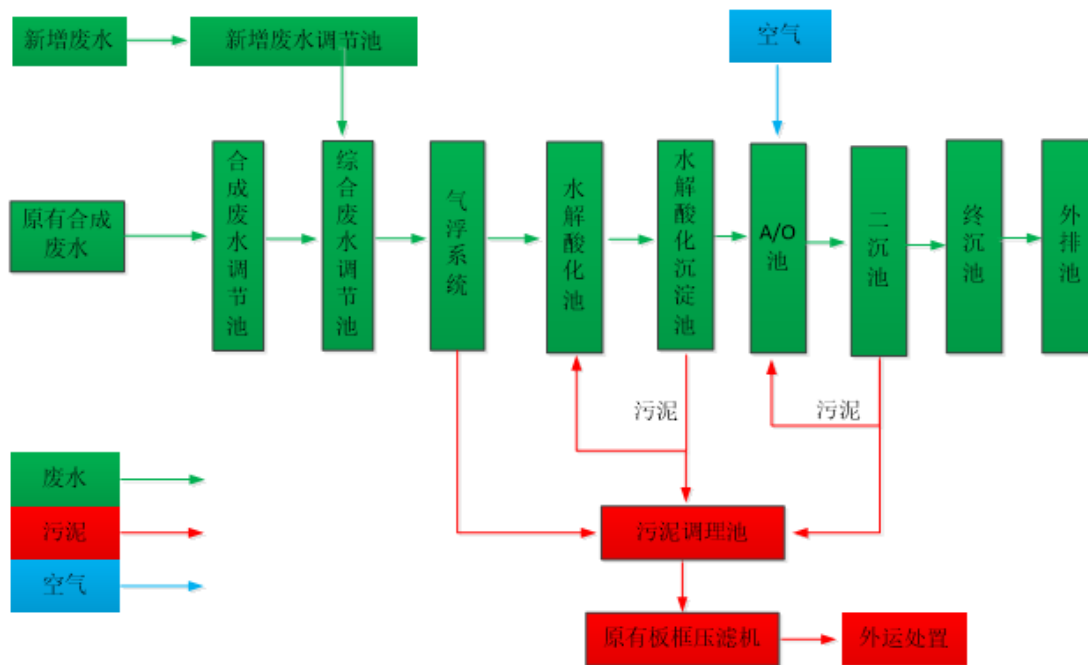


图 6-1 污水站处理工艺流程图

2、废气

废气处理工艺流程详见表6-2。

表6-2 企业现状废气防治措施概况

序号	排气口编号	废气装置	治理工艺	风量 (m ³ /h)	数量 (套)	排气筒高度及数量
1	FQ-001	车间尾气吸收系统	一级碱	13000	1	15米, 1个排气筒
2	FQ-002	污水站	一级水+一级碱	5700	1	15米, 1个排气筒
3	FQ-003	二氯甲烷深冷系统	低温水+冷冻盐水+液氮深冷+活性炭吸附	/	1	15米, 1个排气筒
4	FQ-004	车间尾气吸收系统	二级水+二级碱	230	1	25米, 1个排气筒

3、噪声

厂区平面布置采取了合理布置，通过采取综合减噪措施，控制厂界噪声，减弱噪声对周边环境的影响。

4、固废

企业建有一般固废仓库和危废仓库，危废仓库间内四周挖有沟槽防止废液漏出并配有收集池，门口张贴相应的标识标牌和周知卡。企业现产生的废包装袋、废活性炭、废机油、化验室废液、醋酸回收残液、乙醇回收残液、精馏残液、蒸馏残液、废包装材料收集后暂存与

危废仓库内，后委托有资质单位处置，生活垃圾委托环卫部门定时清运，污泥委托嵊州市环兴污泥处理有限公司处置，未沾染危化品的包装物由物资公司回收综合利用。

七、企业总平面布置图



图 7-1 企业总平面布置图

附件

大气有毒有害物质年度排放情况

序号	主要排放口说明（在排污许可证中的编号或位置）	有毒有害物质名称	年度许可排放量（t）	年度实际排放量（t）	是否超标及超标原因
1	DA006	二氯甲烷	/	/	/
2	DA006	VOCs	5.59	0.0696	未超标
3	DA007				

废水有毒有害物质年度排放情况

序号	主要排放口说明（在排污许可证中的编号或位置）	有毒有害物质名称	年度许可排放量（t）	年度实际排放量（t）	是否超标及超标原因
1	DW001	二氯甲烷	0	0	/

附录 A 有毒有害物质名录

序号	污染物项目	CAS 编号	名录来源
A 重金属和无机物			
A-1	砷（砷及其化合物）（含砷废物）	7440-38-2	1,2,3,4,5
A-2	镉（镉及其化合物）（含镉废物）	7440-43-9	1,2,4,5
A-3	铬（铬及其化合物）（含铬废物）	7440-47-3	2,3
A-4	铬(六价)（六价铬化合物）	18540-29-9	1,4,5
A-5	铜（含铜废物）	7440-50-8	3,4
A-6	铅（铅及其化合物）（含铅废物）	7439-92-1	1,2,3,4,5
A-7	汞（汞及其化合物）（含汞废物）	7439-97-6	1,2,3,4,5
A-8	镍（含镍废物）	7440-02-0	3,4
A-9	锑（含锑废物）	7440-36-0	3,4
A-10	铍(含铍废物)	7440-41-7	3,4
A-11	钴	7440-48-4	4
A-12	甲基汞	22967-92-6	4
A-13	钒	7440-62-2	4
A-14	氰化物(热处理含氰废物、无机氰化物废物)	57-12-5	3,4,5
A-15	锌（含锌废物）	-	3
A-16	硒（含硒废物）	-	3
A-17	碲（含碲废物）	-	3
A-18	铊(含铊废物)	7440-28-0	3,5
A-19	氟化物(无机氟化物废物)		3
A-20	钡(含钡废物)		3
B 挥发性有机物			
B-1	四氯化碳	56-23-5	4
B-2	氯仿(三氯甲烷)	67-66-3	1,2,4,5
B-3	氯甲烷	74-87-3	4
B-4	1,1-二氯乙烷	75-34-3	4
B-5	1,2-二氯乙烷	107-06-2	4
B-6	1,1-二氯乙烯	75-35-4	4,5
B-7	顺-1,2-二氯乙烯	156-59-2	4
B-8	反-1,2-二氯乙烯	156-60-5	4
B-9	二氯甲烷	75-09-2	1,2,4,5

序号	污染物项目	CAS 编号	名录来源
B-10	1,2-二氯丙烷	78-87-5	4,5
B-11	1,1,1,2-四氯乙烷	630-20-6	4
B-12	1,1,2,2-四氯乙烷	79-34-5	4
B-13	四氯乙烯	127-18-4	1,2,4,5
B-14	1,1,1-三氯乙烷	71-55-6	4
B-15	1,1,2-三氯乙烷	79-00-5	4
B-16	三氯乙烯	79-01-6	1,2,4,5
B-17	1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	4
B-18	氯乙烯	75-01-4	4
B-19	苯	71-43-2	4,5
B-20	氯苯	108-90-7	4
B-21	1,2-二氯苯	95-50-1	4
B-22	1,4-二氯苯	106-46-7	4
B-23	乙苯	100-41-4	4
B-24	苯乙烯	100-42-5	4
B-25	甲苯	108-88-3	4,5
B-26	间二甲苯 + 对二甲苯	108-38-3,106-42-3	4
B-27	邻二甲苯	95-47-6	4
B-28	一溴二氯甲烷	75-27-4	4
B-29	溴仿 (三溴甲烷)	75-25-2	4
B-30	二溴氯甲烷	124-48-1	4
B-31	1,2-二溴乙烷	106-93-4	4
B-32	甲醛	50-00-0	1,2,4,5
B-33	乙醛	75-07-0	2,5
B-34	1,3-丁二烯	106-99-0	5
C 半挥发性有机物			
C-1	硝基苯	98-95-3	4
C-2	苯胺	62-53-3	4
C-3	2-氯酚	95-57-8	4
C-4	苯并[a]蒽	56-55-3	4,5
C-5	苯并[a]芘	50-32-8	4,5
C-6	苯并[b]荧蒽	205-99-2	4,5
C-7	苯并[k]荧蒽	207-08-9	4,5

序号	污染物项目	CAS 编号	名录来源
C-8	屈	218-01-9	4
C-9	二苯并[a,h]蒽	53-70-3	4,5
C-10	苯并[1,2,3-cd]芘	193-39-5	4
C-11	萘	91-20-3	4,5
C-12	六氯环戊二烯	77-47-4	4
C-13	2,4-二硝基甲苯	121-14-2	4,5
C-14	2,4-二氯酚	120-83-2	4
C-15	2,4,6-三氯酚	88-06-2	4
C-16	2,4-二硝基酚	51-28-5	4
C-17	五氯酚	87-86-5	4
C-18	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	117-81-7	4
C-19	邻苯二甲酸丁基苄酯	85-68-7	4
C-20	邻苯二甲酸二正辛酯	117-84-0	4
C-21	3,3'-二氯联苯胺	91-94-1	4
C-22	1,2,4-三氯苯	120-82-1	5
C-23	5-叔丁基-2,4,6-三硝基间二甲苯 (二甲苯麝香)	81-15-2	5
C-24	N,N'-二甲苯基-对苯二胺	27417-40-9	5
C-25	短链氯化石蜡	85535-84-8, 68920-70-7, 71011-12-6, 85536-22-7, 85681-73-8, 108171-26-2	5
C-26	六氯代-1,3-环戊二烯	77-47-4	5
C-27	六溴环十二烷	25637-99-4, 3194-55-6, 134237-50-6, 134237-51-7, 134237-52-8	5
C-28	全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟	1763-23-1, 307-35-7, 2795-39-3, 29457-72-5, 29081-56-9, 70225-14-8,	5

序号	污染物项目	CAS 编号	名录来源
		56773-42-3, 251099-16-8	
C-29	壬基酚及壬基酚聚氧乙烯醚	25154-52-3, 84852-15-3, 9016-45-9	5
C-30	十溴二苯醚	1163-19-5	5
C-31	2,4,6-三叔丁基苯酚	732-26-3	5
C-32	苯并[a]菲	218-01-9	5
C-33	蒽	120-12-7	5
C-34	邻甲苯胺	95-53-4	5
C-35	磷酸三(2-氯乙基)酯	115-96-8	5
C-36	六氯丁二烯	87-68-3	5
C-37	五氯苯	608-93-5	5
C-38	全氟辛酸 (PFOA) 及其盐类和相关化合物	335-67-1(全氟辛 酸)	5
C-39	五氯苯酚及其盐类和酯类	87-86-5, 131-52-2, 27735-64-4, 3772-94-9, 1825-21-4	5
C-40	五氯苯硫酚	133-49-3	5
C-41	异丙基苯酚磷酸酯	68937-41-7	5
D 有机农药类			
D-1	阿特拉津	1912-24-9	4
D-2	氯丹	12789-03-6	4
D-3	p,p'-滴滴滴	72-54-8	4
D-4	p,p'-滴滴伊	72-55-9	4
D-5	滴滴涕	50-29-3	4
D-6	敌敌畏	62-73-7	4
D-7	乐果	60-51-5	4
D-8	硫丹	115-29-7	4
D-9	七氯	76-44-8	4
D-10	α -六六六	319-84-6	4
D-11	β -六六六	319-85-7	4

序号	污染物项目	CAS 编号	名录来源
D-12	γ-六六六	58-89-9	4
D-13	六氯苯	118-74-1	4,5
D-14	灭蚁灵	2385-85-5	4
E 多氯联苯、多溴联苯和二噁英类			
E-1	多氯联苯(总量) (多氯联苯类废物)	-	3,4
E-2	3,3',4,4',5-五氯联苯(PCB126)	57465-28-8	4
E-3	3,3',4,4',5,5'-六氯联苯(PCB169)	32774-16-6	4
E-4	二噁英类(总毒性当量)(多氯二苯并对二噁英和多氯二苯并呋喃)	-	4,5
E-5	多溴联苯(总量)(多溴联苯类废物)	-	3,4
F 石油烃类、石棉类及其他			
F-1	石油烃(C10-C40) ((油/水、烃/水混合物或乳化液; 废矿物油与含矿物油废物)	-	3,4
F-2	石棉	-	3
F-3	其他根据国家法律有关规定应当纳入有毒有害物质管理的物质		6
F-4	国家危险废物名录中的其他危险废物	-	3
F-5	根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的固体废物	-	3
F-6	其他地方建设用地土壤污染风险管控标准管控的污染物		4

名录来源:

1. 列入《中华人民共和国水污染防治法》规定的有毒有害水污染物名录的污染物 (《有毒有害水污染物名录(第一批)》);
2. 列入《中华人民共和国大气污染防治法》规定的有毒有害大气污染物名录的污染物 (《有毒有害大气污染物名录(2018年)》);
3. 《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》规定的危险废物 (《国家危险废物名录(2021)》及根据国家规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险特性的固体废物);
4. 国家和地方建设用地土壤污染风险管控标准管控的污染物 (《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准 GB36600-2018》);
5. 列入优先控制化学品名录内的物质 (《优先控制化学品名录(第一批)》、《优先控制化学品名录(第二批)》);
6. 其他根据国家法律有关规定应当纳入有毒有害物质管理的物质。

