

江苏托球农化股份有限公司 土壤及地下水自行监测方案

委托单位：江苏托球农化股份有限公司

编制单位：盐城派新环境科技有限公司

二零二二年十二月

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

项目名称：江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

委托单位：江苏托球农化股份有限公司

编制单位：盐城派新环境科技有限公司

项目组成员

工作内容	姓名	专业	职称	联系方式	签名
项目负责人					
现场踏勘、 资料收集与 报告编制					
报告初审					
报告终审					
备注	该报告 年 月 日通过公司内部组织的审核				

目录

1.项目背景	1
1.1 项目由来	1
1.2 工作依据	1
1.2.1 法律法规和部门规章	1
1.2.2 地方法规与政策文件	2
1.2.3 技术规范及标准	2
1.3 调查目的和原则	2
1.3.1 调查目的	2
1.3.2 调查原则	3
1.4 工作内容及技术路线	4
2.企业概况	6
2.1 企业基本信息	6
2.2 企业地块用地历史	10
2.3 企业已有的环境调查和监测情况	17
3.地质资料	18
3.1 气候环境	18
3.2 地形地貌	18
3.3 区域水文地质情况	19
4.企业生产情况	23
4.1 生产概况	23
4.2 原辅料情况	27
4.3 生产工艺及产排污环节	31
4.4 产排污环节	90
4.5 企业生产平面图	93
4.6 重点场所及重点设施设备情况	94
4.6.1 五车间（1E区）	94
4.6.2 污水处理区域（1O区）	96
4.6.3 W车间（1T区）	97
4.6.4 重点场所及重点设施设备状况	99
5.重点监测单元识别与分类	100
5.1 重点单元情况	100
5.2 重点区域划分	101
5.1.2 关注污染物	104
5.1.3 污染物潜在迁移途径	104
6.土壤和地下水监测点位布设方案	104
6.1 点位设置平面图	105
6.2 各点位布设原因分析	107
6.3 各点位分析测试项目及选取原因	109
6.4 土壤采样深度	111
6.5 地下水采样深度	112

1. 项目背景

1.1 项目由来

江苏托球农化股份有限公司（以下简称“托球公司”）是由创立于 1967 年的江苏省盐城市电化厂改制而来，是盐城地区历史最早的农药企业，曾用名江苏省盐城市龙跃农药有限公司、江苏托球农化有限公司，2015 年更名为江苏托球农化股份有限公司。公司主要从事杀菌剂、杀虫剂、生长调节剂三大系列 20 多种剂型的农药产品生产和经营。

根据《中华人民共和国土壤污染防治法》、生态环境部《工矿用地土壤环境管理办法（试行）》（部令第 3 号）等相关文件要求，为加强工矿用地土壤和地下水环境保护监督管理，防治工矿用地土壤和地下水污染，企业需要开展土壤和地下水自行监测工作，以利于了解环境质量状况。

受企业委托，盐城派新环境科技有限公司承担其自行监测工作。根据相关技术规范要求组织技术人员成立了项目组，开展了资料收集、现场踏勘、样品采集和测试分析等工作，并在此基础上编制了《江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案》。

1.2 工作依据

1.2.1 法律法规和部门规章

- (1) 《中华人民共和国环境保护法》（2014 年 4 月修订）；
- (2) 《中华人民共和国土壤污染防治法》（2019 年 1 月实施）；
- (3) 《工矿用地土壤环境管理办法（试行）》（生态环境部令第 3 号）；
- (4) 《土壤污染防治行动计划》（国发【2016】31 号）；
- (5) 《污染地块土壤环境管理办法（试行）》（环境保护部第 42 号令）；

1.2.2 地方法规与政策文件

- (1) 《江苏省 2022 年土壤污染防治工作计划》；
- (2) 《江苏省地下水污染防治实施方案》；
- (3) 《盐城市土壤和地下水污染防治 2022 年度工作计划》。

1.2.3 技术规范及标准

- (1) 工业企业土壤和地下水自行监测技术指南（试行）（HJ 1209—2021）；
- (2) 《建设用地土壤环境调查评估技术指南》（环境保护部 2017 年第 72 号公告）；
- (3) 《建设用地土壤污染状况调查技术导则》（HJ25.1-2019）；
- (4) 《建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则》（HJ 25.2-2019）；
- (5) 《污染场地术语》（HJ 682-2014）；
- (6) 《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166-2004）；
- (7) 《地下水环境监测技术规范》（HJ/T 164-2020）；
- (8) 《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600-2018）；
- (9) 《美国 EPA 土壤和地下水评估筛选值》（2019）；
- (10) 《地下水质量标准》（GB/T 14848-2017）；
- (11) 《地下水污染健康风险评估工作指南》（试行）（2019 年 10 月）。

1.3 调查目的和原则

1.3.1 调查目的

由于企业各个生产功能区所受污染物的影响程度不同，同时生产

历史较长的企业在不同时期还存在生产功能区域调整等情况，因此在自行监测过程中对企业生产历史、原辅材料、产品及“三废”等相关资料进行收集后系统分析，识别潜在污染较大的区域进行布点采样，明确土壤污染区域及污染物质、地下水是否存在污染。

1.3.2 调查原则

本次调查遵循以下三项原则实施：

(1) 针对性原则

针对土壤和地下水污染的特点，根据地下水高度、地下水走向、企业生产历史、生产功能区分布等情况对场地的各个区域进行针对性调查，为确定后期工作开展提供依据。

(2) 规范性原则

严格按照目前国内及国际的相关技术规范进行调查。从现场调查采样、样品保存运输、样品分析到风险评估等一系列过程进行严格的质量控制，保证调查过程和调查结果的科学性、准确性和客观性。

(3) 可操作性原则

综合考虑调查方法、调查时间、调查经费以及现场条件等客观因素，保证调查过程切实可行。

1.4 工作内容及技术路线

按照《在产企业土壤和地下水自行监测技术指南》等技术导则的要求，并结合国内土壤污染重点监管单位的相关经验和地块的实际情况，开展土壤和地下水自行监测工作。

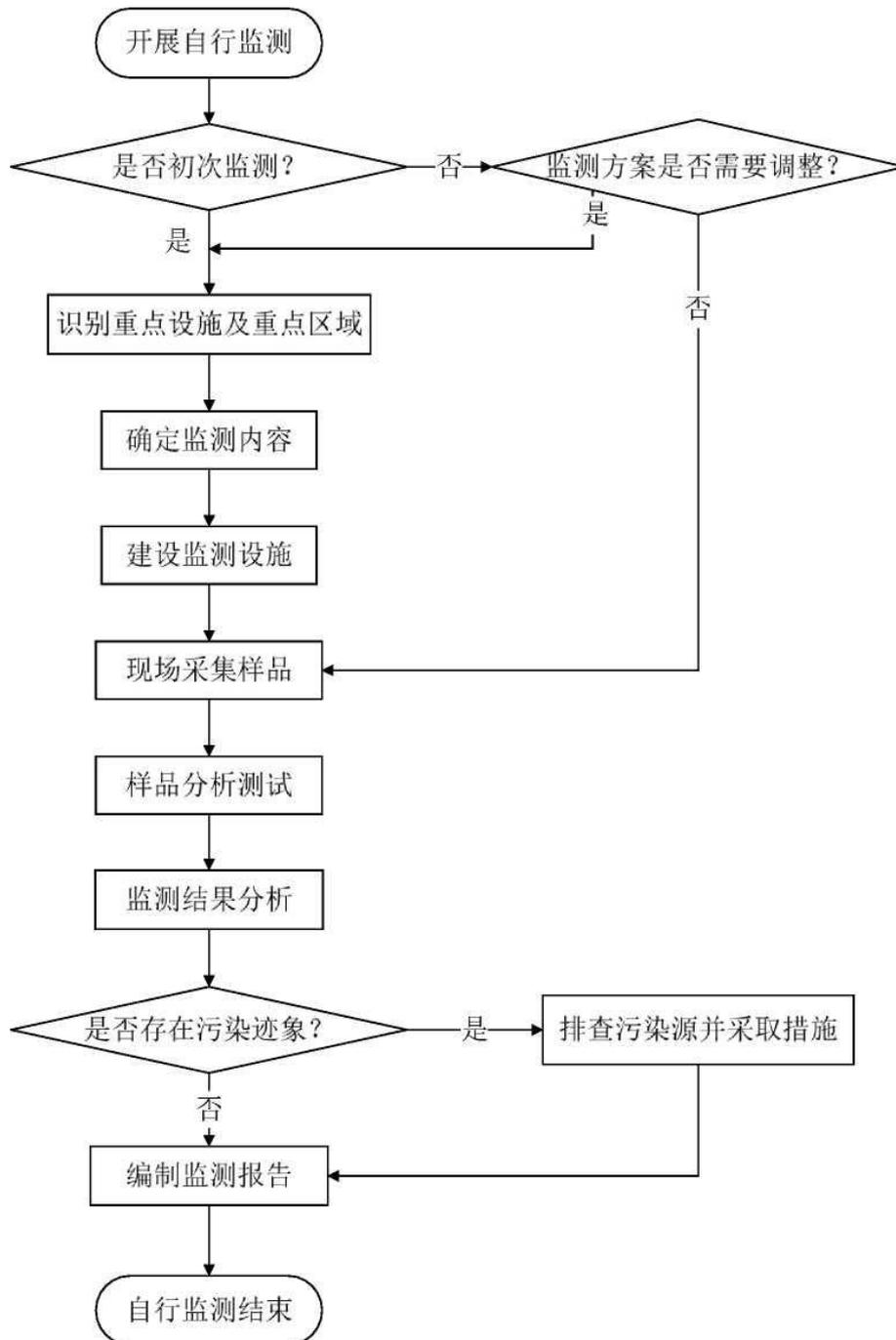


图 1-1 在产企业土壤和地下水自行监测的工作程序

(1) 前期准备内容主要为：

1、资料搜集

搜集的资料主要包括企业基本信息、企业内各设施信息、企业用地已有的土壤及地下水相关信息等。

2、现场踏勘

通过现场踏勘，补充和确认待监测企业的信息，核查所搜集资料的有效性。踏勘范围以企业内部为主。对照企业平面布置图，勘察所有设施的分布情况，核实各设施主要功能、生产工艺及涉及的有毒有害物质。重点观察各设施周边是否存在泄漏、渗漏、溢出等可能导致土壤或地下水污染的隐患。

3、人员访谈

通过人员访谈，进一步补充和核实企业信息。访谈人员可包括企业负责人，熟悉企业生产活动的管理人员和职工，企业属地的生态环境、工信、发改等主管部门的工作人员，熟悉所在地情况的第三方等。后续调查以制定采样计划、样品采集分析为主，分析场地内土壤及地下水的污染物种类以及其是否会对人体健康和生态环境带来潜在风险，为场地的环境管理提供依据。

(2) 制定采样计划

在对已经掌握的信息进行核查，确保所有信息的真实性和适用性的前提下，综合分析第一阶段收集、调查所得的资料，制定自行监测方案。确定监测介质、监测指标、设计监测点位，并且制定现场工作组组织计划。

(3) 现场采样及样品分析

根据采样计划进行现场环境调查，采用 Geoprobe 7822DT 型钻机进行土壤钻探采样、地下水监测井构筑及地下水采样。所采集到的土

壤和地下水样品由江苏光质检测科技有限公司（具有 CMA 资质）进行监测分析。

（4）数据评估与分析

将实验室检测数据对照土壤污染风险筛选值及地下水标准限值，评价污染风险水平，给出自行监测结论并为场地后续的环境管理工作提出建议。

2. 企业概况

2.1 企业基本信息

江苏托球农化股份有限公司（以下简称“托球公司”）是由创立于 1967 年的江苏省盐城市电化厂改制而来，是盐城地区历史最早的农药企业，曾用名江苏省盐城市龙跃农药有限公司、江苏托球农化有限公司，2015 年更名为江苏托球农化股份有限公司。公司主要从事杀菌剂、杀虫剂、生长调节剂三大系列 20 多种剂型的农药产品的生产和经营。

表 2-1 企业基本信息表

单位名称	江苏托球农化股份有限公司	法定代表人	廖大章	
单位所在地	江苏省盐城市滨海县头罾沿海工业园区			
企业正门地理坐标	经度：120° 05' 3.311"	纬度：34° 29' 5.178"		
地块占地面积 (m ²)	76973.9			
联系方式	联系人姓名	周科星	电话	15195109509
行业类别	化学农药制造	行业代码		C2631
登记注册类型	100 内资企业-160 股份有限公司	企业规模： <input type="checkbox"/> 大型 <input type="checkbox"/> 中型 <input checked="" type="checkbox"/> 小型 <input type="checkbox"/> 微型		
成立时间	2003 年	最新改扩建时间	2022 年	
地块是否位于工业园区或集聚区		<input checked="" type="checkbox"/> 是 <input type="checkbox"/> 否		

江苏托球农化股份有限公司位于为江苏省盐城市滨海县，开泰路以北、黄海路以东、陈李路以南、望海路以西，占地面积约 76973.9m²。企业地块周边道路见图 2-1，企业位置见图 2-2，具体地块范围见下图 2-3，企业地块拐点坐标见表 2-2；



江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

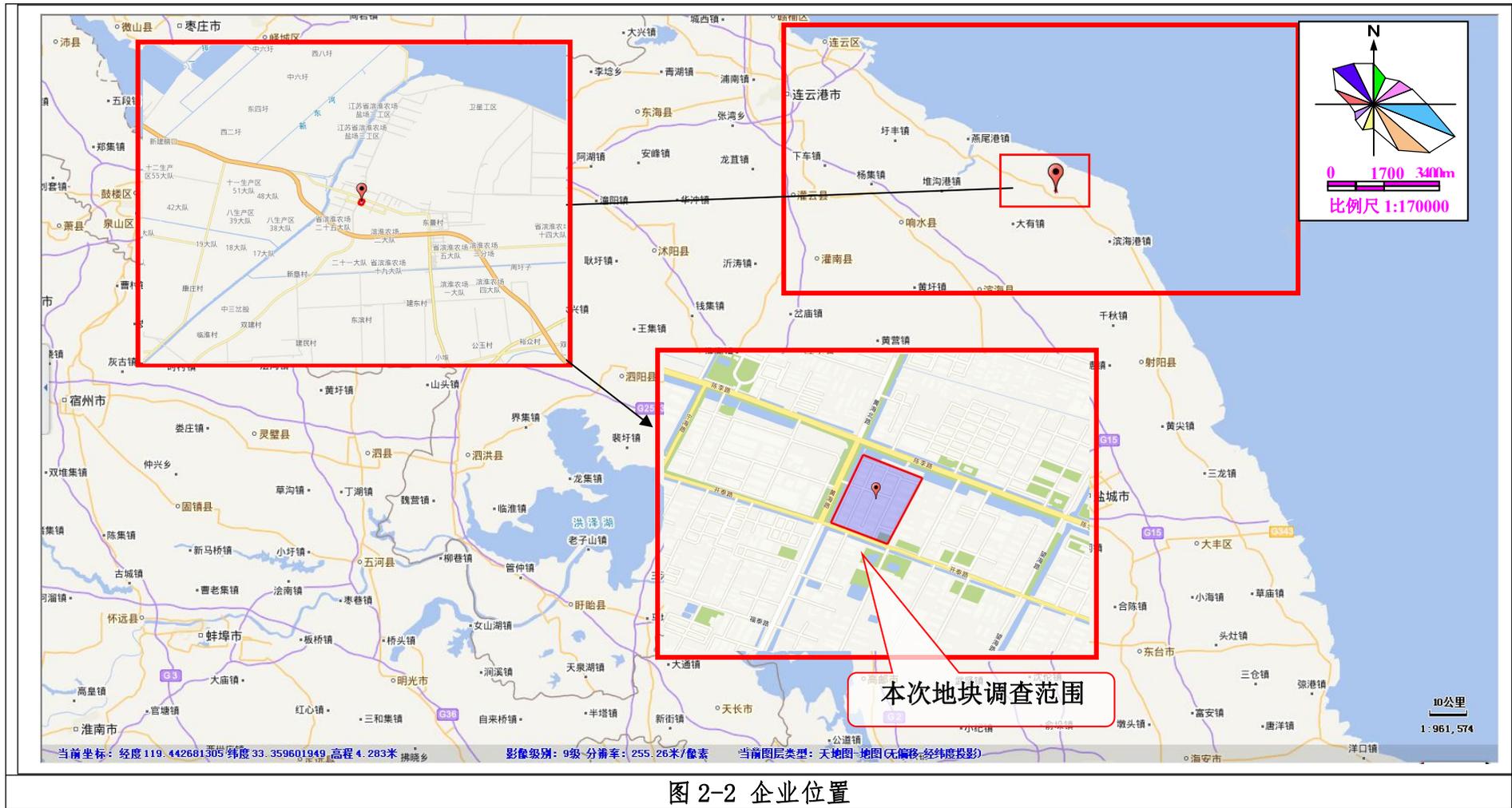


图 2-2 企业位置



表 2-2 企业地块拐点坐标

点位编号	拐点坐标	
	经度	纬度
A	120° 03' 1.917"	34° 17' 5.164"
B	120° 03' 1.396"	34° 17' 4.199"
C	120° 03' 0.542"	34° 17' 4.508"
D	120° 03' 1.010"	34° 17' 5.516"

2.2 企业地块用地历史

通过资料收集、现场踏勘和人员访谈，并参考地块的历史天地图江苏多时相影像图（最早可追溯到1966年，见图2-4），了解到地块及地块周边历史发展情况如下：

- （1）1966年地块内为农田及空地；
- （2）2003年，地块内江苏托球农化股份有限公司开始建设厂房；
- （3）2022年，地块内所有构筑物完成建设并使用至今；



拍摄于 2005 年（天
地图江苏多时相）

地块内：

地块内西侧及南侧
已建成构筑物，地块
东侧及东北侧均未
空地



拍摄于 2010 年（天
地图江苏多时相）

地块内：

企业地块内东侧及
东北侧构筑物已建
成，地块东侧及东南
角各有一块待建设
空地



拍摄于 2014 年（天
地图江苏多时相）

地块内：

地块东侧待建设用
地建成构筑物



拍摄于 2018 年（天
地图江苏多时相）

地块内：

地块东南角待建设
空地已建设构筑物



拍摄于 2022 年（天
地图江苏多时相）

地块内：
地块内无大变化



2.3 企业已有的环境调查和监测情况

序号	项目名称	环境影响评价	竣工环境保护验收	运行状态
1	年产 300 吨二溴二氟基丁烷项目	2003.09.22	2005.06.16	在产
2	年产 400 吨三氯乙酰氯、200 吨 3,5,6-三氯吡啶醇钠、200 吨氯苯三唑戊醇项目	2004.11.03	2005.06.16	已停产
3	年产 75 吨 5-氨基-3-氟基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑、50 吨三氟甲基亚硫酸氯项目	2008.05.20	2012.7.17	已停产
4	年产 2000 吨二硫代水杨酸(未建)、1000 吨毒死蜱原药(未建)、2000 吨敌百虫原药(未建)、300 吨烯唑醇原药、600 吨多效唑原药、1000 吨氟虫腈 5%悬浮剂、200 吨溴菌腈 25%可湿性粉剂、200 吨五·溴菌 45%粉剂、200 吨溴菌腈 25%乳油、200 吨溴菌腈 25%微乳剂、500 吨哒螨灵 20%可湿性粉剂、500 吨吡虫啉 25%可湿性粉剂、500 吨啶虫脒 5%可湿性粉剂、1500 吨毒死蜱 48%乳油、800 吨杀扑·噻 20%乳油、800 吨丙·辛 45%乳油、500 吨烯唑醇 12.5%可湿性粉剂、800 吨多效唑 15%可湿性粉剂项目	2009.06.28	2012.7.17	部分在产
5	年产 500 吨氟虫腈原药项目	2009.06.28	2016.9.23	在产
6	年产 250 吨七氟两烷、300 吨 2-溴七氟丙烷项目	2015.12.04	未验收	已停产
7	年产 300 吨吡唑醚菌酯、200 吨乙虫腈、200 吨五氟磺草胺项目	2016.03.08	2018 年 6 月 21 日废水废气通过自主竣工环境保护验收； 2018 年 11 月 19 日噪声、固废通过盐城市环境保护局验收	已停产
8	年产 300 吨氯羟吡啶、1000 吨麦草畏、300 吨啉菌酯项目	2018.3.16	未验收	已停产
9	江苏托球农化股份有限公司土壤污染隐患排查报告	2021.12	/	/

3. 地质资料

3.1 气候环境

本项目所在地处于中纬度，春夏多东南风，秋冬多西北风。该地区四季分明，寒暑变化显著，冬夏季较长，春秋季节较短，属亚热带湿润性季风气候。一般冬季在冷空气的控制下，以干燥、寒冷、晴天天气为主，盛行偏北风；夏季常在低气压的控制下，温度高、湿度大，会出现大暴雨，盛行东南风。主要气象特征见表 3.1-1。

编号	项目		单位	数值
1	气温	年平均气温	° C	15.7
		年最高温度	° C	38.5
		年最低温度	C	-6
2	风速	多年平均风速	m/s	3.9
		最大风速	m/s	20
3	气压	年平均大气压	hPa	1016.1
4	空气湿度	年平均相对湿度	%	82
		最大年平均相对湿度	%	86
5	降雨量	年平均降水量	mm	1180
		年最大降水量	mm	1750
6	积雪	最大积雪深度	mm	80
7	风向	全年主导风向	SE	全年主导风向
		冬季主导风向	NW	冬季主导风向
		夏季主导风向	SE	夏季主导风向

3.2 地形地貌

盐城市全境为平原地貌，西北部和东南部高，中部和东北部低洼，大部分地区海拔不足 5 米，最大相对高度不足 8 米。分为 3 个平原区：

黄淮平原区、里下河平原区和滨海平原区。黄淮平原区位于苏北灌溉总渠以北，其地势大致以废黄河为中轴，向东北、东南逐步低落。废黄河海拔最高处达 8.5 米，东南侧的射阳河沿岸最低处仅 1 米左右。里下河平原区位于苏北灌溉总渠以南，串场河以西，属里下河平原的一部分，总面积 4000 多平方千米，该平原区四周高、中间低，海拔最低处仅 0.7 米。滨海平原区位于灌溉总渠以南，串场河以东，总面积为 7000 多平方千米，约占全市总面积的一半，该平原区大致从东南向西北缓缓倾斜。东台境内地势较高，一般海拔为约 4 米~5 米间，向北逐渐低落，到射阳河处为 1 米~1.5 米。

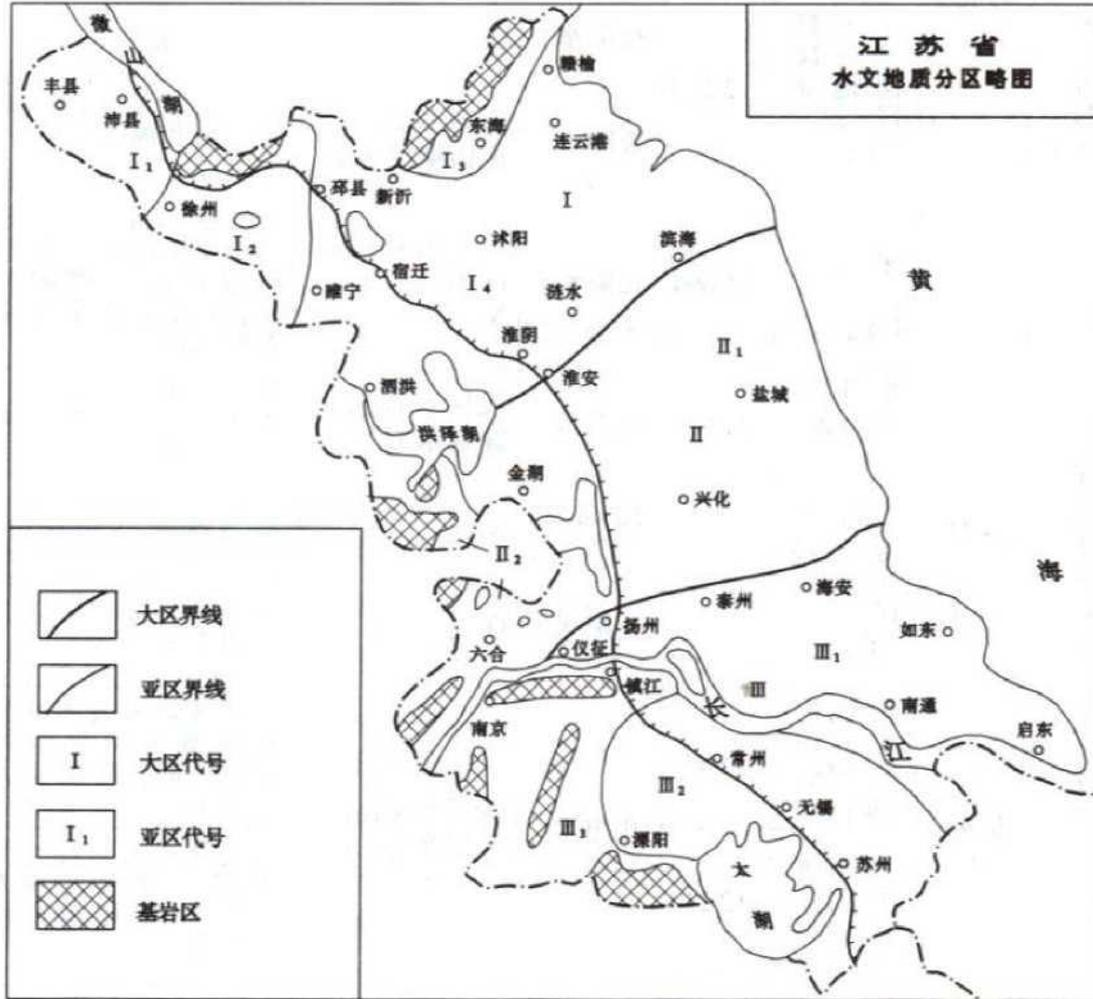
滨海县地处废黄河、中山河与射阳河之间，全部为黄淮冲积平原，地势平坦。滨海地形皆为平原，总体呈北高南低，西高东低。废黄河夺淮以后，携带的泥沙经海潮、风浪作用沉积而成，从废黄河老堆向南，地势逐渐倾斜。地面海拔高度一般在 0.6 米~9.8 米之间，按地面高程（废黄河零点）可将滨海县分为高亢地、次高地和低洼圩区三种类型。总的地貌可以分为海相沉积沙冈古土壤区、废黄河沿岸高滩地区、黄泛坡地区、渠南水网地区、翻身河低洼地区。

地下含水层为松散岩类孔隙含水岩组，潜水含水层为泻湖相亚粘土夹粉砂，地耐力为 8-10T/m²，水质被地表水所淡化。

本地的地震设震烈度为 7 度。

3.3 区域水文地质情况

根据《江苏省志-地质矿产志》中的“江苏省水文地质分区图”和“江苏水文地质分区简表”，本次调查地块位于长江下游平原区(田)



-太湖平原亚区 (m2)，本区松散岩类在 76 米深度内以潜水为主。

图 3.3-1 江苏省水文地质分区图

表 3.3-2 江苏水文地质分区简表

区		亚区		主要含水层组		补径排条件
名称 (代号)	面积 (km ²)	名称 (代号)	面积 (km ²)	类型	时代	
沂沐泗河下游平原区 (I)	36905	丰沛平原亚区 (I1)	3225	孔隙水	浅层水 Q3—4 深层水 Q1—2N	降水渗入补给, 地下水径流缓慢, 排泄于蒸发和人工开采
		徐铜低山丘陵亚区 (L)	6336	裂隙岩溶水	Z OC	大气降水入渗补给为主, 其次为地表水, 灌溉水入渗和地下径流侧向补给。径流条件较好。排泄于泉水和人工开采
				孔隙水	Q3-4	
		东海赣榆丘陵岗地亚区 (I3)	2250	孔隙水	。2-4	大气降水补给为主, 径流条件较好, 以泉形式排泄或在前地带补给孔隙水
				裂隙水	Pt 变质岩燕山期侵入岩	
沂沐河平原亚区 (I4)	25094	孔隙水	浅层水 Q3—4 深层水 Q1—2 吨	大气降水入渗是主要补给源, 其次为灌溉网渗水山区侧向补给, 以人工开采或蒸发形式排泄		
淮河下游平原区 (II)	24411	里下河平原区 (II)	21820	孔隙水	浅层水 Q3—4 深层水 Q1—2	降水入渗补给为主, 排泄于蒸发、开采和补给地表水
		盱眙六合丘陵岗地亚区 (II 2)	2591	孔洞裂隙水	N1—2	大气降水入渗补给, 同层水上游侧向补给, 上层水截流补给, 排泄于蒸发和泉以及下游含水层
				孔隙水	Q1—4	

长江下游平原区(III)	40834	长江三角洲平原亚区(III1)	18841	孔隙水	浅层水 Q3—4	为大气降水入渗补给和灌溉水网渗水补给，排泄于蒸发和人工开采
		太湖平原亚区(III)	12214		深层水 Q1—2	
长江下游平原区(III)	40834	西南低山丘陵亚区(III)	9779	裂隙岩溶水	O C—P T1—2	大气降水入渗补给，流向山前平原和山前盆地或通过构造断裂带补给孔隙水，排泄于泉、蒸发和人工开采
				裂隙水	各时期碎屑岩、侵入岩、喷出岩	
				孔隙水	Q1—4	

4. 企业生产情况

4.1 生产概况

公司已批现有项目产品包括：300 吨/年二溴二氰基丁烷；400 吨/年三氯乙酰氯、200 吨/年 3,5,6-三氯吡啶醇钠、200 吨/年氯苯三唑戊醇；75 吨/年 5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑、50 吨/年三氟甲基亚硫酸氯；2000 吨/年二硫代水杨酸、500 吨/年氟虫腈原药、1000 吨/年毒死蜱原药、2000 吨/年敌百虫原药、300 吨/年烯唑醇原药、600 吨/年多效唑原药、1000 吨/年氟虫腈 5% 悬浮剂、200 吨/年溴菌腈 25% 可湿性粉剂、200 吨/年五·溴菌 45% 粉剂、200 吨/年溴菌腈 25% 乳油、200 吨/年溴菌腈 25% 微乳剂、500 吨/年啶螨灵 20% 可湿性粉剂、500 吨/年吡虫啉 25% 可湿性粉剂、500 吨/年啶虫脒 5% 可湿性粉剂、1500 吨/年毒死蜱 48% 乳油、800 吨/年杀扑·噻 20% 乳油、800 吨/年丙·辛 45% 乳油、500 吨/年烯唑醇 12.5% 可湿性粉剂、800 吨/年多效唑 15% 可湿性粉剂；250 吨/年七氟两烷、300 吨/年 2-溴七氟丙烷；300 吨/年吡唑醚菌酯、200 吨/年乙虫腈、200 吨/年五氟磺草胺；300 吨/年氯羟吡啶、300 吨/年啉菌酯、1000 吨/年麦草畏。

托球公司共申报了七期项目，计 22 种产品，具体建设情况见表 4-1。

表 4-1 托球公司建设项目及产品状况

序号	建设项目名称	投产时间	停产时间	产品名称	现况	
1	年产 300 吨二溴二氰基丁烷项目	2005.6	2019.7	二溴二氰基丁烷	已运行	
2	年产 400 吨三氯乙酰氯、200 吨 3,5,6-三氯吡啶醇钠、200 吨氯苯三唑戊醇项目	年产 400 吨三氯乙酰氯项目	2005.6	2019.7	三氯乙酰氯	已拆除
3		年产 200 吨 3,5,6-三氯吡啶醇钠项目	2005.6	2015.10	3,5,6-三氯吡啶醇钠	已拆除
4		年产 200 吨氯苯三唑戊醇项目	2005.6	2019.7	氯苯三唑戊醇	已拆除
5	年产 75 吨 5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡啶、50 吨三氟甲基亚硫酸酰氯项目	年产 75 吨 5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡啶项目	2012.7	2019.7	5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡啶	已拆除
6		年产 50 吨三氟甲基亚硫酸酰氯项目	2012.7	2019.7	三氟甲基亚硫酸酰氯	已拆除
7	年产 2000 吨二硫代水杨酸、500 吨氟虫腈原药、1000 吨毒死蜱原药、2000 吨敌百虫原药、	年产 2000 吨二硫代水杨酸项目	未建设		二硫代水杨酸	/
8	300 吨烯唑醇原药、600 吨多效唑原药、1000 吨氟虫腈 5%悬浮剂、200 吨溴菌腈 25%可湿性粉剂、200 吨五·溴菌 45%粉剂、200 吨溴菌腈	年产 500 吨氟虫腈原药项目	2016.9	2019.7	氟虫腈原药	已运行
9		年产 1000 吨毒死蜱原药项目	未建设		毒死蜱原药	/
10		年产 2000 吨敌百虫原药项目	未建设		敌百虫原药	/
11	25%乳油、200 吨溴菌腈 25%微乳剂、500 吨哒	年产 300 吨烯唑醇原药项目	2012.7	2019.7	烯唑醇原药	已运行
12		年产 600 吨多效唑原药项目	2012.7	2019.7	多效唑原药	已运行

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

13	粉剂、500吨啶虫脒5%可湿性粉剂、1500吨毒死蝉48%乳油、800吨杀扑·噻20%乳油、800吨丙·辛45%乳油、500吨烯唑醇12.5%可湿性粉剂、800吨多效唑15%可湿性粉剂项目	年产1000吨氟虫腓5%悬浮剂、200吨溴菌腓25%乳油、200吨溴菌腓25%微乳剂、1500吨毒死蝉48%乳油、800吨杀扑·噻20%乳油、800吨丙·辛45%乳油项目	2012.7	至今	氟虫腓5%悬浮剂、溴菌腓25%乳油、溴菌腓25%微乳剂、毒死蝉48%乳油、杀扑·噻20%乳油、丙·辛45%乳油	运行中
14		年产200吨溴菌腓25%可湿性粉剂、200吨五·溴菌45%粉剂、500吨哒螨灵20%可湿性粉剂、500吨吡虫啉25%可湿性粉剂、500吨啶虫脒5%可湿性粉剂、500吨烯唑醇12.5%可湿性粉剂、800吨多效唑15%可湿性粉剂项目	2012.7	至今	溴菌腓25%可湿性粉剂、五·溴菌45%粉剂、哒螨灵20%可湿性粉剂、吡虫啉25%可湿性粉剂、啶虫脒5%可湿性粉剂、烯唑醇12.5%可湿性粉剂、多效唑15%可湿性粉剂	运行中
15	年产250吨七氟丙烷、300吨2-溴七氟丙烷项目	年产250吨七氟丙烷项目	建设后投入试运行，未正式生产，2019.7月拆除生产装置		七氟丙烷	已拆除
16		年产300吨2-溴七氟丙烷项目	建设后投入试运行，未正式生产，2019.7月拆除生产装置		2-溴七氟丙烷	已拆除
17	年产300吨吡啶醚菌酯、200吨乙虫腓、200吨五氟磺草胺项目	年产300吨吡啶醚菌酯项目	2017.6	2019.7	吡啶醚菌酯	已拆除
18		年产200吨乙虫腓项目	2017.6	2019.7	乙虫腓	已拆除
19		年产200吨五氟磺草胺项目	2017.6	2019.7	五氟磺草胺	已拆除

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

20	年产 300 吨氯羟吡啶、300 吨噻菌酯、1000 吨 麦草畏项目	年产 300 吨氯羟吡啶项目	建设后投入试运行，未正 式生产	氯羟吡啶	已拆除
21		年产 300 吨噻菌酯项目	建设后投入试运行，未正 式生产	噻菌酯	已拆除
22		年产 1000 吨麦草畏项目	建设后投入试运行，未正 式生产	麦草畏	已拆除

4.2 原辅料情况

托球公司各产品主要原、辅材料消耗情况见下表 4-2。

表 4-2 产品主要原、辅材料消耗情况

产品名称	原、辅材料名称	重要组份、规格	年耗量 t/a
二溴二氰基丁烷	丙烯腈	丙烯腈 99.9%	138
	三乙胺	三乙胺 99%	27
	氯化锌	氯化锌 96%	24
	硫酸	硫酸 98%	60
	溴素	溴 99.5%	190
	甲醇	甲醇 99%	6.455
三氯乙酰氯	三氯乙烯	三氯乙烯≥99.5%	290
	氯气	氯气≥99.6%	156.8
	氧气	氧气≥99.8%	36
	催化剂 I	催化剂 I99%	0.004
	催化剂 II	催化剂 II99%	0.008
3,5,6-三氯吡啶醇钠	三氯乙酰氯	三氯乙酰氯≥99.5%	142
	丙烯腈	丙烯腈≥99.5%	41.36
	氢氧化钠	氢氧化钠 20%	156
	催化剂	催化剂	0.02
氯苯三唑戊醇	铷盐	铷盐≥99%	122.4
	1-(氯苯基)-4,4-二甲基-3-戊酮	1-(氯苯基)-4,4-二甲基-3-戊酮≥99%	146
	1,2,4-三氮唑	三氮唑≥95%	44.9
	氢氧化钾	氢氧化钾 20%	150
	环己烷	环己烷≥95%	10
	催化剂	催化剂	1.2
5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑	二甲胺	二甲胺 40%	70
	3,4-二氯三氟甲苯	3,4-二氯三氟甲苯 98%	65
	2,2'-偶氮二异丁腈	2,2'-偶氮二异丁腈 98%	3
	硫酰氯	硫酰氯 99%	49
	浓硫酸	硫酸 98%	55
	亚硝酸钠	亚硝酸钠 99%	19
	甲苯	甲苯 99%	1
	二氯乙烷	二氯乙烷 98%	2.1
	氢氧化钠	氢氧化钠 99%	83
	2,3-二氰基丙酸乙酯	二氰酯 98%	39
	氨水	氨水 20%	30
	乙酸	乙酸 99%	1
三氟甲基亚硫酰氯	氢氧化钠	氢氧化钠 99%	30
	磷酸三钠	磷酸三钠 99%	66.5
	保险粉	保险粉 97%	70
	乙腈	乙腈 95%	15

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

	三氟溴甲烷	三氟溴甲烷 98%	52
	氯化亚砷	氯化亚砷 98%	55
	液碱	液碱 32%	5
二硫代水杨酸	邻氨基苯甲酸	邻氨基苯甲酸 99%	1808.9
	盐酸	盐酸 31%	4009.4
	亚硝酸钠	亚硝酸钠 98%	254.4
	尿素	尿素 98%	0.057
	碘化钾	碘化钾 99.9%	19.5
	氯化亚铜	氯化亚铜 99%	23.8
	二氧化硫	二氧化硫 99%	2868.1
	液碱	液碱 32%	1232.6
	三氯甲烷	三氯甲烷 98%	12
	活性炭	工业活性炭	25
氟虫腈原药	5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑	5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑 95%	390.5
	1,2-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷 99%	28.4
	三氟甲基亚硫酸酐	三氟甲基亚硫酸酐 85%	213
	三甲胺盐酸盐	三甲胺盐酸盐 99%	142
	甲苯	甲苯 99%	42.6
	醋酸丁酯	醋酸丁酯 99%	21.3
	碳酸钠	碳酸钠 98%	24.85
	4-二甲氨基吡啶(催化剂)	4-二甲氨基吡啶(催化剂) 99%	3.55
	液碱	液碱 32%	3.55
	活性炭	工业活性炭	14.2
毒死蜱原药	三氯吡啶醇钠	三氯吡啶醇钠 99%	730
	乙基氯化物	乙基氯化物 99%	625
	甲苯	甲苯 99%	31.2
	催化剂	催化剂 98%	50
	碳酸钠	碳酸钠 98%	55
	甲醇	甲醇 99%	8
	活性炭	活性炭	13.2
敌百虫原药	亚磷酸二甲酯	亚磷酸二甲酯 98%	872
	三氯乙醛	三氯乙醛 98%	1160
	氯化钠	氯化钠 15%	1000
烯唑醇原药	甲醇	甲醇 99%	40.916
	一氯频呐酮	一氯频呐酮 88%	140
	碳酸氢钠	碳酸氢钠 98%	87.5
	氢氧化钠	氢氧化钠 98%	5.95
	1,2,4-三氮唑	1,2,4-三氮唑 95%	77
	纯苯	纯苯 99%	22.969
	乙酸	乙酸 99%	3.85
	2,4-二氯苯甲醛	2,4-二氯苯甲醛 98%	171.861
	硫酸	硫酸 98%	33.25
	溴素	溴素 99%	3.15
氯苯	氯苯 99%	11.428	

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

	硼氢化钾	硼氢化钾 97%	14	
	盐酸	盐酸 31%	154	
	哌啶	哌啶 99%	3.5	
多效唑原药	甲醇	甲醇 99%	44.88	
	一氯频呐酮	一氯频呐酮 88%	300	
	1,2,4-三氮唑	1,2,4-三氮唑 95%	162	
	碳酸钠	碳酸钠 98%	228	
	苄基三乙基氯化铵	苄基三乙基氯化铵 98%	36.9	
	氢氧化钠	氢氧化钠 98%	94.8	
	对氯氯苄	对氯氯苄 98%	348	
	硼氢化钾	硼氢化钾 97%	27.6	
	盐酸	盐酸 31%	60	
	氟虫腈 5%悬浮剂、溴菌腈 25%乳油、溴菌腈 25%微乳剂、毒死蜱 48%乳油、杀扑·噻 20%乳油、丙·辛 45%乳油	氟虫腈	氟虫腈 96%	51.5
		二甲苯	二甲苯 99%	2682.8
乳化剂		乳化剂 99%	354	
溴菌腈		溴菌腈 95%	102	
毒死蜱		毒死蜱 97%	742.3	
噻嗪酮		噻嗪酮 95%	95.4	
杀扑磷		杀扑磷 95%	73	
丙溴磷		丙溴磷 85%	254	
辛硫磷		辛硫磷 90%	160	
溴菌腈		溴菌腈 95%	103	
溴菌腈 25%可湿性粉剂、五·溴菌 45%粉剂、哒螨灵 20%可湿性粉剂、吡虫啉 25%可湿性粉剂、啶虫脒 5%可湿性粉剂、烯啶醇 12.5%可湿性粉剂、多效唑 15%可湿性粉剂	助剂	助剂 99%	208	
	轻钙	碳酸钙 99%	2310.12	
	哒螨灵	哒螨灵 95%	105.3	
	吡虫啉	吡虫啉 95%	128.9	
	啶虫脒	啶虫脒 95%	25.8	
	烯啶醇	烯啶醇 95%	64.4	
	多效唑	多效唑 95%	126.3	
七氟丙烷	六氟丙烯	六氟丙烯 99%	222.433	
	氟化氢	氟化氢 99%	29.523	
	氟化铝	氟化铝 98%	0.100	
	液碱	液碱 32%	4.219	
	氮气	氮气	1.550	
	氢氧化钠	氢氧化钠 99%	0.500	
2-溴七氟丙烷	七氟丙烷	七氟丙烷 99%	205.677	
	溴	溴 99%	99.645	
	液碱	液碱 32%	151.823	
	氯气	氯气 99%	43.119	
	氢氧化钠	氢氧化钠 99%	1	
吡唑醚菌酯	邻硝基苄基溴	邻硝基苄基溴 99%	170	
	1-(4-氯苯基)-3-吡唑醇	1-(4-氯苯基)-3-吡唑醇 99%	150	
	四丁基溴化铵	四丁基溴化铵 99%	12.5	
	氢氧化钾	氢氧化钾 99%	40	
	雷尼镍	雷尼镍	4.5	
	水合肼	水合肼 80%	48	
	盐酸	盐酸 31%	25	
	碳酸氢钠	碳酸氢钠 98%	10	
	氯甲酸甲酯	氯甲酸甲酯 99%	70	

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

	硫酸二甲酯	硫酸二甲酯 99%	90
	氨水	氨水 20%	20
	活性炭	工业活性炭	60
	甲醇	甲醇 99%	31.388
	乙醇	乙醇 99%	396.62
	1,2-二氯乙烷	1,2-二氯乙烷 99%	54.39
	异丙醇	异丙醇 98%	14.52
乙虫腓	乙巯基吡唑	乙巯基吡唑 99%	192
	双氧水	双氧水 27.5%	20
	亚硫酸钠	亚硫酸钠 99%	12
	乙酸	乙酸 99%	8.8
	乙醇	乙醇 99%	11.894
五氟磺草胺	三氯氧磷	三氯氧磷 99%	75
	脲嘧啶	脲嘧啶 98%	60
	水合肼	水合肼 80%	35
	碳酸钾	碳酸钾 99%	12
	溴氰	溴氰 99%	55
	碳酸钠	碳酸钠 99%	55
	甲醇钠	甲醇钠 99%	30
	2-氯-6-三氟甲基苯磺酰氯	2-氯-6-三氟甲基苯磺酰氯 98%	125
	3,5-二甲基吡啶	3,5-二甲基吡啶 98%	32.745
	二甲基甲酰胺 (DMF)	二甲基甲酰胺 (DMF) 99%	2.6
	甲苯	甲苯 99%	19.622
	乙腈	乙腈 98%	4
	异丙醇	异丙醇 98%	12
	甲醇	甲醇 99%	9
氯羟吡啶	2,6-二甲基-4-羟基吡啶	2,6-二甲基-4-羟基吡啶 98%	205
	盐酸	氯化氢 31%	20
	氯气	氯气 99%	232
噻菌酯	(E)-2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯	(E)-2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯 98%	250
	水杨腈	水杨腈 98%	92
	碳酸钾	碳酸钾 99%	55
	氯化亚铜	氯化亚铜 99%	5
麦草畏	2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸钠	2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸钠 98%	1160
	盐酸	盐酸 31%	550

4.3 生产工艺及产排污环节

一、二溴二氰基丁烷（溴菌腈）

（1）缩合、酸化

从缩合釜（R1101A-D）投料口（采用密闭投料器）加入一定量的氯化锌（催化剂），然后从丙烯腈高位槽（V1108）向缩合釜（R1101A-D）中加入一定量的丙烯腈（丙烯腈先由料桶经转料泵泵至丙烯腈中转槽（V1104），再经转料泵泵入丙烯腈高位槽（V1108）），再从三乙胺高位槽（V1101A-D）向缩合釜（R1101A-D）中滴加三乙胺（三乙胺先由料桶经转料泵泵至三乙胺中转槽（V1103），再经转料泵泵入三乙胺高位槽（V1101A-D）），三乙胺滴加过程中，用循环冷却水控制反应温度不超过 45℃，如果在滴加过程中温度超过 45℃应停止滴加当温度降至 45℃以下再滴加（三乙胺滴加时间约为 35 小时左右），滴加结束后，控制釜温不超过 45℃保温反应 24 小时左右，保温结束后得缩合液。

在常温、常压下向酸化釜（R1102）中加入一定量的水，然后从硫酸计量槽（V1109）（硫酸来自硫酸中转罐（V1105）经转料泵泵至硫酸计量槽（V1109））向酸化釜（R1102）中加入一定量的 98%硫酸进行稀释至 38%（硫酸稀释为放热反应控制釜温 65℃），配液 2 小时，再将上步缩合液转至酸化釜（R1102）中进行酸化。酸化 3 小时左右后，静置分层，上层为缩合液，下层为三乙胺硫酸盐的酸溶液，上层缩合液通过密闭、负压抽至缩合液水洗釜（R1103A-B）中，下层三乙胺硫酸盐的酸溶液作为废水送至厂区污水处理站进行预处理。

向缩合液水洗釜（R1103A-B）中加入一定量的水进行水洗，再静置分层，水洗分层 1 小时，上层为缩合液，下层为水洗废水分类收集

后至厂内污水处理站集中处理。料层（缩合液）先去缩合液中间槽（V1107A-B），然后通过真空抽至薄膜蒸发器（E1102A-B）。

在负压（-0.06MPa）、 $100\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 条件下进行蒸馏，蒸出水份和残留丙烯腈等低沸点物质至2-亚甲基戊二腈液前馏分槽（V1102A）回薄膜蒸发器蒸馏（E1102A-B），在负压（-0.08MPa）条件下夹套通蒸汽升温至 150°C 左右开始蒸馏，蒸出料液经一级水冷冷凝至2-亚甲基戊二腈液接收槽（V1102B-D），然后用真空继续抽入到薄膜蒸发器上去蒸，连续蒸三次，蒸馏时间共计10小时。三次蒸馏结束后将2-亚甲基戊二腈液接收槽（V1102B-D）中的2-亚甲基戊二腈液至2-亚甲基戊二腈液高位槽（V1203）中。

（2）溴化

从2-亚甲基戊二腈液高位槽（V1203）向溴化釜（R1201A-B）中加入一定量的2-亚甲基戊二腈液，再加入一定量的水，然后从溴素高位槽（V1202A-B）向溴化釜（R1201A-B）中滴加溴素（溴素来自溴素计量罐V1204A-B一用一备），经转料泵泵入溴素高位槽（V1202A-B），溴素滴加过程中用循环冷却水控制反应温度不超过 45°C ，滴加结束后夹套通蒸汽升温于 80°C ，保温反应8h左右。

保温结束将溴化釜（R1201A-B）的物料转至水洗分层釜（R1301），向水洗分层釜（R1301）中加入一定量的水进行水洗，再静置分层，水洗分层时间1小时，水层去废水收集池然后去厂区污水处理站处理。

料层转至结晶釜（R1401A-B）中，然后从甲醇计量槽（V1501A-B）向结晶釜（R1401A-B）中加甲醇（甲醇来自储罐区然后由储罐区转料泵泵入），搅拌30分钟后将釜温冷却至 10°C 以下结晶，结晶时间为

3 小时。

结晶结束控制釜温至 5-10℃左右，将物料用氮气压缩转至二合一多功能过滤器（M1402）过滤（1.5 小时），滤液经转料泵泵至甲醇蒸馏釜（R1601A-C）夹套通蒸汽蒸馏（85℃，常压）回收甲醇，经一级水冷冷凝去甲醇接收槽（V1601A-C）回结晶工序套用，蒸馏时间 3 小时。

向二合一多功能过滤器中加入定量的水进行清洗固体物料直至无刺激性气味为止，水洗时间 1 小时。

然后经二合一多功能过滤器过滤滤液去废水收集池然后去厂区污水处理站处理，固体物料转至离心机离心分离（氮气保护），离心母液去废水收集池然后去厂区污水处理站处理，离心固体进入烘干工序，离心时间 2 小时。

离心固体经双锥真空干燥器干燥（60℃，-0.098MPa）得二溴二氰基丁烷（溴菌腈原药）成品，自然冷却后使用内衬塑料的编织袋或纤维板桶进行包装，烘干时间 4 小时。

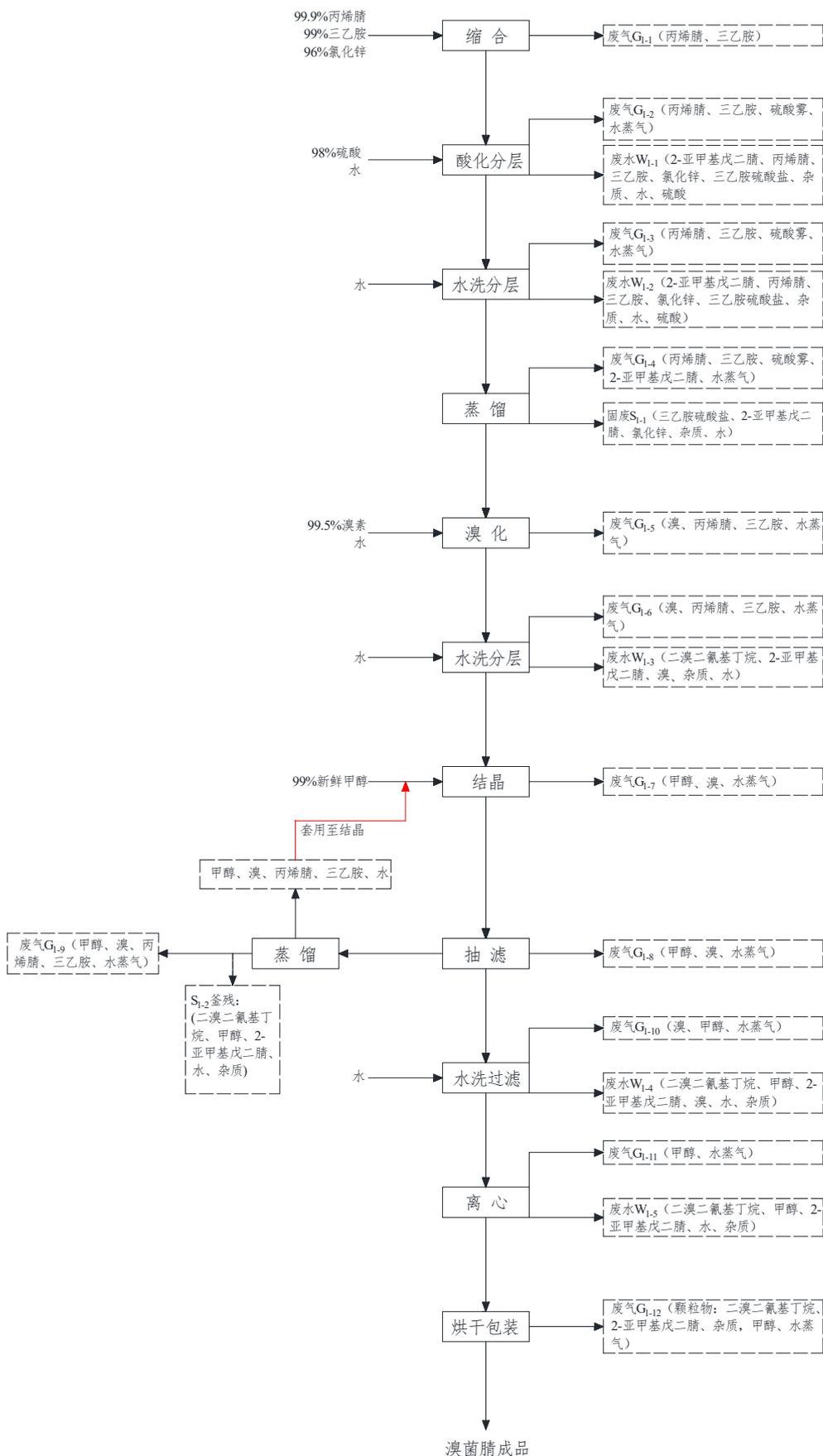


图 4-1 二溴二氟基丁烷生产工艺流程图

二、三氯乙酰氯

1、氧化：在氧化罐中投入计量好的三氯乙烯，预热罐中的物料至 70℃，接通预先准备好的氧气贮罐，微开阀门，使流量计控制在 8Nm³/h，此时控制氧化罐 80℃，反应 36h 后取样定性，合格后降温至常温，放入贮槽作为氧化中间体。

2、氯化：在氯化罐中投入计量好的氧化中间体，预热罐中物料至 80℃，接通预先备好的氯气贮罐，打开通氯阀门，使流量控制在 10Nm³/h，此时控制罐温 100℃，反应 65h 后取样定性，合格后降温，转料至贮槽。

3、精馏：在精馏釜中投入氯化中间体，升温 117℃，塔顶温度在 110℃ 进行全回流，此时控制精馏釜的夹套蒸汽压力在 0.30Mpa 左右，全回流 4h，开始采集部分回流，采集量 1t 左右，取样分析，含量大于 99%，停蒸汽复投料进行第二次精馏，精馏 5 釜后排渣一次。

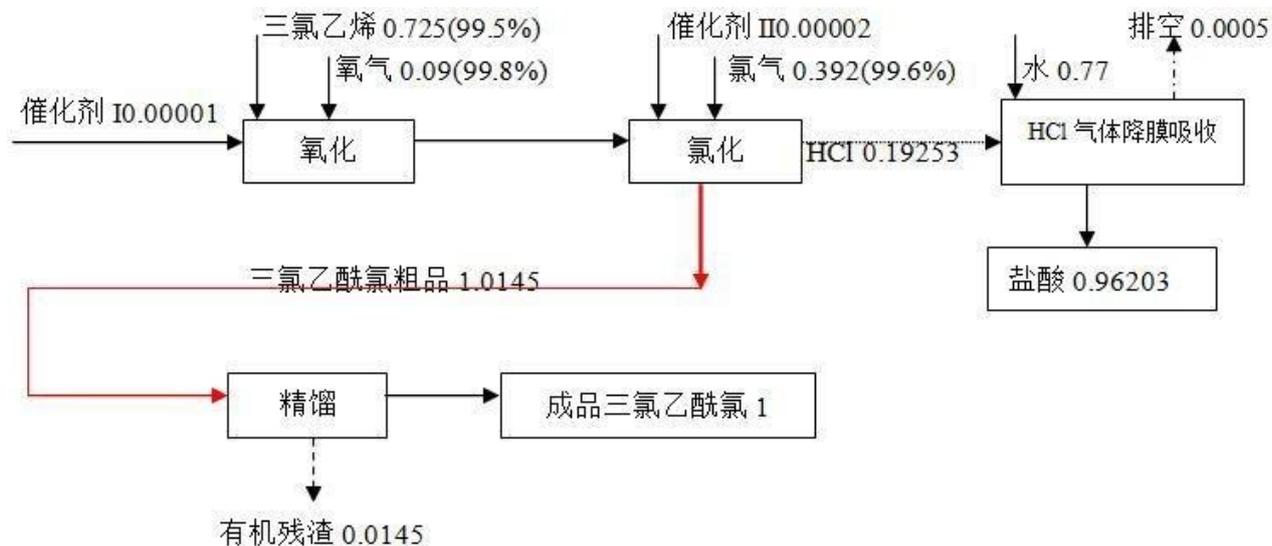


图 4-2 三氯乙酰氯生产工艺流程图

三、3,5,6-三氯吡啶醇钠

1、合成：在计量罐中已备好三氯乙酰氯、丙烯腈放入合成釜中，缓慢升温（时间3小时）至110~120℃，回流3h，再缓慢升温（时间3h）至145℃，在145℃下恒温反应3h，打开夹冷却水，冷却降温至50℃，放入抽滤器抽滤。

2、蒸馏：将抽滤的滤液抽入蒸馏釜中，进行蒸馏回收丙烯腈，将回收的丙烯腈套用到合成釜中。

3、皂化：将蒸馏釜中的物料转入到皂化水解釜中，逐步加入20%氢氧化钠溶液，加完后升温至60℃，搅拌3h，控制反应釜中物料PH值为8-9，冷却物料至5℃，放料抽滤，将滤饼放入水洗釜中加水搅拌，物料温度控制在50℃，搅拌3h，放料抽滤，烘干得成品。

工艺流程图

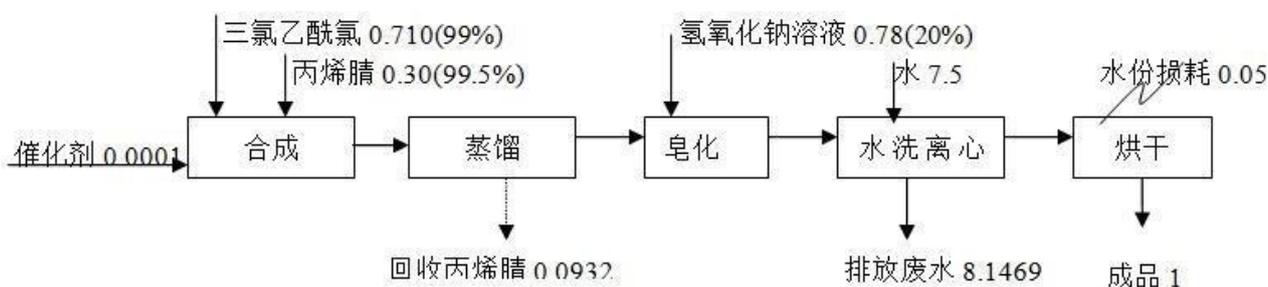


图 4-3 3,5,6-三氯吡啶醇钠生产工艺流程图

四、氯苯三唑戊醇

1、合成：在合成釜中投入定量铷盐、戊酮、氢氧化钾搅拌，保温 40℃，反应 20h 后，取样定性合格后，进行转料至蒸馏罐中。

2、蒸馏：将合成釜的物料转至蒸馏罐中进入蒸馏，温度控制不超过 800℃。

3、水洗：蒸馏完毕后，物料转移至水洗釜中，进入三次水洗，每次水洗温度控制在 50℃~55℃。

4、加成：将水洗后的物料转入加成釜中，投入定量环乙烷、三氮唑，搅拌升温到 110℃~115℃，保温 8h，取样定性合格。

5、脱溶：将反应分析合格的物料进行常压蒸馏，温度控制在 80℃~90℃，脱干溶剂后，放料，即得成品。

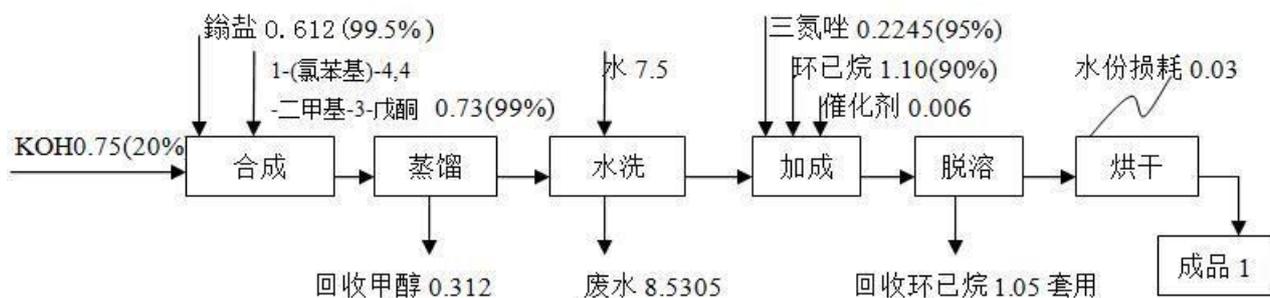


图 4-4 氯苯三唑戊醇生产工艺流程图

五、5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑

1、将二氯三氟甲苯、二甲胺水溶液抽入 3000L 高压反应釜中，开搅拌，投入催化剂，抽真空至-0.08Mpa，密封，升温 140℃，压力 1.6Mpa，在此温度下保温 80 小时，取样分析，反应完全后，冷却至常温，抽料至分层釜分层，分层得到的胺化物粗品入蒸馏釜中，减压蒸馏得胺化物。

2、将胺化物及二氯乙烷抽入烘干的反应釜中，抽入硫酰氯入高位槽，升温至 40~50℃，保持此温度下滴加硫酰氯，滴加时间约 2 小时，滴加完全缓慢升温至 60~65℃，保温 1 小时，取样，反应完全后，升温，加水水洗分层，油层减压脱出二氯乙烷，得到苯胺。

3、在干净的反应釜中加入一定量的浓硫酸，开冷冻冷至 0℃，缓慢投入亚硝酸钠，投料完毕，升温，保温，冷却，滴加乙酸，滴加结束，升温，并在此温度下反应，保温结束，冷却，加入定量的二氰酯和氨水混合液，保温反应，加入一定量的水，常温反应，反应完全，静置分层，水层加二氯乙烷萃取，水回收乙酸，料层加入甲苯，冷却，结晶，抽滤离心，烘干得到 5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡唑成品。

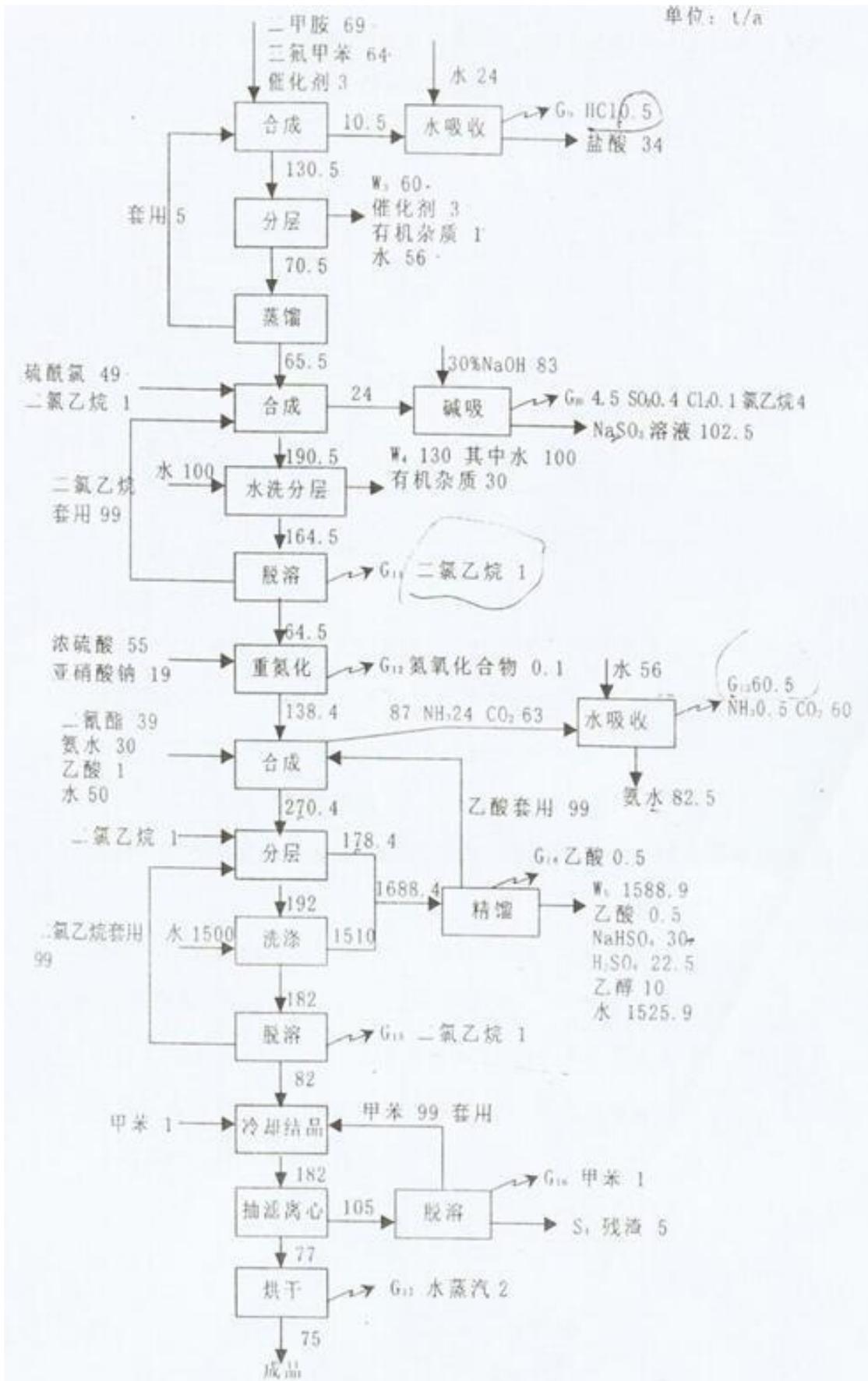


图 4-5 5-氨基-3-氟基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)生产工艺流程图

六、三氟甲基亚硫酸氯

1、在干净的高压反应釜中分别投入乙腈、水、片碱、催化剂和保险粉，投料结束，密封反应釜，抽真空。升温到 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，在此温度下，通入三氟甲烷，在 $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ 下，保温 4 小时，反应结束。抽料至分层釜中分层，乙腈层至脱溶釜中减压脱溶，脱至 60°C 左右。冷却放料，乙腈回收套用，釜中料液干燥得钠盐。

2、在干净的合成釜中投入氯化亚砷，加热回流 10 分钟，使体系无水。冷却至 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，缓慢投入钠盐。投料结束，升温至 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ，保温 4 小时，保温结束，缓慢升温至精馏釜。精馏釜用水浴加热精馏，收集 $41\sim 46^{\circ}\text{C}$ 馏份，即得三氟甲基亚硫酸氯。

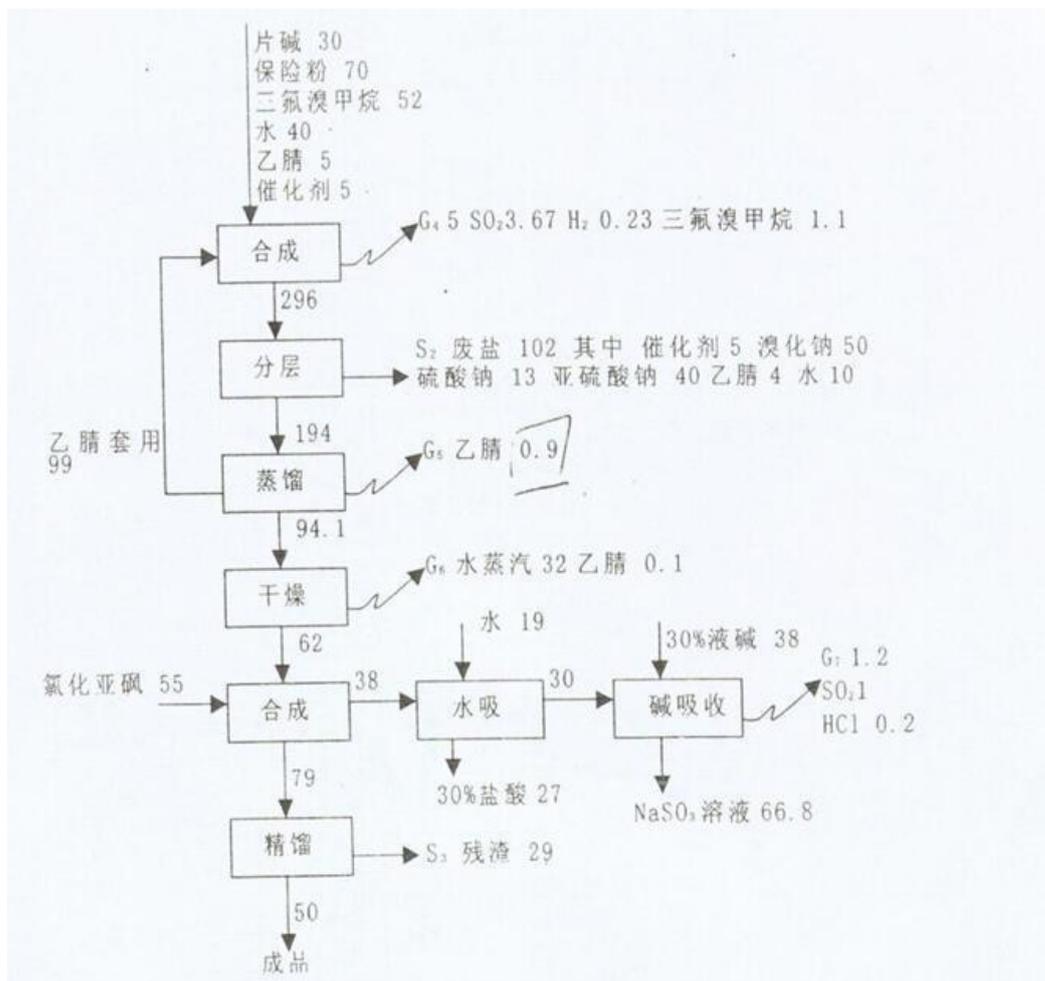


图 4-6 三氟甲基亚硫酸氯生产工艺流程图

七、二硫代水杨酸

将邻氨基苯甲酸溶解到盐酸中，滴加饱和亚硝酸钠溶液，制得重氮液，在反应结束时加入尿素去除过量的亚硝酸钠。将氯化亚铜、碘化钾溶解到水中，通入二氧化硫，滴加重氮液。过量的二氧化硫经二级碱吸收后生成亚硫酸氢钠，加入到反应釜中参与硫化反应，硫化反应结束后，趁热离心，用水洗滤饼，烘干得二硫代水杨酸粗品。在反应锅中加入三氯甲烷，将二硫代水杨酸粗品溶解，结晶离心得湿品，烘干后得二硫代水杨酸成品。离心母液蒸馏回收溶剂套用。

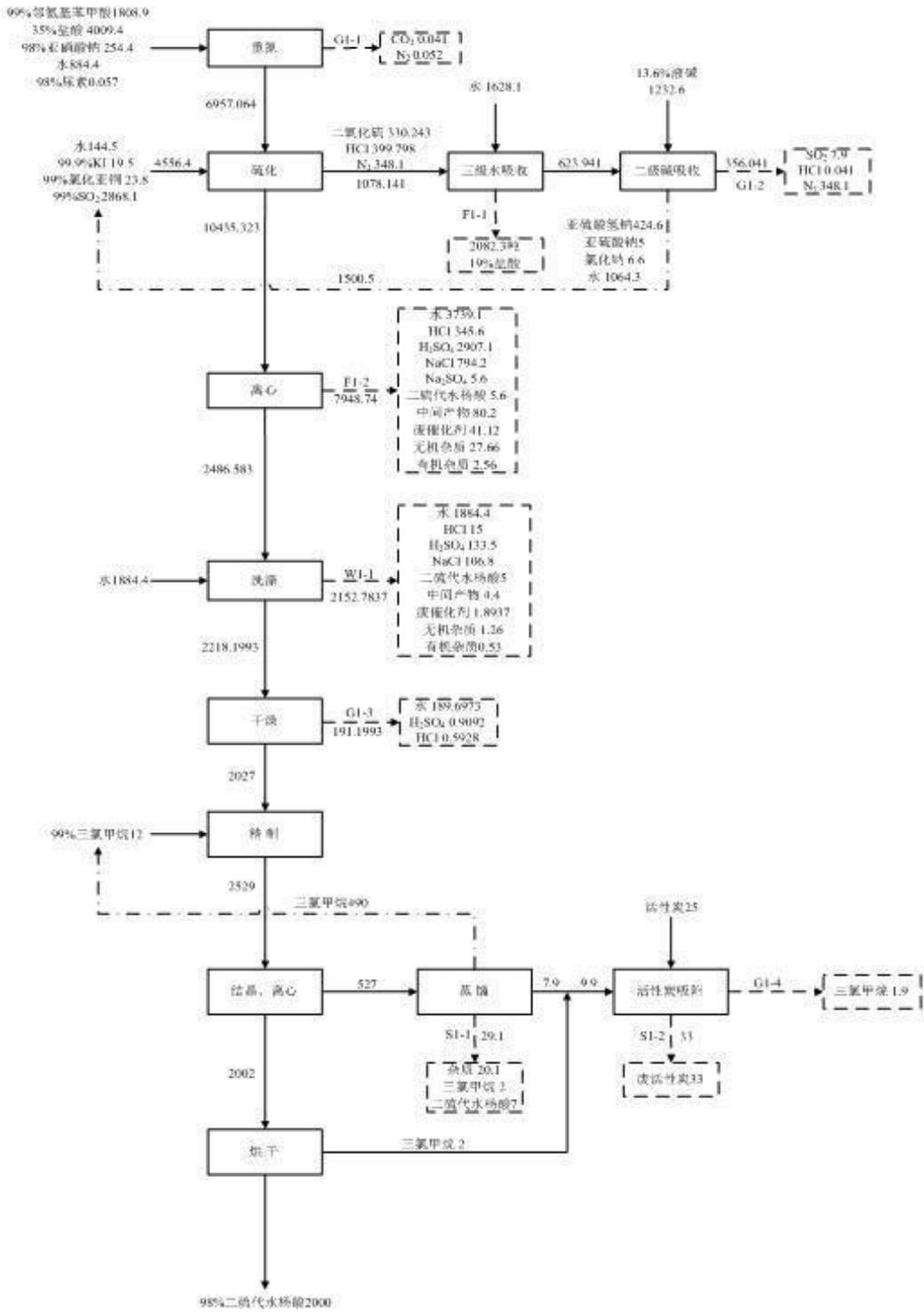


图 4-7 二磺代水杨酸生产工艺流程图

八、氟虫腈原药

(1) 缩合

从 1,2-二氯乙烷高位槽 (V311A-B) 中向缩合釜 (R301A-C) 中加入一定量的 1,2-二氯乙烷 (1,2-二氯乙烷来自储罐区, 然后由储罐区转料泵泵至 1,2-二氯乙烷高位槽 (V311A-B), 投料时间 3 小时)。

在氮气保护下从缩合釜 (R301A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 加入一定量的催化剂 (4-二甲氨基吡啶)、三甲胺盐酸盐、5-氨基-3-氰基-1-(2, 6-二氯-4-三氟甲基苯基) 吡唑 (投料时间 2.1 小时)。投料结束后打开缩合釜 (R301A-C) 夹套通蒸汽升温切水, 蒸汽升温至 40℃ (升温时间 2 小时), 保温 1 小时, 取样定性分析测水份 ≤ 0.3% 为合格。

分析合格后将釜温降温至 15℃ 以下 (降温时间 2 小时), 在缩合釜 (R301A-C) 中无水状态下, 从三氟甲基亚硫酸氯高位槽 (V312, 三氟甲基亚硫酸氯来自料桶, 然后由转料泵泵入, 滴加时间 1.5 小时) 中向缩合釜 (R301A-C) 中滴加一定量的三氟甲基亚硫酸氯, 缩合釜 (R301A-C) 搅拌 0.5 小时左右后, 打开夹套通蒸汽升温控制釜温在 60-65℃ 左右 (升温时间 2 小时), 进行常压反应 3 小时左右, 保温反应结束后, 控制釜温在 40℃ 左右开真空 0.5 小时左右, 然后将缩合液转入缩合液接收槽中 (V302A-B)。

(2) 水洗分层

将缩合液接收槽 (V302A-B) 的缩合液转至水洗结晶釜 (R302A-C) 中 (1.5 小时), 将水洗结晶釜 (R302A-C) 釜温降温至 20℃ 以下 (降温时间 1.5 小时), 然后从中性水高位槽 (V305) 中加入一定量的水进

行水洗（加水时间 1.2 小时，水洗时间 0.5 小时），除去微过量的三氟甲基亚硫酸氯。水洗结晶釜（R302A-C）搅拌水洗 0.5 小时后，进行静置分层（0.5 小时），水层去水洗废水槽（V315A-B），再用一定量的水进行二次水洗，每次都要搅拌水洗和静置分层 0.5 小时以上。

最后一次从水洗釜投料口（采用密闭投料器）加入一定量的碳酸钠搅拌 45 分钟后测 PH 值为中性并记录后静置分层 0.5 小时，水层去水洗废水槽（V315A-B）。

（3）结晶、离心、烘干、蒸馏脱溶、中和、精馏

①结晶、离心、烘干

水洗结晶釜（R302A-C）有机层降温至 10-15℃左右冷却结晶（1.5 小时），结晶结束后将水洗后物料转至离心机（M301A-C）离心 2 小时（氮气保护）。离心固体料经闪蒸干燥器（X301）100℃左右蒸汽烘干得氟虫腈粗品（烘干时间 3 小时），离心母液去离心母液接收槽（V313/V303），然后经转料泵泵至 1,2-二氯乙烷脱溶釜（R305A-B）。

②1,2-二氯乙烷蒸馏脱溶

将 1,2-二氯乙烷脱溶釜（R305A-B）夹套蒸汽升温至 85℃左右，进行负压（-0.08MPa）蒸馏，一级水冷冷凝回收粗品 1,2-二氯乙烷至粗品 1,2-二氯乙烷接收槽（V301A-B），蒸馏时间 4 小时，然后经转料泵转至二车间 B 区粗品 1,2-二氯乙烷中转槽（V139A），从粗品 1,2-二氯乙烷中转槽中经转料泵泵至 1,2-二氯乙烷中和釜（R107）进行中和。

③1,2-二氯乙烷粗品中和

从液碱高位槽（V101）中向 1,2-二氯乙烷中和釜（R107）加入一定量的液碱（液碱来自料桶，然后由转料泵泵至液碱高位槽（V101），投料时间 0.2 小时），开搅拌进行中和 0.5 小时左右。中和结束将 1,2-二氯乙烷中和釜（R107）中的中和后的 1,2-二氯乙烷转至 1,2-二氯乙烷中转槽（V139B）。

④1,2-二氯乙烷精馏

中和后的 1,2-二氯乙烷，经转料泵泵至 1,2-二氯乙烷精馏釜（R106）进行常压精馏回收精品 1,2-二氯乙烷，转移物料时间 2.5 小时。1,2-二氯乙烷精馏釜（R106）夹套蒸汽升温加热至 100℃左右（升温时间 2 小时），常压精馏，一级水冷冷凝回收精品 1,2-二氯乙烷去 1,2-二氯乙烷接收槽（V121），精馏时间 4 小时，再从 1,2-二氯乙烷接收槽（V121）中泵入转至 1,2-二氯乙烷中转罐（V138）套用于缩合工段。

（4）精制、压滤、结晶、离心、烘干、脱溶、精馏

①精制

从精制釜（R303A-B）投料口（采用密闭投料器）加入一定量的氟虫腈粗品、活性炭，然后从甲苯高位槽（V306A-B）向精制釜（R303A-B）中加入一定量的甲苯（甲苯来储罐区，然后由储罐区转料泵泵至甲苯高位槽（V306A-B）），从醋酸丁酯高位槽（V314）向精制釜（R303A-B）中加入一定量的醋酸丁酯（醋酸丁酯来自料桶，投料时间 2 小时，然后由转料泵泵至醋酸丁酯高位槽 V314），打开精制釜（R303A-B）夹套蒸汽升温至 95℃左右（升温时间 2 小时），进行常压精制（蒸汽加热回流 2 小时）。

②压滤

精制结束后再搅拌 0.5 小时左右将精制料转至压滤机 (G201) 进行热过滤 (气源为自制氮机来的氮气或自空气压缩机来的压缩空气), 物料转移时间 1.5 小时。使用压滤机时压滤机的夹套蒸汽先预热以防料液结晶 (0.5 小时), 空气压力应控制在 0.1Mpa 左右, 瞬时不得超过 0.2Mpa, 防止损坏机械密封, 压滤时间 1 小时。

③结晶、离心、烘干、包装

压滤结束后用氮气将滤液压至结晶釜 (R306A-C), 物料转移时间 1.5 小时。将结晶釜 (R306A-C) 釜温冷却至 0℃ 以下冷却结晶 (降温时间 1.5 小时), 控制结晶釜 (R306A-C) 釜温在 0℃ 保温 0.5 小时左右。保温结束经离心机 (M302A-B) 离心 (1 小时), 离心固体料经闪蒸干燥器 (X301) 于 145℃ 左右蒸汽烘干得氟虫腈成品 (烘干时间 4 小时), 冷却后使用内衬塑料的编织袋或纤维板桶包装。

④甲苯、醋酸丁酯混合液脱溶

离心母液去离心母液接收槽 (V304) 中然后放至料桶, 经转料泵泵至甲苯、醋酸丁酯混合液高位槽 (V307A-B) 中, 从甲苯、醋酸丁酯混合液高位槽 (V307A-B) 向甲苯、醋酸丁酯混合液脱溶釜 (R307A-C) 中加入定量的甲苯、醋酸丁酯混合液 (物料转移时间 1.5 小时)。

甲苯、醋酸丁酯混合液脱溶釜 (R307A-C) 夹套蒸汽升温至 120℃ 左右 (升温时间 2 小时), 进行常压蒸馏回收粗品甲苯、醋酸丁酯混合液至粗品甲苯、醋酸丁酯混合液接收槽 (V316A-B), 脱溶回收时间 4 小时。

⑤ 甲苯、醋酸丁酯混合液精馏

粗品甲苯、醋酸丁酯混合液转至二车间 B 区精馏釜 (R304) 进行精馏 (物料转移时间 1.5 小时)。甲苯、醋酸丁酯混合液精馏釜 (R304) 夹套通蒸汽升温加热至 130℃ 左右常压 (升温时间 1.5 小时), 精馏回收精品甲苯和醋酸丁酯混合液去甲苯、醋酸丁酯接收槽 (V309A-B) 中套用于精制工段, 精馏回收时间 4 小时。

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

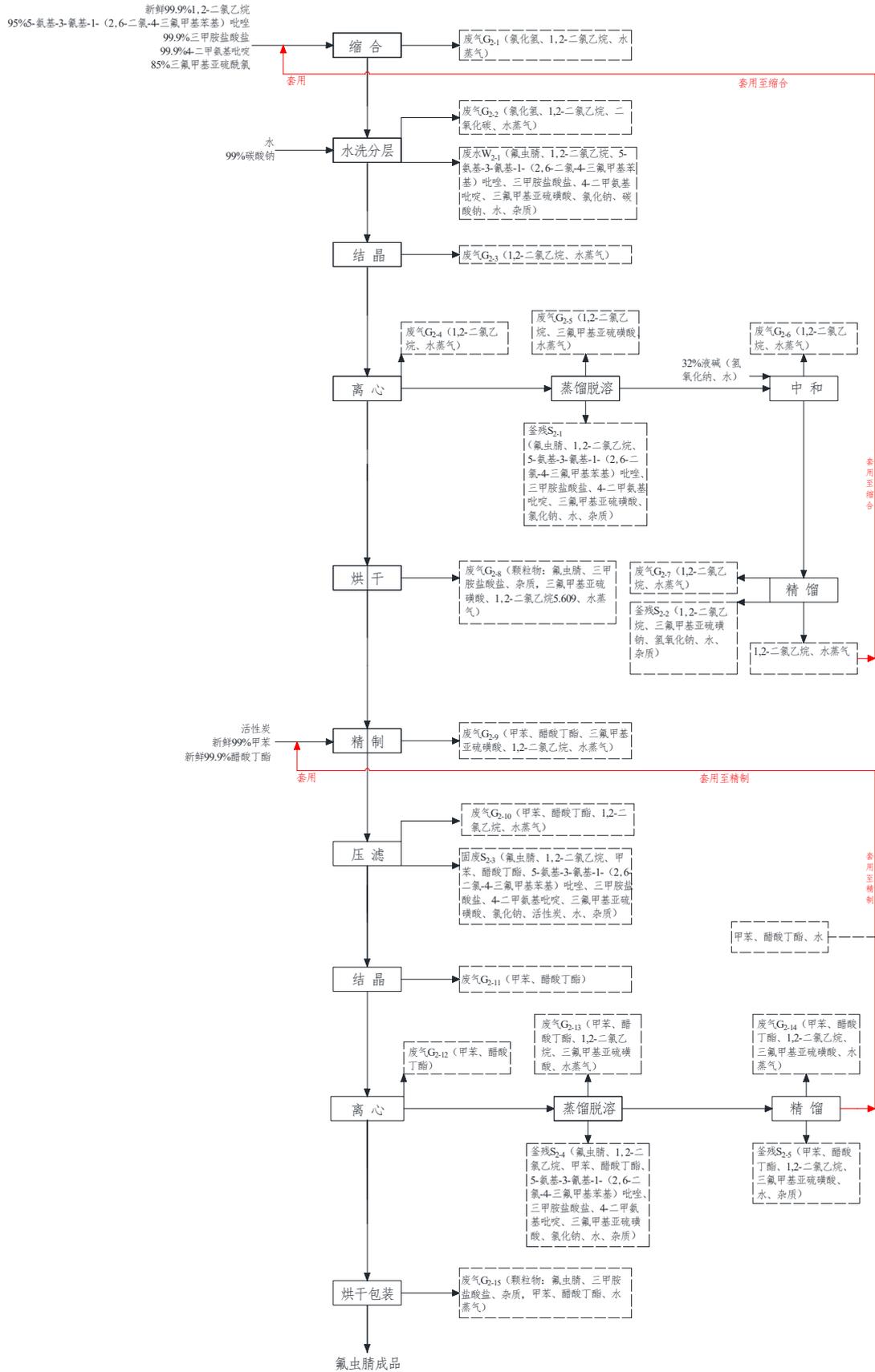


图 4-8 氟虫腈原药生产工艺流程图

九、毒死蜱原药

在反应釜中分别投入甲苯、三甲基苄基氯化铵、三氯吡啶醇钠、水、碳酸钠和乙基氯化物后，在 80℃ 保温 6 小时，反应结束分去水层，回收溶剂甲苯套用，得毒死蜱粗品，再加入甲醇精制，离心、烘干得含量为 97% 产品，离心母液回收甲醇套用。

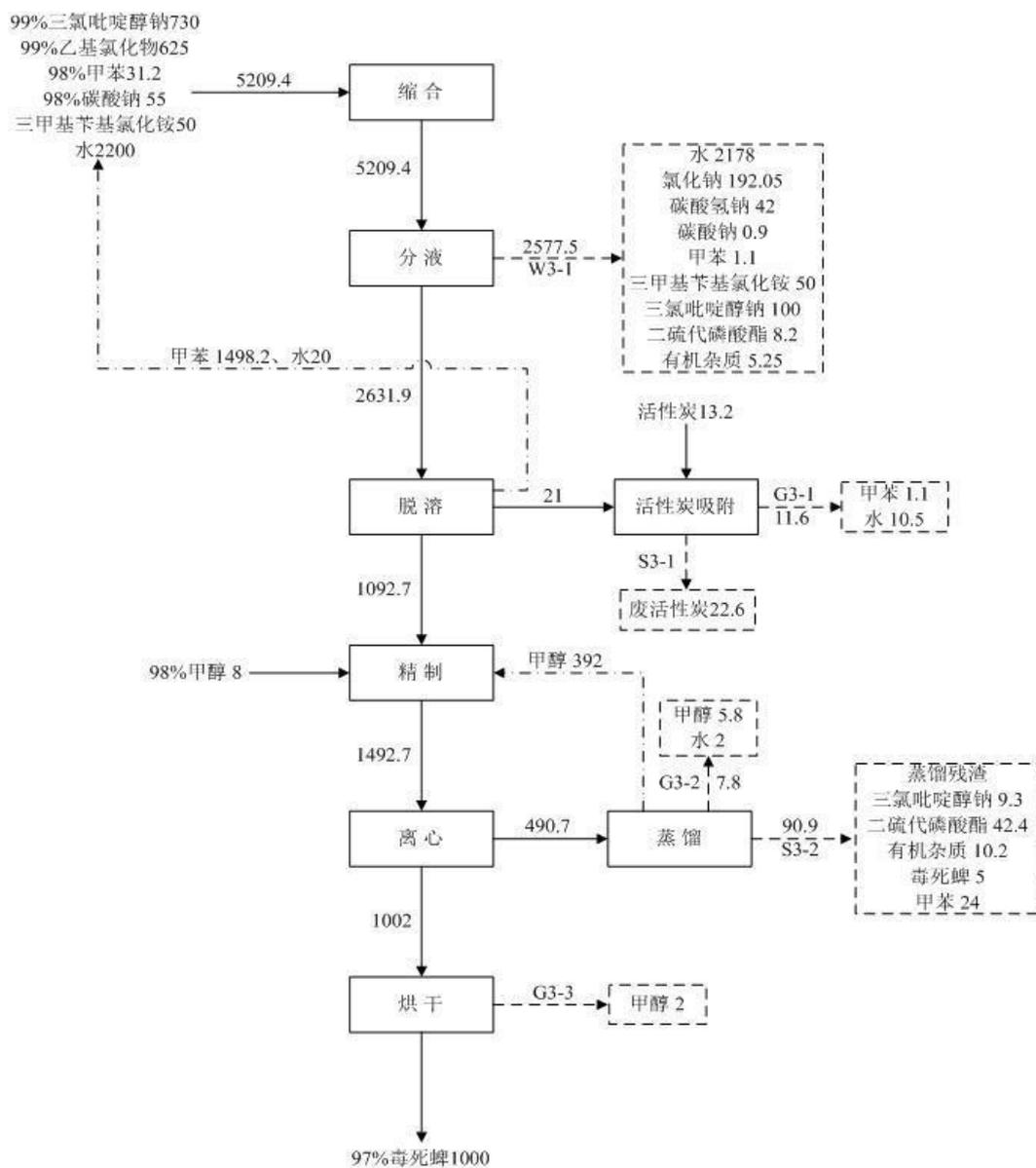


图 4-9 毒死蜱原药生产工艺流程图

十、敌百虫原药

现将亚磷酸二甲酯称量后抽入高位槽，三氯乙醛计量后负压抽入反应釜后，搅拌升温至 40℃ 后慢慢加亚磷酸二甲酯，同时开冷却水，水温控制在 55~60℃，一个半小时滴完亚磷酸二甲酯，然后慢慢升温至 100~105℃ 之间，同时开水抽泵，保持反应釜微负压，在 100~105℃ 保温一小时，然后降温至 50℃，加入盐水精制，经离心烘干后得敌百虫产品。

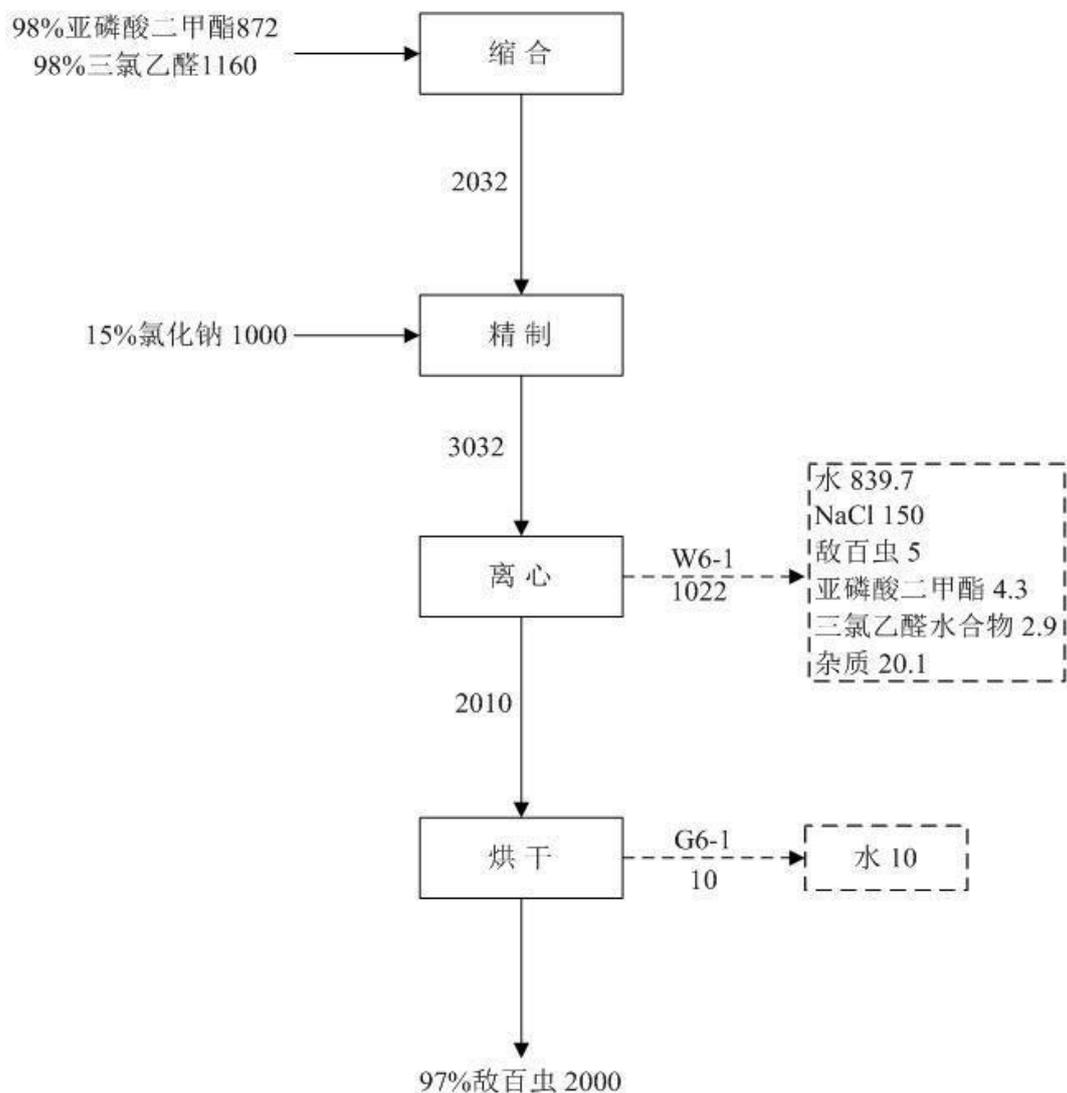


图 4-10 敌百虫原药生产工艺流程图

十一、烯唑醇原药

(1) 唑酮缩合

向唑酮反应釜 (R503A-C) 中泵入一定量的甲醇 (甲醇来自料桶, 然后经转料泵泵入), 然后开搅拌从唑酮反应釜 (R503A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中加入一定量的碳酸氢钠、1,2,4-三氮唑, 常压、夹套通蒸汽升温至 60-65℃左右, 再从一氯频呐酮高位槽 (V510A-B) (一氯频呐酮来自料桶, 然后经转料泵泵入) 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中滴加一定量的一氯频呐酮, 投料时间 1.5 小时左右, 夹套通蒸汽继续升温至 70℃左右回流, 回流约 1.5 小时后然后将釜温降温至 45℃以下从唑酮反应釜 (R503A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中补加一定量的碳酸氢钠, 继续升温回流 1.5 小时左右后, 然后将釜温降温至 45℃以下从唑酮反应釜投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中再次补加一定量的碳酸氢钠, 碳酸氢钠加完成后继续升温回流控制釜温在 75℃以下, 回流约 8 小时后取样定性分析, 如不合格则继续回流保温, 直至分析合格。

唑酮反应釜 (R503A-C) 夹套继续通蒸汽升温常压脱甲醇去甲醇接收槽 (V513A-C) 回生产套用, 当釜温升温至 92℃左右时结束常压脱甲醇, 打开唑酮反应釜 (R503A-C) 负压继续升温至 95℃左右, 负压蒸馏, 压力在 -0.08MPa 脱到无甲醇为止, 蒸馏时间 4 小时, 脱出的甲醇去甲醇接收槽 (V513A-C) 回唑酮缩合套用。

蒸馏结束后, 将釜温降温至 45℃左右, 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中加入一定量的纯苯 (纯苯来自料桶, 然后经转料泵泵入) 及一定量的盐酸 (盐酸来自料桶, 然后经转料泵泵入), 投料时间 2.5 小时,

投料结束测 PH 值且控制 PH=1-2。唑酮反应釜 (R503A-C) 蒸汽升温至 45℃左右, 控制釜温在 45℃左右搅拌反应约 4 小时, 控制釜温搅拌反应结束将釜温降温至 20℃以下保温 4 小时左右。

保温结束经抽滤槽 (M501) 抽滤 1 小时、离心机 (M502A) 离心 (氮气保护) 1.5 小时得唑酮湿品, 离心母液泵入 (1.5 小时) 至纯苯蒸馏釜 (R512) 中蒸汽升温, 于 90℃左右、常压条件下蒸馏, 采用一级水冷冷凝回收纯苯 (4 小时), 去纯苯接收槽 (V514) 回唑酮精制套用, 釜残委托有资质单位处理。

从唑酮反应釜 (R503A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中加入一定量的盐酸盐湿品, 向唑酮反应釜 (R503A-C) 中加入一定量的纯苯 (纯苯来自料桶, 然后经转料泵泵入) 及一定量的 12%液碱 (用片碱配制) 调 PH 值到 8 左右, 投料时间 4 小时, 控制釜温在 35-45℃左右搅拌 1 小时后静置分层 0.5 小时, 分去水层去废水处理中心处理, 得唑酮苯溶液。

(2) 烯酮缩合

向烯酮反应釜 (R504A-E) 中泵入一定量的乙酸 (乙酸来自料桶, 然后经转料泵泵入) 及一定量的哌啶 (哌啶来自料桶, 然后经转料泵泵入), 从烯酮反应釜 (R504A-E) 投料口 (采用密闭投料器) 向烯酮反应釜 (R504A-E) 中加入一定量的 2, 4-二氯苯甲醛, 然后从上步唑酮反应釜 (R503A-C) 中将唑酮苯溶液转至烯酮反应釜 (R504A-E) 中, 投料时间 1.5 小时。常压、蒸汽升温 (蒸汽加热) 烯酮反应釜 (R504A-E) 进行回流切水反应 (18 小时), 控制釜温 85℃左右, 切出的水至废水接收槽 (V515A-C) 然后泵至废水处理中心处理。反应结束得到中间体烯酮 (Z、E 混合物) 取样分析。

将烯酮反应釜（R504A-E）釜温降温至 40℃ 以下，向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的水、一定量的硫酸（硫酸来自料桶，然后经转料泵泵入）及一定量的纯苯（纯苯来自料桶，然后经转料泵泵入），投料时间 1.5 小时，测 PH 在 2-3，升温至 50℃ 左右搅拌约 0.5 小时后再静置分层 0.5 小时，分去下层酸水先去废水接收槽（V515A-C）然后泵至废水处理中心处理。

分层结束后蒸汽升温烯酮反应釜（R504A-E）回流脱水约 5 小时左右，脱到苯层透明无水珠下降时，负压蒸馏脱溶压力在 -0.08MPa，当釜温升温至 89-90℃ 左右蒸馏脱溶（0.5 小时），经一级水冷冷凝脱出的纯苯去纯苯接收槽（V516）回唑酮静置分层、烯酮酸洗套用。

（3）转位

负压蒸馏脱溶结束将釜温降温至 70℃ 以下停真空，向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的氯苯（氯苯来自料桶，然后经转料泵泵入，1 小时）。

将烯酮反应釜（R504A-E）釜温降温至 40℃ 以下，向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的硫酸（硫酸来自料桶，然后经转料泵泵入），从溴素高位槽（V5400）中向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的溴素（溴素来自 20L 的钢衬四氟料桶，然后经转真空转入），投料时间 1.5 小时。控制釜温在 40-50℃ 左右搅拌约 0.5 小时，蒸汽缓慢升温至 85-87℃ 左右，常压控制釜温在 85-87℃ 左右保温反应约 16 小时，保温反应结束取样分析，未转位的 Z 体 < 7%，E 体含量 > 90%，转位反应结束。

转位反应结束后将烯酮反应釜（R504A-E）釜温降温至 20℃ 以下，

放料至抽滤槽（M503）抽滤得 E 体硫酸盐（2 小时），然后再用一定量的氯苯（氯苯来自料桶，然后经转料泵泵入）淋洗 E 体硫酸盐（0.5 小时），滤液泵至氯苯蒸馏釜（R505）常压蒸馏回收氯苯，固体物料转至离心机（M502B）离心（氮气保护，1 小时），离心母液泵至氯苯蒸馏釜（R505）蒸馏回收氯苯，泵料时间 1.5 小时。

氯苯蒸馏釜（R505）夹套通蒸汽升温至 130~135℃左右常压回收氯苯，蒸馏时间 4 小时，经一级水冷冷凝回收的氯苯去氯苯接收槽（V517）套用于转位及淋洗工序，釜残委托有资质单位处理。

向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的纯苯（纯苯来自料桶，然后经转料泵泵入）及一定量的水，开启搅拌从烯酮反应釜（R504A-E）投料口（采用密闭投料器）加入一定量的上步离心固体 E 体烯酮硫酸盐，投料时间 1.5 小时。蒸汽升温烯酮反应釜（R504A-E）至 50℃左右，搅拌 0.5 小时后再静置分层 1 小时，分出的酸水至酸水接收槽（V518A-B）泵至烯酮反应釜（R504A-E）酸洗套用。为防止酸残留再向烯酮反应釜（R504A-E）中加入一定量的水洗，搅拌约 0.5 小时后再静置分层 1 小时左右，分去弱酸水去废水处理中心处理，得含苯的 E 体烯酮。

（4）还原

将上步含苯的 E 体烯酮转至还原反应釜（R506A-C）中，蒸汽升温负压蒸馏脱溶，控制压力在-0.08MPa，当釜温升温至 95℃左右负压蒸馏脱溶无纯苯时结束（9 小时），脱出的纯苯经一级水冷冷凝去纯苯接收槽（V519）回烯酮硫酸盐水洗工段套用。

将还原反应釜（R506A-C）釜温降温至 60℃左右时停真空，向还

原反应釜 (R506A-C) 中加入一定量的甲醇 (甲醇来自料桶, 然后经转料泵泵入, 1 小时), 继续将还原反应釜 (R506A-C) 釜温降温至 5℃ 以下。然后测 PH 值要求中性, 若为酸性, 用少量的液碱调至 PH 为 7-8 (液碱来自料桶, 然后经转料泵泵入), 控制还原反应釜 (R506A-C) 釜温在 5℃ 以下, 开始从还原反应釜 (R506A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 用自动投料机向还原反应釜 (R506A-C) 中分批缓慢加入一定量的硼氢化钾, 每 10 分钟左右加 7.5kg 左右, 加入硼氢化钾过程中严格控制反应温度 6℃ 以下, 每批次约加入 40kg 左右硼氢化钾还原反应结束, 硼氢化钾加完后反应 0.5 小时左右后取样分析。

还原反应结束后将还原反应釜 (R506A-C) 蒸汽升温常压蒸馏脱甲醇, 脱出的甲醇去甲醇接收槽 (V520) 回还原套用, 当釜温升温至 75℃ 左右常压脱除甲醇结束, 开启还原反应釜 (R506A-C) 负压脱甲醇, 压力控制在 -0.08MPa 至无甲醇为止, 蒸馏时间 10 小时, 脱出的甲醇经一级水冷冷凝去甲醇接收槽 (V520) 回还原工序套用。

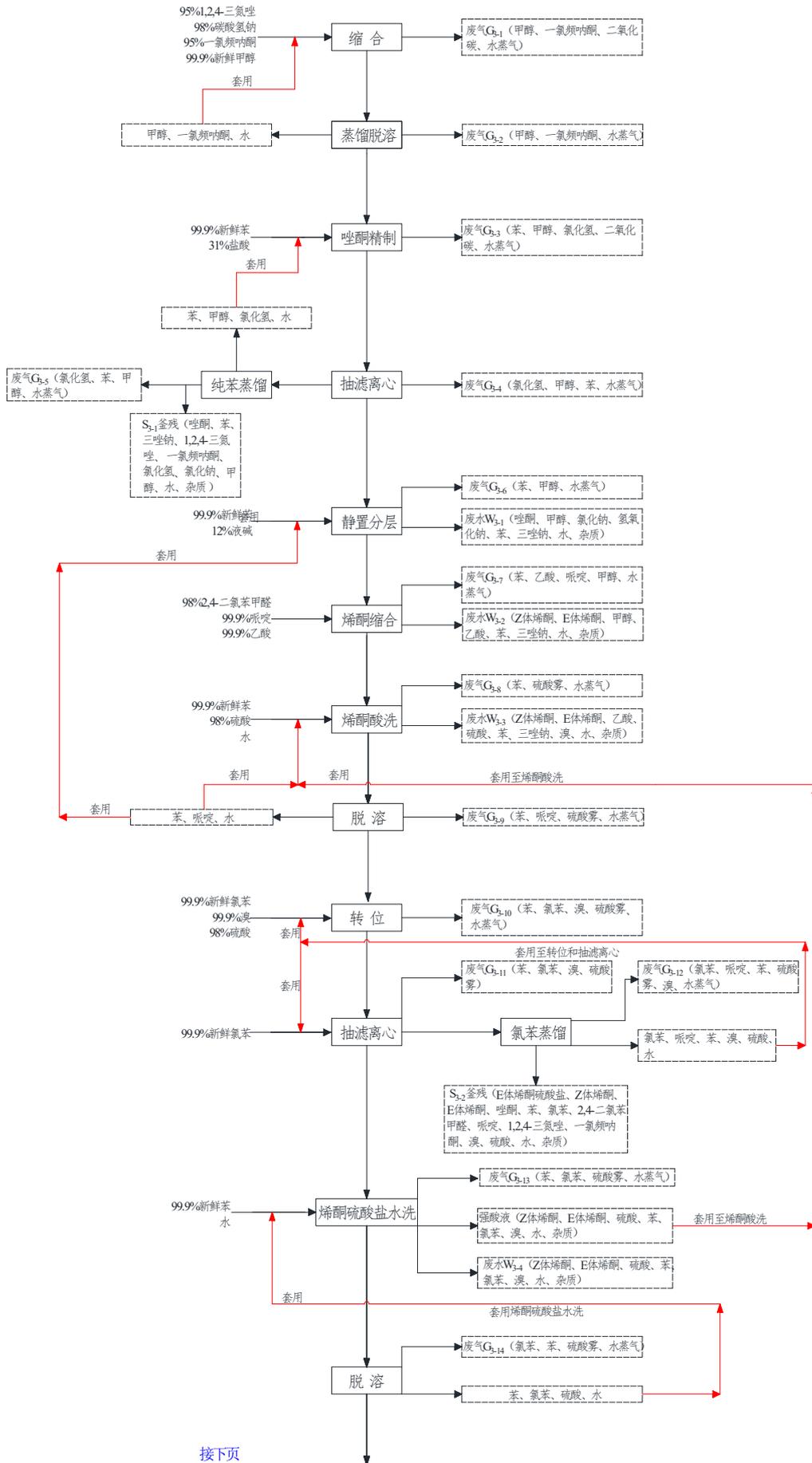
脱溶结束后向还原反应釜 (R506A-C) 中加入一定量的水 (0.5 小时), 控制釜温在 50-60℃ 左右搅拌约 0.5 小时后向还原反应釜 (R506A-C) 中加入一定量的盐酸 (盐酸来自料桶, 然后经转料泵泵入, 1 小时) 调节 PH 到 6-8, 搅拌冷却至常温 (0.5 小时), 然后放料至抽滤槽 (M504) 抽滤 1.5 小时, 抽滤固体为烯唑醇湿品且适当晾干 (约 0.5 小时), 滤液去废水中心处理。

从还原反应釜 (R506A-C) 投料口 (采用密闭投料器) 向还原反应釜 (R506A-C) 加入一定量的烯唑醇湿品, 向还原反应釜 (R506A-C) 中加入一定量的甲醇 (甲醇来自料桶, 然后经转料泵泵入), 投料时间 1.5 小时。然后将还原反应釜 (R506A-C) 蒸汽升温至 65℃ 左右进

行精制约 0.5 小时，精制过程中产生的甲醇经水冷冷凝去甲醇接收槽（V521）套用于精制工序。

精制结束将还原反应釜（R506A-C）釜温降温至 10℃ 以下放料至抽滤槽（M504）抽滤约 1.5 小时，抽滤固体为烯唑醇精品去高效沸腾干燥机（X501）于 70℃ 蒸汽烘干后得烯唑醇成品（4 小时），冷却后使用内衬塑料的编织袋或纤维板桶包装。滤液转至甲醇蒸馏釜（R508）常压蒸馏回收甲醇。甲醇蒸馏釜（R508）蒸汽升温至 85℃ 左右，常压蒸馏回收甲醇，经一级水冷冷凝后去甲醇接收槽（V521）套用于精制工序，蒸馏回收时间 10 小时，釜残委托有资质单位处理。

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案



接下页

十二、多效唑原药

(1) 唑酮缩合

从唑酮反应釜 (R507A-F) 投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R507A-F) 中加入一定量的 1, 2, 4-三氮唑 (投料 10 分钟)、碳酸钠 (投料 10 分钟)、苄基三乙基氯化铵 (催化剂, 投料 5 分钟), 再向唑酮反应釜 (R507A-F) 中泵入一定量的甲醇 (甲醇来自料桶, 然后经转料泵泵入, 投料 0.5h), 开搅拌夹套通蒸汽升温至 54-63℃左右 (2 小时), 从一氯频呐酮高位槽 (V521A-B) 向唑酮反应釜 (R507A-F) 中滴加一氯频呐酮 (一氯频呐酮来自料桶, 转料泵泵入, 4 小时), 滴加过程中控制温度 54-69℃左右, 滴加结束后常压 (夹套蒸汽加热) 升温至 66-72℃左右保温回流反应约 9 小时。

回流结束升温 (夹套蒸汽加热) 蒸馏回收甲醇前馏分至前馏分甲醇接收槽 (V523A-C) 套用于唑酮缩合, 温度升温至 82℃前馏分收集结束 (1 小时), 前馏分收集结束升温 (夹套蒸汽加热) 开始收集甲醇后馏分去甲醇后馏分接收槽 (V523D-E、V523H-I) 中套用于氯唑酮精制, 当釜温升温至 105℃左右后馏分甲醇回收结束 (2 小时), 蒸馏冷凝采用一级水冷冷凝。

(2) 氯唑酮缩合

蒸馏结束打开冷却循环水将唑酮反应釜 (R507A-F) 釜温降至 95℃左右 (1.5 小时), 从水高位槽 (V525) 中向唑酮反应釜 (R507A-F) 中加入一定量的水 (20 分钟), 从唑酮反应釜 (R507A-F) 投料口 (采用密闭投料器) 向唑酮反应釜 (R507A-F) 中加入一定量的苄基三乙基氯化铵 (催化剂, 15 分钟) 及一定量的片碱 (45 分钟)。从对氯氯苄高位槽 (V524A-D) 向唑酮反应釜 (R507A-F) 中滴加一定量的对

氯氮苯（1 小时），滴加时控制釜温 48-62℃左右，滴加结束控制釜温 65℃左右保温回流反应约 5 小时至反应终点。

反应结束后，从水高位槽（V525）向唑酮反应釜（R507A-F）中加入一定量的水，然后放料（1 小时）至二合一压滤机（M505A）压滤（1 小时）及离心机（M505B）离心（2 小时），得中间体氯唑酮去氯唑酮精制釜（R509A-B）精制，离心母液去废水中心处理。

从甲醇高位槽（V527A-B）向氯唑酮精制釜（R509A-B）中加入一定量的甲醇（甲醇来自料桶，然后经转料泵泵入,1 小时），从氯唑酮精制釜（R509A-B）投料口（采用密闭投料器）加入一定量的氯唑酮开搅拌溶解氯唑酮(1.5 小时)，蒸汽升温至 68℃左右（2 小时），保温约 1 小时，蒸汽升温至 68℃左右保温过程中有少量的甲醇蒸出至甲醇接收槽（V529A-D）套用于氯唑酮精制。

保温结束夹套冷冻盐水降温至 0℃左右后(2 小时),经过抽滤槽（M506）抽滤 1 小时，固体物料去后步还原釜（R511A-D），滤液去氯唑酮母液处理釜（R510A-B,1h）蒸馏回收甲醇。

氯唑酮母液处理釜夹套通蒸汽升温至 80~90℃左右(2 小时),常压蒸馏（4 小时），一级水冷冷凝回收甲醇去甲醇接收槽（V529A-D）套用用氯唑酮精制。

蒸馏结束打开氯唑酮母液处理釜（R510A-B）冷冻盐水降温至 0℃左右后,放料经抽滤槽（M506）抽滤(1 小时)得低含量的氯唑酮去还原釜（R511A-D）还原，滤液为含水红油，经转料泵泵至氯唑酮母液处理釜（R510A-B）中静置分层约 0.5 小时，分层结束后得红油废液用料桶包装委托有资质单位处置，水层去废水中心处理。

(3) 还原

从还原釜(R511A-D)投料口(采用密闭投料器)向还原釜(R511A-D)中加入一定量的氯唑酮(0.5小时),向还原釜(R511A-D)中加入一定量的甲醇(甲醇来自料桶,然后经转料泵泵入,0.5h)。当氯唑酮全部溶解后(0.5小时),开始从还原釜(R511A-D)投料口(采用密闭投料器)用自动投料机向还原釜(R511A-D)中分批缓慢加入一定量的硼氢化钾,分批加入硼氢化钾过程中控制还原釜(R511A-D)釜温10-35℃左右,硼氢化钾约3小时投完。硼氢化钾投料结束控制釜温35℃左右进行常压保温反应约1小时。

还原反应结束后蒸汽升温还原釜(R511A-D),蒸汽升温至85℃左右(2小时),一级水冷冷凝回收甲醇去甲醇接收槽(V531A-F)套用于还原。

蒸馏结束,从盐酸高位槽(V530)向还原釜(R511A-D)中加入一定量的盐酸(盐酸来自料桶,然后经转料泵泵入),然后再向还原釜(R511A-D)中加入一定量的水,投料时间1小时,并搅拌进行洗涤(0.5小时),洗涤结束经抽滤槽(M507)抽滤(2小时),滤液去废水中心处理。

抽滤固体去氮气保护闭路循环强化闪蒸干燥机(X502)于70℃蒸汽烘干后得多效唑成品(4小时),冷却后使用内衬塑料的编织袋或纤维板桶包装。

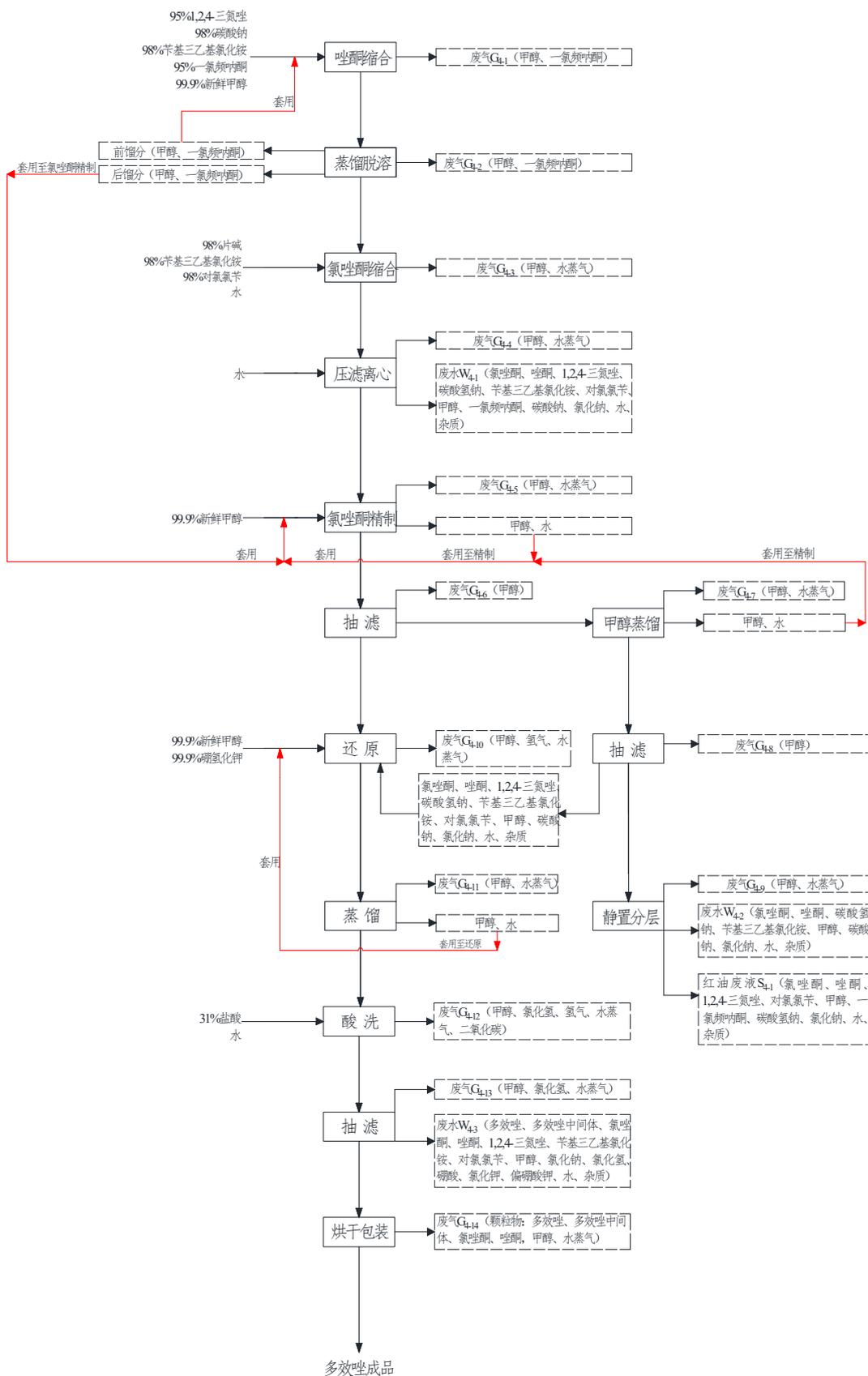


图 4-12 多效唑原药生产工艺流程图

十三、液体制剂（氟虫腈 5%悬浮剂、溴菌腈 25%乳油、溴菌腈 25%微乳剂、毒死蜱 48%乳油、杀扑·噻 20%乳油、丙·辛 45%乳油）

①氟虫腈 5%悬浮剂

将氟虫腈原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经沉淀过滤后得到 5%氟虫腈悬浮剂成品。

②溴菌腈 25%乳油

将溴菌腈原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经沉淀过滤后得到 25%溴菌腈乳油成品。

③溴菌腈 25%微乳剂

将溴菌腈原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经过滤沉淀后得到 25%毒死蜱乳油成品。

④毒死蜱 48%乳油

将毒死蜱原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经过滤沉淀后得到 48%毒死蜱乳油成品。

⑤杀扑·噻 20%乳油

将噻嗪酮、杀扑磷原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经沉淀过滤后得到 20%杀扑·噻乳油成品。

⑥丙·辛 45%乳油

将丙溴磷、辛硫磷原药、乳化剂、二甲苯投加到搅拌器中进行搅拌，然后经沉淀过滤后得到 45%丙·辛乳油成品。

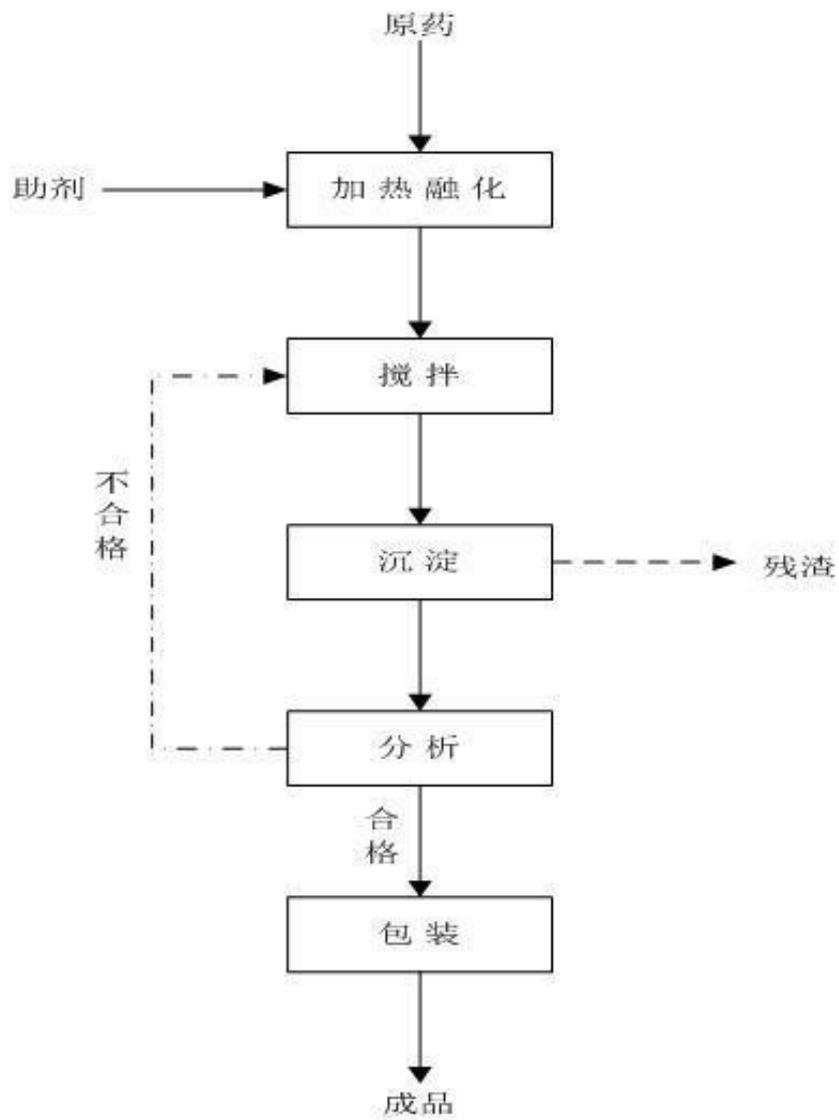


图 4-13 液体制剂生产工艺流程图

十四、粉剂（溴菌腈 25%可湿性粉剂、五•溴菌 45%粉剂、哒螨灵 20%可湿性粉剂、吡虫啉 25%可湿性粉剂、啶虫脒 5%可湿性粉剂、烯啶醇 12.5%可湿性粉剂、多效唑 15%可湿性粉剂）

①溴菌腈 25%可湿性粉剂

将溴菌腈原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 25%溴菌腈可湿性粉剂成品。

②五溴菌 45%粉剂

将五溴菌原药、少量助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 45%五溴菌粉剂成品。

③哒螨灵 20%可湿性粉剂

将哒螨灵原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 20%吡虫啉可湿性粉剂成品。

④吡虫啉 25%可湿性粉剂

将吡虫啉原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 25%吡虫啉可湿性粉剂成品。

⑤啶虫脒 5%可湿性粉剂

将啶虫脒原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 5%吡虫啉可湿性粉剂成品。

⑥烯啶醇 12.5%可湿性粉剂

将烯啶醇原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 12.5%烯啶醇可湿性粉剂成品。

⑦多效唑 15%可湿性粉剂

将多效唑原药、助剂、轻钙混合后投加到粉碎机中进行粉碎，然后经混合后得到 15%多效唑可湿性粉剂成品。

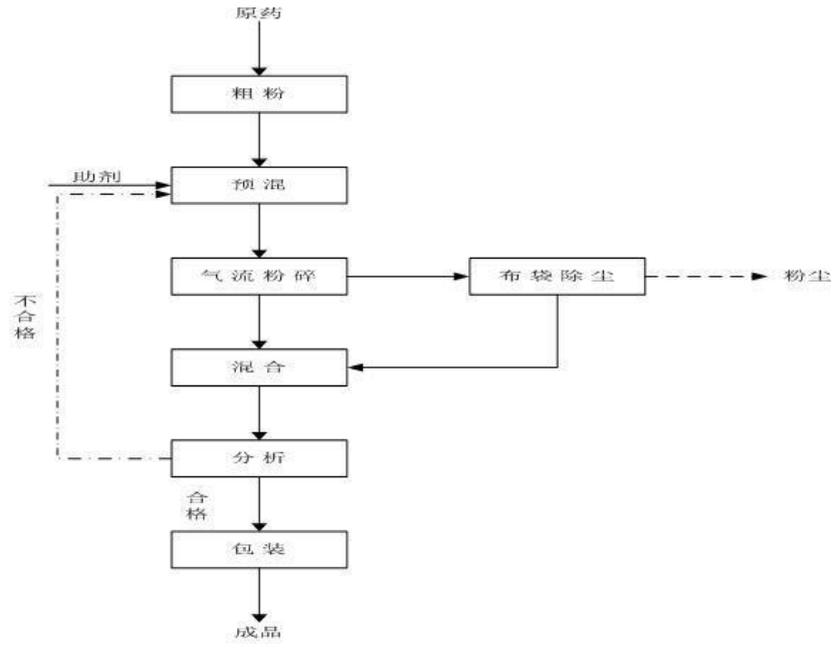


图 4-14 粉剂生产工艺流程图

十五、七氟丙烷

1、氟化

来自氮气钢瓶（常温、10MPa）中的氮气经缓冲罐缓冲（常温、0.3MPa）后将氟化氢钢瓶（常温、0.2MPa）中经磅称的氟化氢压入气化器气化（30℃、0.18MPa）、缓冲罐缓冲（30℃、0.15MPa），然后再与来自六氟丙烯钢瓶（常温、0.5MPa）中经磅称、气化器气化（30℃、0.3MPa）、缓冲罐缓冲（常温、0.15MPa）后的六氟丙烯混和（常温、0.12MPa，混合比例 1: 1.01），同时通入装有氟化铝作为催化剂的氟化反应器中进行反应（控制导热油油温）来调整反应温度为 260~270℃，0.11MPa。反应后的物料经分离器（100~260℃、0.09MPa）、降膜吸收（常温、0.07MPa）、水洗（常温、0.05MPa）、碱洗（常温、0.03MPa，将外购 32%液碱加入定量的水中，开启搅拌，配制成 5%液碱）、汽水分离（常温、0.01MPa）后进入贮气柜（常温、0.002MPa），再经汽水分离（5℃、0.0015MPa，通过冷冻盐水利用冷凝器将水蒸汽冷凝分离）、二级固碱干燥（常温、0.0014MPa）、缓冲（常温、0.0013MPa）、压缩（常温，3MPa）、冷凝流入粗品槽。

在填装催化剂后或临时停车后重新开车前，均需向氟化反应器中通入一定量的 HF 进行活化，活化流程如下：将导热油升温，待导热油温升至 100℃左右时向氟化反应器内通氮气 3m³/hr 左右，反应器底放空，待内温升至 200~250℃后，保温脱水，直至无明显水气排出为止。脱水后，通氟化氢活化，逐步通入气相氟化氢 2~8kg/hr，停氮气流量，反应器出口气体通过液碱鼓泡中和后去废水处理，活化时保持反应器内内温稳定，连续通氟化氢，直至反应器出口分离器下无明显成滴液体时，活化结束。

2、精馏

粗品槽中粗品通过压力差连续进入粗馏塔，控制塔顶温度为 -10~10℃、塔釜温度为 30~70℃、压力为 2.8MPa，粗馏出的不凝气

六氟丙烯回收到六氟丙烯缓冲罐中回用，冷凝下来的物料回流至塔顶，塔顶收集的物料一部分回到出气柜分离器，一部分回到塔釜；釜中经粗馏的物料通过压力差连续进入精馏塔。控制精馏塔塔顶温度为 0~20℃、塔釜温度为 40~80℃、压力为 2.7MPa，精馏出的不凝气回收到出气柜分离器中回用，冷凝下来的物料一部分回流至塔顶，一部分到精品槽（通过冷冻盐水控制槽内温度为-15℃，2.6MPa）；塔顶收集的物料一部分回到出气柜分离器，一部分回到塔釜。釜残收集后作为固废处理。

3、充装

将七氟丙烷精品槽的液相管与钢瓶下口相连，气相管与钢瓶上口相连，精品槽夹套升温使槽内的温度达到 15℃，利用压力差将精品槽内的七氟丙烷压入钢瓶（常温，4MPa）中，充装台设有磅秤、超重报警切断装置。

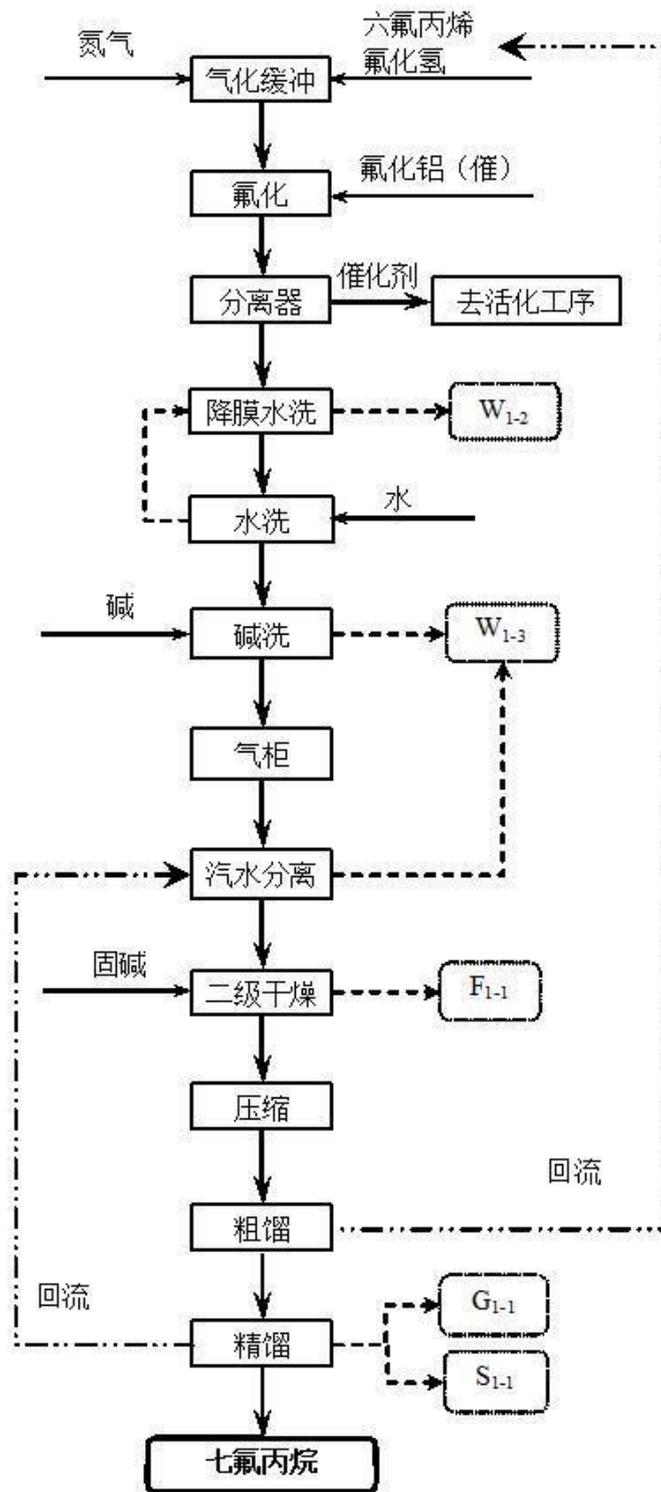


图 4-15 七氟丙烷生产工艺流程图

十六、2-溴七氟丙烷

1、溴化

七氟丙烷从钢瓶（常温、2.5MPa）经气化器气化（蒸汽加热盘管，30℃、0.3MPa）、缓冲罐缓冲（常温、0.15MPa）后的七氟丙烷和经溴汽化釜汽化（65℃，0.11MPa）定量的溴，再将混合气通入石英反应管中反应8~10秒左右（450~500℃，0.07MPa，电加热炉提供温度）。反应合格后，经急冷（循环水冷却，150~450℃，0.06MPa）、除溴（80℃，0.05MPa，溴经冷凝后回用至溴气化釜）、两级水洗（常温、0.04MPa）、碱洗（常温、0.03MPa，将外购32%液碱加入定量的水中，开启搅拌，配制成30%液碱）、汽水分离（常温、0.01MPa）后进入贮气柜（常温、0.002MPa），再经汽水分离（常温、0.0015MPa）、二级固碱干燥（常温、0.0014MPa）压缩（常温，3MPa）、冷凝流入粗品槽（通过冷冻盐水控制槽内温度为-15℃，3MPa）。

2、精馏

粗品槽中粗品通过压力差连续进入粗馏塔，控制塔顶温度为-10~10℃、塔釜温度为30~70℃、压力为2.7MPa，粗馏出的不凝气七氟丙烷回收到七氟丙烷缓冲罐中回用，冷凝下来的物料回流至塔顶，塔顶收集的物料一部分回到出气柜分离器，一部分回到塔釜；釜中经粗馏的物料通过压力差连续进入精馏塔。控制精馏塔塔顶温度为0~20℃、塔釜温度为40~80℃、压力为2.6MPa，精馏出的不凝气回收到出气柜分离器中回用，冷凝下来的物料一部分回流至塔顶，一部分到精品槽（通过冷冻盐水控制槽内温度为-15℃，2.5MPa）；塔顶收集的物料一部分回到出气柜分离器，一部分回到塔釜。釜残收集后作为固废处理。

3、充装

将 2-溴七氟丙烷精品槽的液相管与钢瓶下口相连，气相管与钢瓶上口相连，利用压力差将精品槽内的 2-溴七氟丙烷压入钢瓶（常温，1MPa）中，充装台设有磅秤、超重报警。

4、溴回收

将溴化工段的水洗液、碱洗液收集至 PP 循环槽。打开蒸汽，进塔蒸汽控制在 0.2MPa 以下，塔身逐渐升温至 100~106℃时，开启洗液进塔阀门，通入来自液氯钢瓶（常温、0.6MPa）经磅称、气化器气化（蒸汽加热盘管，<45℃、0.3MPa）、缓冲罐缓冲（常温、0.2~0.3MPa）后的氯气进行置换反应，控制回收塔顶温 80~95℃，同时开启水洗塔。置换出的溴经冷凝收集后回用到溴气化釜中循环使用。

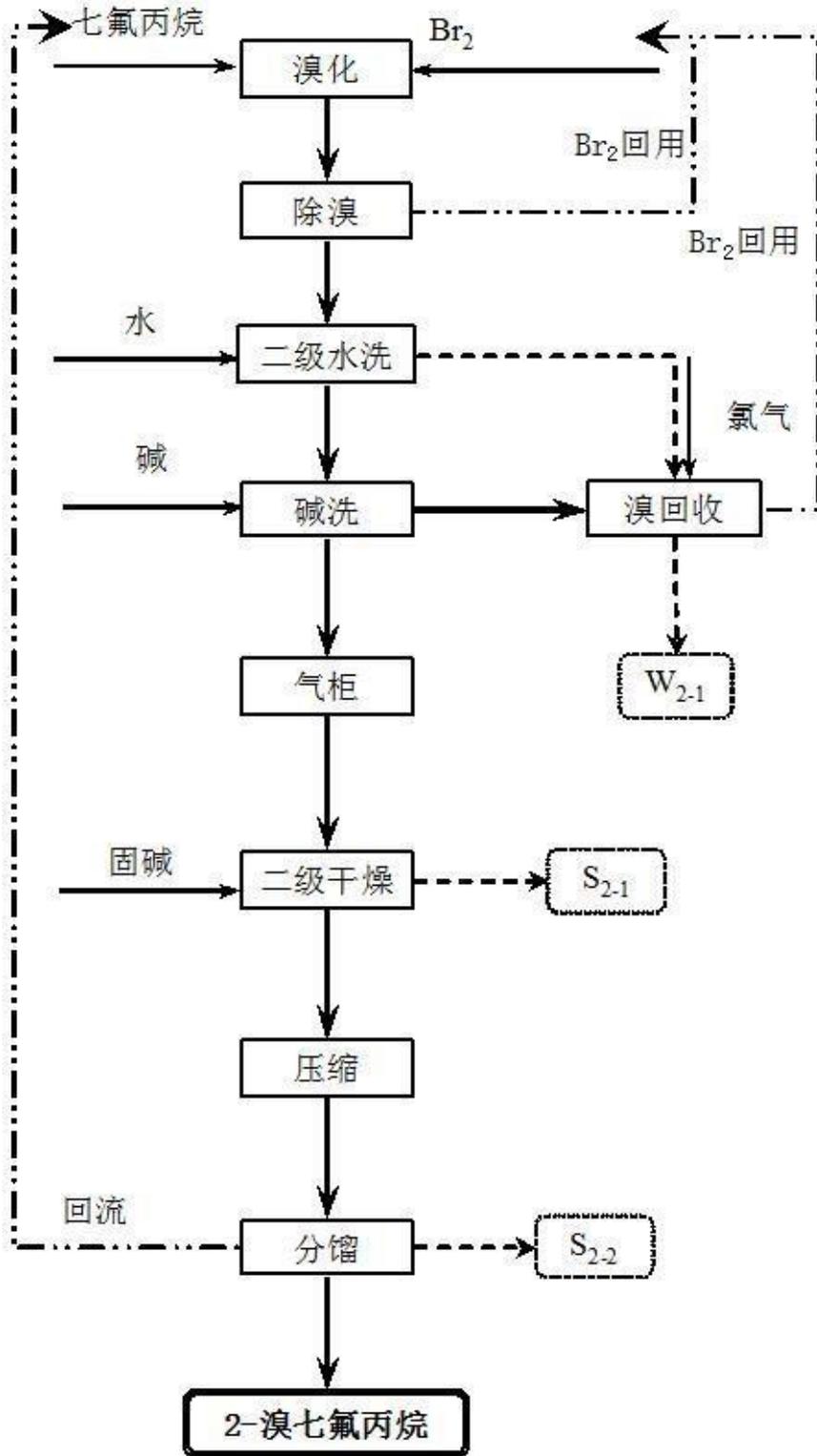


图 4-16 2-溴七氟丙烷生产工艺流程图

十七、吡唑醚菌酯

1、缩合

用隔膜泵向缩合釜中送入定量甲醇（来自桶装），从加料口向釜中投入定量的氢氧化钾、催化剂四丁基溴化铵，开搅拌，升温至 50~55℃，从加料口向釜中再投入定量 1-(4-氯苯基)-3-吡唑醇、邻硝基苄基溴，控制反应温度在 50~55℃，约 2 小时，取样分析合格后，反应结束，开始冷却降温至 15℃左右结晶，然后转料至离心机离心，离心液入母液槽（去后步甲醇回收），离心固体为缩合物粗品转入溶剂洗料釜。用隔膜泵向备有一定量上步缩合物粗品的溶剂洗料釜中送入定量甲醇（来自桶装），常温下，搅拌洗涤一段时间，然后冷却降温至 15℃，放料至抽滤器抽滤，滤液入滤液接收槽套用于上步缩合；滤饼送至双锥干燥机，在 -0.08Mpa、60℃ 条件下烘干（回收甲醇套用于生产），得缩合产物。

甲醇回收：将上步母液槽中母液转至甲醇回收釜中，在 65~70℃、常压条件下蒸出甲醇，经冷凝后入甲醇接收槽（转甲醇桶），蒸馏残液作为危废处置。

2、还原

在氮气（0.05MPa）保护下，从二氯乙烷高位槽（来自二氯乙烷计量罐、由泵送入）向还原釜中放入定量二氯乙烷，从加料口向釜中再投入上步缩合产物，从乙醇高位槽（来自乙醇计量罐、由泵送入）向釜中放入定量乙醇，开搅拌，降温至 20℃，从加料口向釜中再投入定量催化剂雷尼镍，继续降温，至 2℃以下，从水合肼高位槽（来自桶装）向釜中开始滴加水合肼，滴加过程中控制反应温度在 2~6℃，约 1 小时滴加结束，于 2~6℃保温至溶清后取样分析，分析合格（如果不合格继续保温）后，反应结束得还原液。静置、分层，反应液上层清液用氮气（0.05MPa）压至下步酯化釜中；下层雷尼镍套用于下次生产（套用 50 批次）。反应过程中产生的氮气排空。

3、酯化

从盐酸高位槽（来自桶装）向备有上步还原液的酯化釜中加定量盐酸，调节 PH 在 6~7，搅拌 1 小时中和少量过量的水合肼，PH 在 6~7 不变，再加料口向釜中投入定量碳酸氢钠，降温至 0℃左右，从氯甲酸甲酯高位槽（来自桶装）向釜中滴加氯甲酸甲酯，滴加过程中控制反应温度在 0℃左右，滴加结束，在此温度再保温反应 2 小时，取样分析，分析合格（如果不合格继续保温），得酯化液。将酯化液转至水洗釜中，向釜中加入定量水，搅拌洗涤一段时间，静置分层，分水层去废水处理，转料层至结晶釜中。搅拌结晶釜中料液，降温至 0℃，保温结晶 10~12 小时，然后转料至离心机离心，离心母液入母液槽（去后步回收二氯乙烷），离心固体为酯化产物。

二氯乙烷回收：

升温二氯乙烷回收釜，在 55~60℃、-0.09MPa 条件下蒸出二氯乙烷，经冷凝后入二氯乙烷接收槽（转二氯乙烷计量罐），釜残作为固废外送处理。

4、甲基化

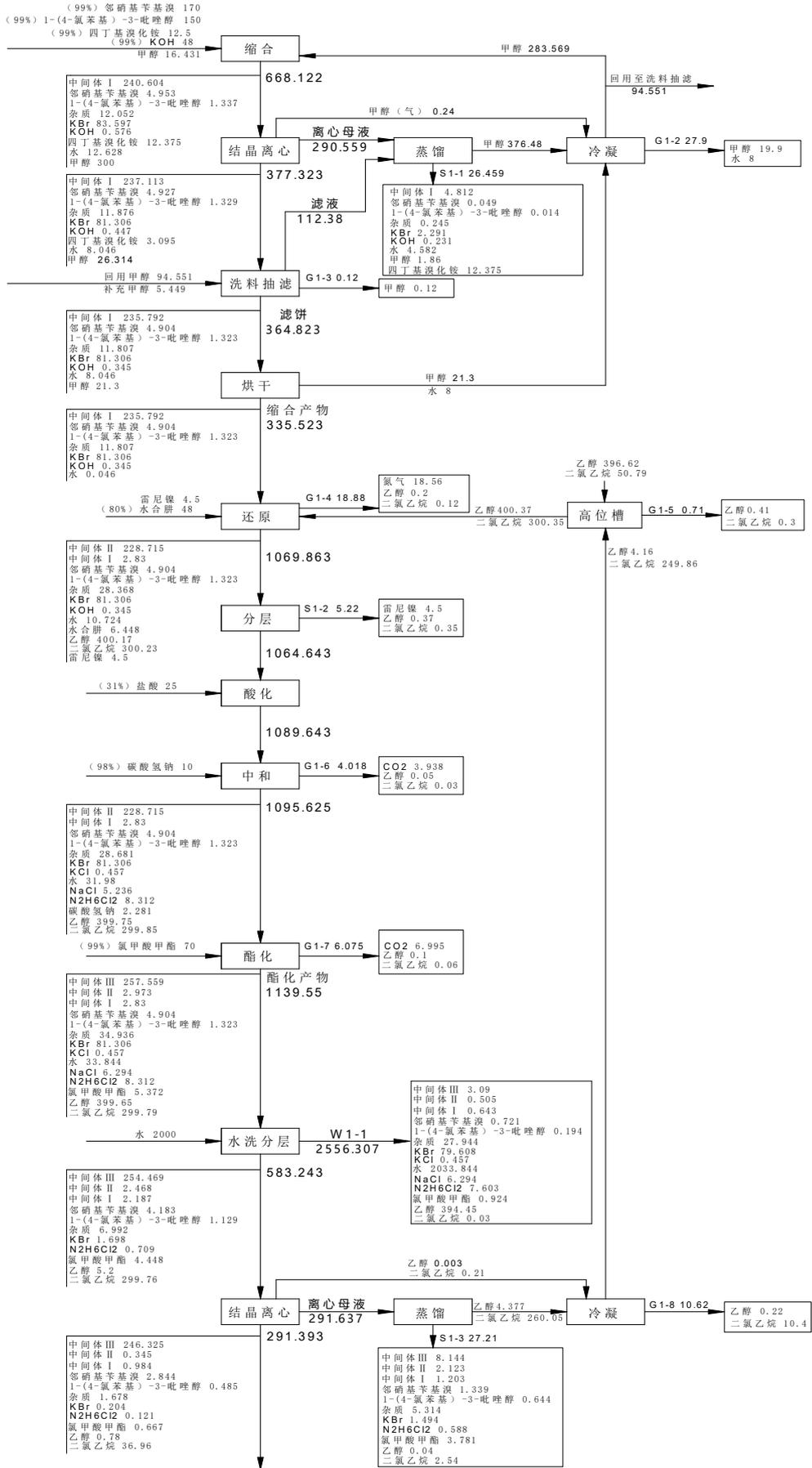
从加料口向甲基化釜中投入定量上步酯化产物，从二氯乙烷高位槽（来自二氯乙烷计量罐）向釜中再放入定量二氯乙烷，开搅拌，至釜中物料溶解，升温至 50~60℃，然后从硫酸二甲酯高位槽向釜中滴加硫酸二甲酯，滴加过程中温度控制在 50~55℃，滴加结束，在此温度再保温反应 2 小时，取样分析，分析合格（如果不合格继续保温），得甲基化反应液。将上步甲基化反应液转至水洗釜中，从氨水高位槽（来自氨水计量罐）向釜中滴加氨水调节 PH 在 6~7，再向釜中加入定量水，搅拌洗涤后，静置分层。釜中再加定量活性炭，升温至 60~70℃，搅拌半小时后，转料至过滤器，用氮气（0.05MPa）压滤，滤渣作为固废处置，滤液转脱溶釜。升温脱溶釜，在 55~60℃、-0.09MPa 条件下蒸出二氯乙烷，经冷凝后入二氯乙烷接收槽（转二

氯乙烷计量罐），蒸毕，从计量槽向釜中加入定量甲醇和异丙醇（来自桶装，由泵送入），搅拌溶解，釜中物料转至结晶釜。搅拌结晶釜中料液，降温至室温，继续降温，至5℃以下结晶，然后送料经离心机离心，离心母液母液槽（去回收混合醇），离心固体送至双锥干燥机，在-0.08MPa、30℃条件下干燥，得成品吡唑醚菌酯，冷却后包装入库。

混合醇（溶剂）回收：升温混合醇回收釜，在55~60℃、-0.09Mpa条件下蒸出混合醇，经冷凝后入混合醇接收槽，釜残作为固废处置。

甲基化装置设置自动切断装置：反应器温度及搅拌电流与硫酸二甲酯滴加阀、冷却水进水阀联锁：当反应器超温（60℃）或搅拌电流异常时，自动切断硫酸二甲酯滴加阀并全开冷却水进水阀。

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案



江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

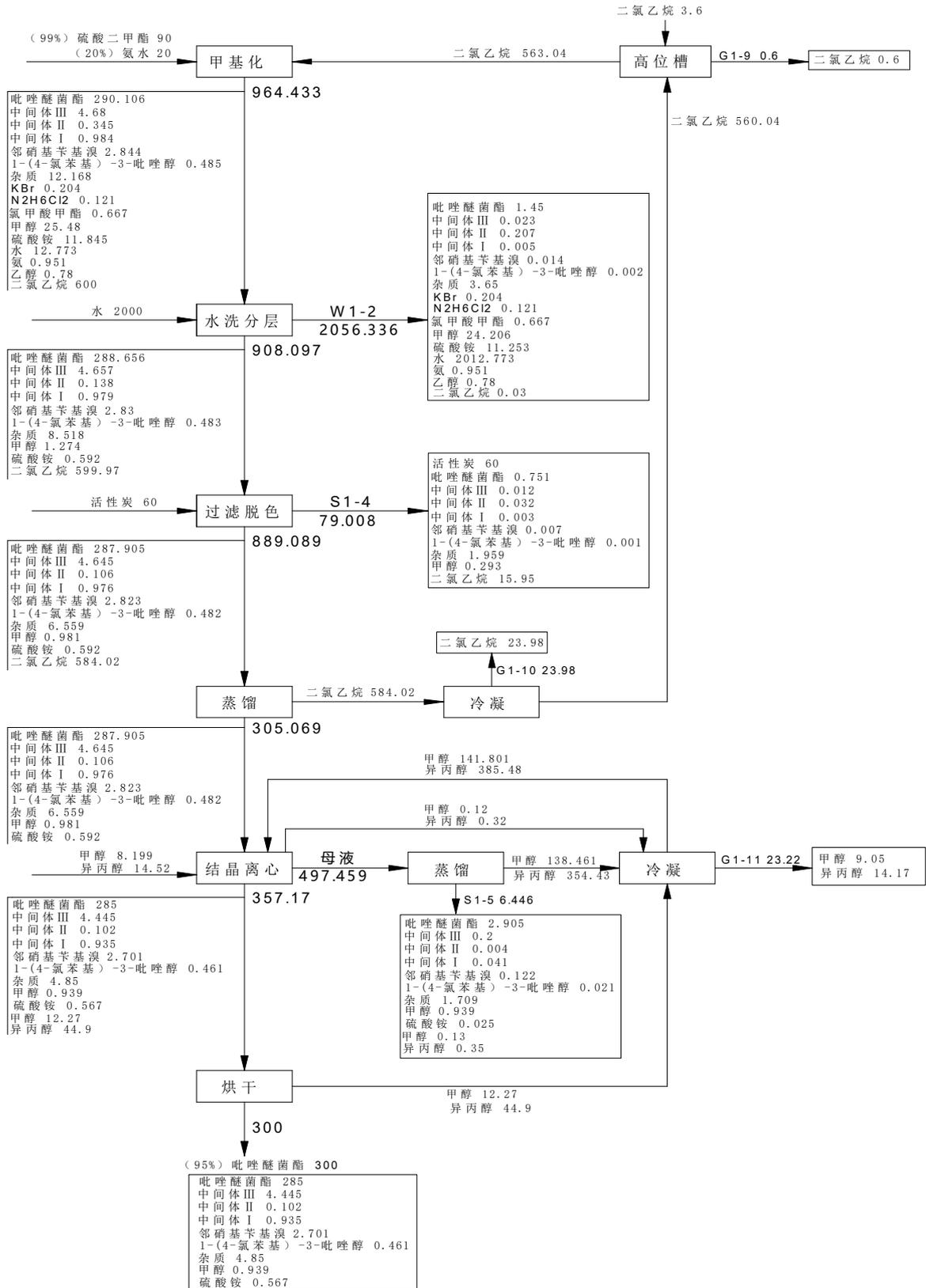


图 4-17 吡唑醚菌酯生产工艺流程图

十八、乙虫腓

从乙酸高位槽（来自乙酸计量罐）向氧化釜中放入定量乙酸，从加料口向釜中投入定量 1-(2,6-二氯对三氟甲基苯基)-3-氰基-5-氨基-4-乙巯基吡唑，开搅拌，至釜中物料全部溶解后，常温下，从双氧水高位槽向釜中滴加 27.5%双氧水，滴加过程中控制反应温度在 20~25℃，滴加结束，于 35~40℃继续保温反应约 4 小时，取样分析合格，得氧化反应液。将氧化反应液转至乙酸蒸馏釜，从加料口向釜中投入定量亚硫酸钠，控制温度在 80℃以下，搅拌半小时，然后在 ≤80℃、-0.09Mpa 条件下先蒸除水（去废水处理），后蒸出乙酸，经冷凝后入乙酸接收罐，蒸毕，转料至水洗釜。向水洗釜中加定量水，搅拌水洗后静置分层，分水层去废水处理，有机层搅拌降温至 40℃以下，然后放料至抽滤器抽滤，滤液去废水处理，滤饼转至离心机离心，离心液入母液槽去废水处理，离心固体转精制釜。从乙醇高位槽向精制釜中放入定量乙醇（桶装、由泵送入高位槽），升温至 80℃回流半小时，然后冷却降温至 30℃，转至结晶釜，继续降温至 0℃结晶，再送料至离心机离心，离心母液入母液槽（去乙醇回收），离心固体送至双锥干燥机，在 60℃、-0.08Mpa 条件下烘干（回收乙醇套用于生产），得产品乙虫腓。

乙醇回收：升温乙醇回收釜，在 80℃、常压左右条件下蒸出乙醇，经冷凝后入乙醇接收槽，蒸毕，釜残作为固废处置。氧化装置设置自动切断装置：反应器温度及搅拌电流与双氧水滴加阀、冷却水进水阀联锁：当反应器超温（30℃）或搅拌电流异常时，自动切断双氧水滴加阀并全开冷却水进水阀。

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

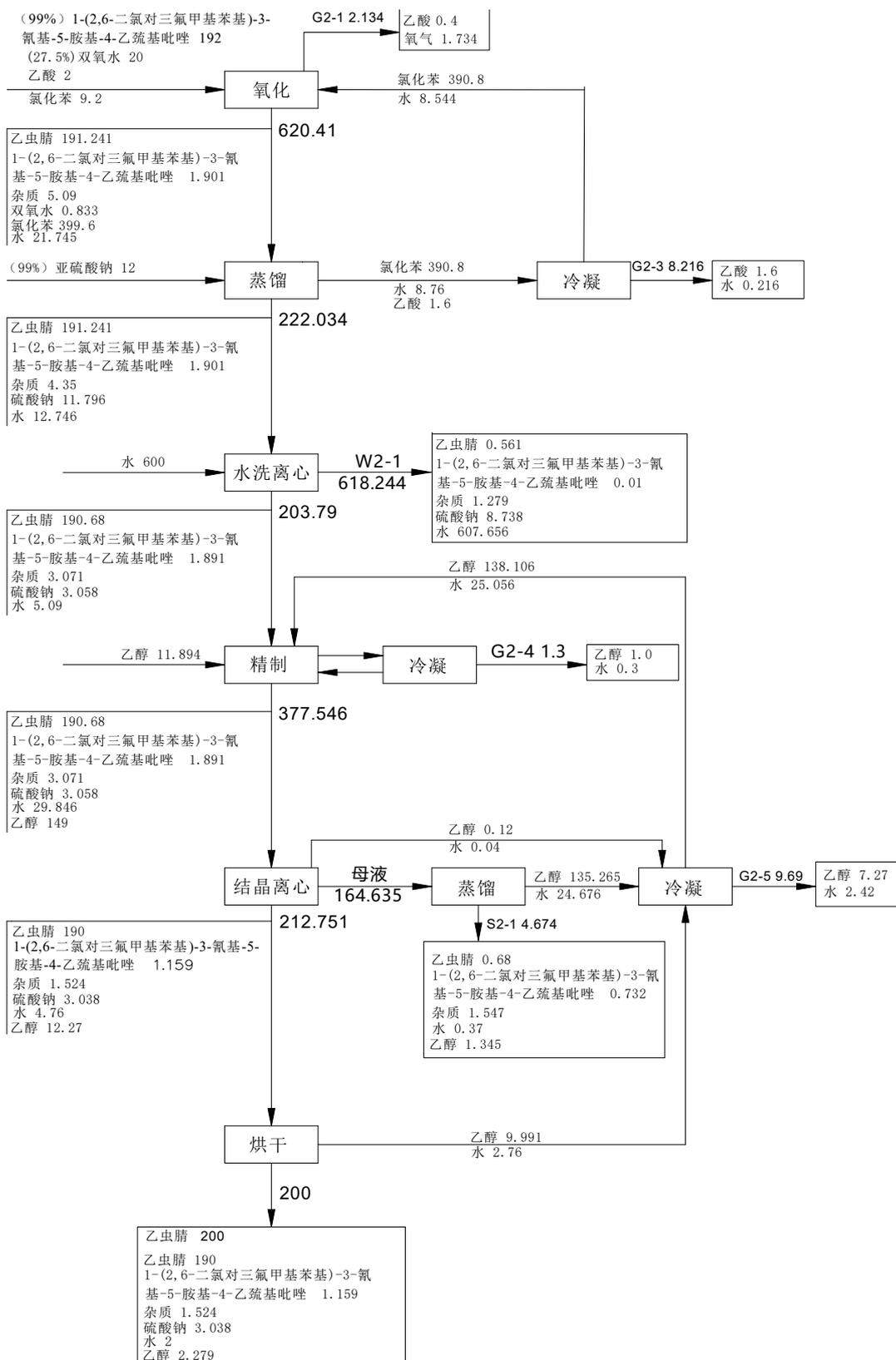


图 4-18 乙虫腈生产工艺流程图

十九、五氟磺草胺

1、氯化

从加料口向氯化釜中投入定量脲嘧啶（5-甲氧基脲嘧啶），从甲苯高位槽（来自料桶，经隔膜泵泵入）、DMF高位槽（来自料桶，经隔膜泵泵入）分别向釜中放入定量甲苯、DMF（催化剂），开搅拌，升温（夹套蒸汽加热）至80℃，从三氯氧磷高位槽（来自料桶，经隔膜泵泵入）向釜中滴加三氯氧磷，控制反应温度在80℃左右，滴加结束，在此温度再保温反应2小时，保温结束，釜中得氯化反应液。

向水洗釜中放入定量水，将上步氯化反应液缓慢转至水洗釜中，控制水洗釜中温度在60℃以下，转料结束，静置分层，分下层酸水层去废水处理，釜中上层料层（氯化物）装桶（去胂基化工序）。

氯化装置设置自动切断装置：反应器温度及搅拌电流与三氯氧磷滴加阀、冷却水进水阀联锁：当反应器超温（85℃）或搅拌电流异常时，自动切断三氯氧磷滴加阀并全开冷却水进水阀。

2、胂基化

将上步桶装氯化物用隔膜泵送至胂基化釜中，从加料口向釜中投入定量碳酸钾，常温下，从水合胂高位槽（来自料桶，经隔膜泵泵入）向釜中滴加水合胂，滴加过程中控制反应温度在45℃以下，滴加结束，升温（夹套蒸汽加热）至70℃，保温反应2小时；保温结束，经水高位槽向胂化釜中放定量水，搅拌降温（夹套冷冻盐水），至5℃左右析出结晶，再放料至抽滤槽进行抽滤，滤液入滤液接收槽，经转料泵转至甲苯回收釜（R2201）蒸馏回收甲苯，滤饼送至双锥真空干燥器，在60℃、-0.08MPa条件下烘干，得干燥品胂基化物。干燥过程进行氮气保护，干燥过程产生的尾气经冷凝器冷凝回收于尾气捕集，去污水处理。

甲苯回收：将上步接收槽中滤液转至甲苯回收釜，在110℃、常压条件下蒸出甲苯，经冷凝后入甲苯接收槽（甲苯回生产套用），蒸

馏残液作为固废处置。

3、环合

从加料口向配制釜中投入定量溴氰，用泵向釜中再送入定量乙腈、异丙醇（来自桶装），搅拌至釜中物料全部溶解，得溴氰-乙腈-异丙醇混合液，备用。从加料口向环合釜中投入定量上步胍基化物、碳酸钠，从配制釜向环合釜中缓慢送入定量溴氰-乙腈-异丙醇混合液，加料过程中控制反应温度在 40℃ 以下，约 2 小时反应结束，转料至蒸馏釜。升温蒸馏釜，在 80℃、-0.09Mpa 条件下蒸出乙腈、异丙醇，经冷凝后入接收槽（回生产套用），蒸毕，从甲苯高位槽中（来自桶装）向釜中加定量甲苯，搅拌至釜中物料溶解，转料至转位釜。

4、转位（甲氧基化）

常温下，从固体加料仓向备用上步环合物的转位釜中慢慢加入定量甲醇钠，控制反应温度在 65℃ 以下，投料结束，在此温度保温反应一段时间，保温结束，向釜中放定量水，搅拌半小时，然后降温至常温，再放料至抽滤槽抽滤，滤液入滤液接收槽（去胍基化工序的甲苯回收装置回收甲苯），滤饼送至双锥干燥机，在 60℃、-0.08Mpa 条件下烘干，得甲基化产物。

甲氧基化装置设置紧急冷却装置：反应器温度及搅拌电流与甲醇钠加料机、冷却水进水阀联锁：当反应器超温（70℃）或搅拌电流异常时，自动停甲醇钠加料机并全开冷却水进水阀。

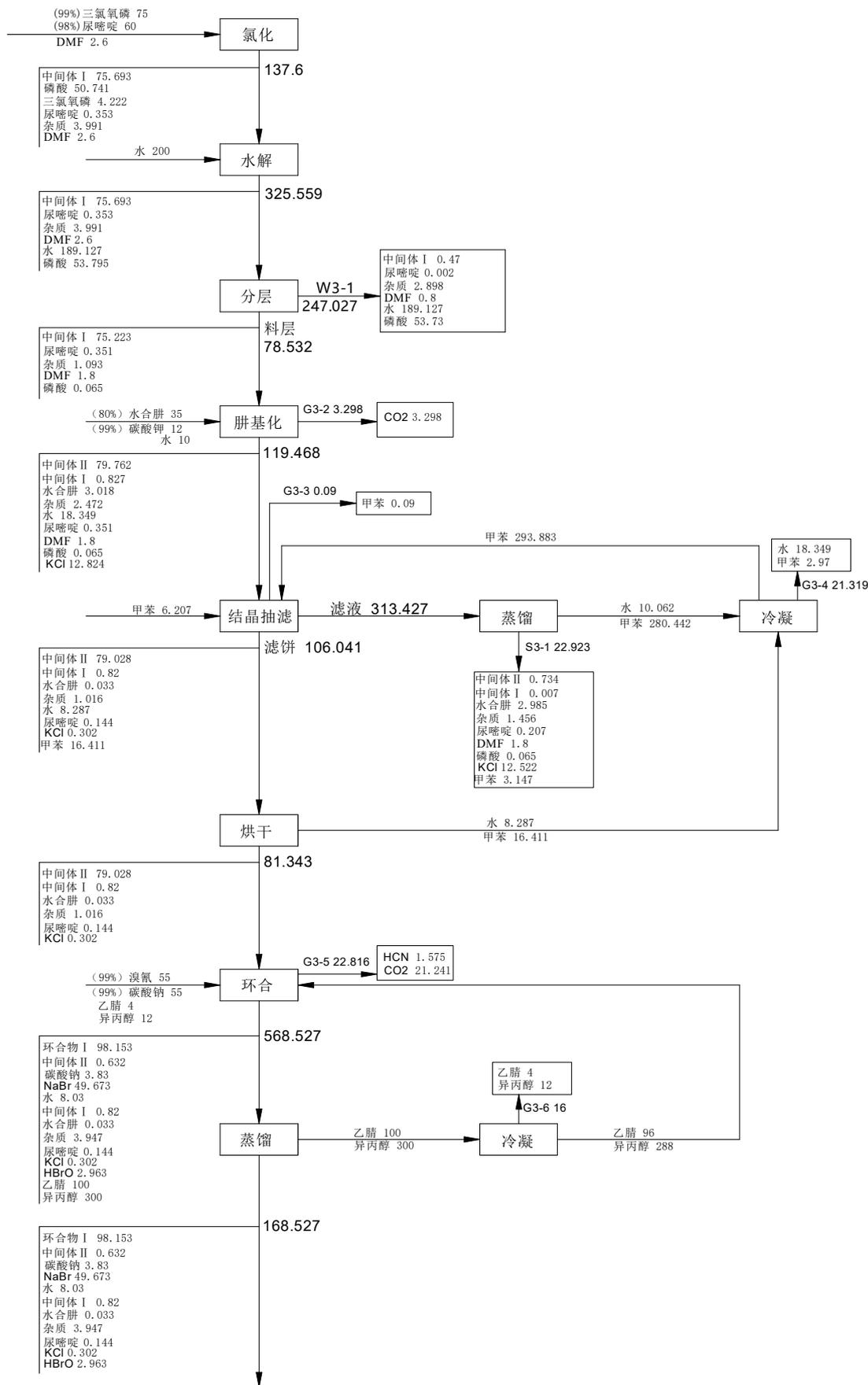
5、缩合

从高位槽（来自桶装）向缩合釜中放入定量 2-（2,2-二氟乙氧基）-6-三氟甲基苯磺酰氯，从人孔口向釜中再投入定量上步环合产物，用泵向釜中再送入定量 3,5-二甲基吡啶（溶剂，来自桶装），搅拌，升温至 80℃ 反应，控制反应温度在 80℃ 左右，约 2 小时，反应结束，釜中得缩合反应液。从水高位槽向缩合釜中放定量水，搅拌洗涤半小时，然后降温至 -2℃ 左右结晶，再放料至抽滤槽抽滤，滤饼

为缩合物粗品；滤液转回缩合釜，加甲苯萃取，分水层去废水处理，有机层去前步肼基化工序的甲苯回收装置回收甲苯（在 110℃、-0.09Mpa 条件下蒸出甲苯（回生产套用），釜中得 3,5-二甲基吡啶，装桶后回生产套用）。将上步缩合物粗品从人孔口投入结晶釜中，用泵向釜中送入定量甲醇（来自桶装），搅拌至溶解后，再冷却至-2℃结晶，然后放料至离心机离心，离心液入母液槽（去后步甲醇回收），离心固体送至双锥干燥机，在 55~60℃、-0.08Mpa 条件下烘干得产品五氟磺草胺，冷却后包装入库。

甲醇回收：将母液槽中离心液泵入至甲醇回收釜中，在 55~60℃、-0.09Mpa 条件下蒸出甲醇，经冷凝后入甲醇接收槽，蒸馏残液作为固废处置。

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案



江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

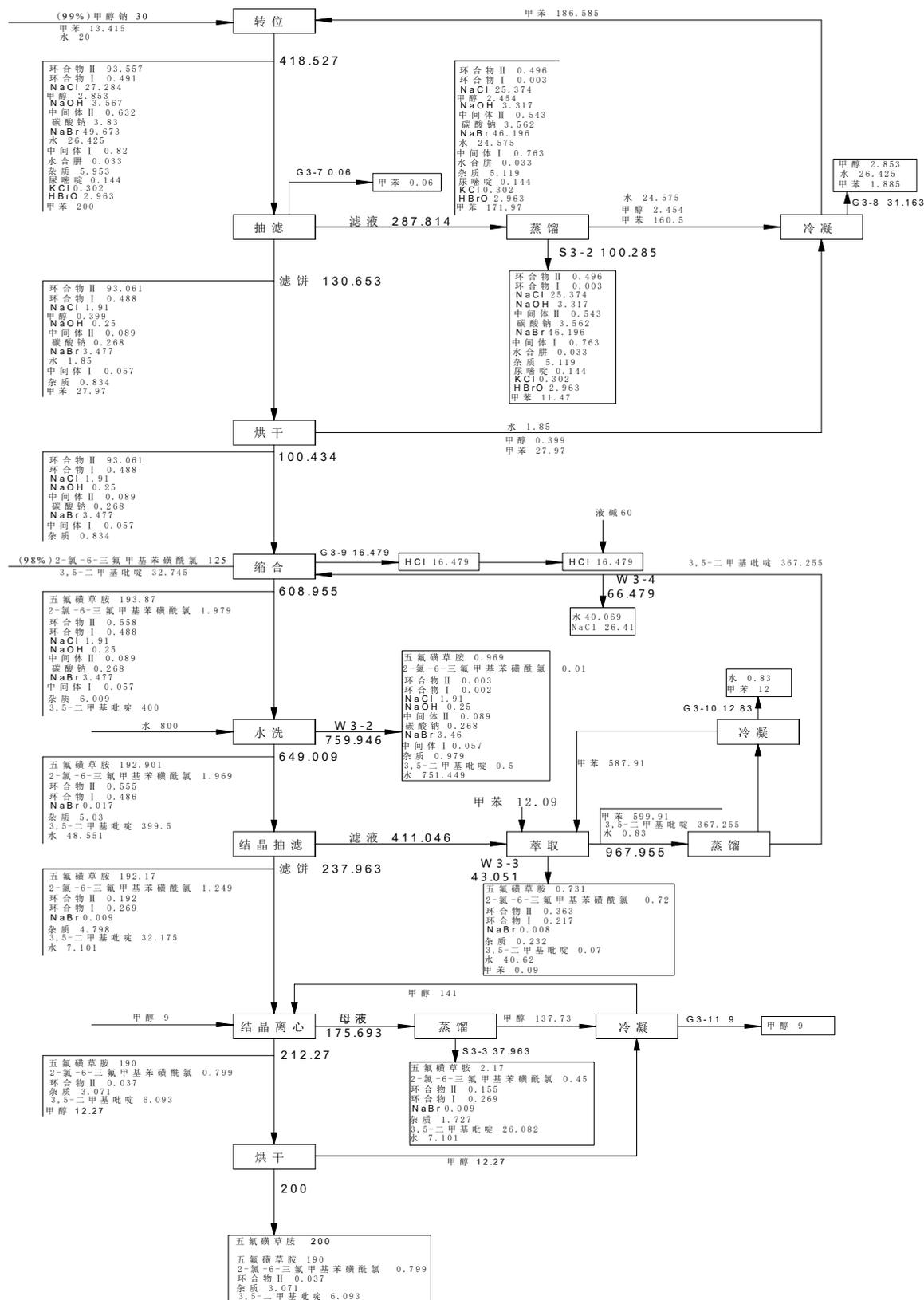


图 4-19 五氟磺草胺生产工艺流程图

二十、氯羟吡啶

1、氯化

用隔膜泵向盐酸高位槽送入定量盐酸（来自储罐区，盐酸储罐区本期新增）和水。从加料口向烘干的氯化釜真空抽入定量的 2,6-二甲基-4-羟基吡啶，开搅拌升温至 35-40℃。常压下将液氯钢瓶中的液氯通过液氯汽化器（45℃热水气化，压力控制在 0.05MPa 以下）经氯气缓冲罐缓冲后向氯化釜中通氯，进行氯化反应。反应过程中控制反应温度在 35-40℃，通氯 8 小时后取样分析，2,6-二甲基-4-羟基吡啶含量大约在 3%左右停止通氯，如不合格则继续通氯，氯化合格后，从盐酸高位槽中滴加盐酸，当釜料 pH 值达到 1 时停止滴加盐酸。盐酸滴加完毕，温度控制在 35-40℃保温 30 分钟后，氯化液转至氯化液高位槽。从氯化液高位槽中滴加氯化液至保温釜中，开搅拌升温至 85-90℃，滴加完毕，温度控制在 85-90℃保温 1 小时，保温完毕物料转至水洗釜。

2、水洗

将上步物料转至水洗釜中，从热水高位槽向釜中加入定量的热水，搅拌洗涤后，静置分层，分水层作为废水处理，转料层至离心机中离心。离心母液作为废水处理，离心固体送至干燥器，在 80℃，-0.08Mpa 条件下干燥，得成品氯羟吡啶原药，冷却后包装入库。

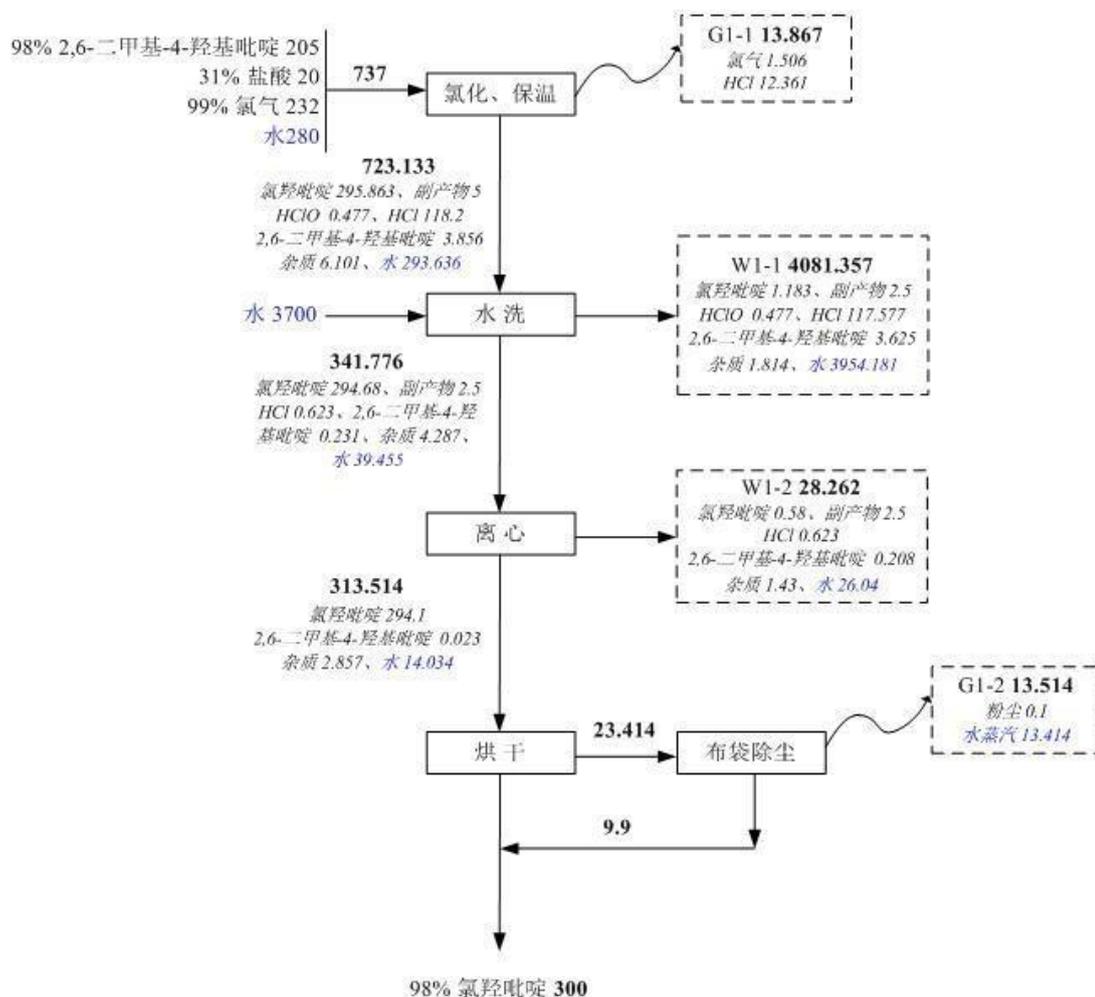


图 4-20 氯羟吡啶生产工艺流程图

二十一、噻菌酯

1、缩合

从加料口向釜中投入定量的(E)-2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯、水杨腈、无水碳酸钾和水,开搅拌,升温至55-60℃(夹套蒸汽加热),从加料口再投定量的催化剂(氯化亚铜)。继续升温至80-85℃,控制温度80-85℃保温6小时,保温完毕取样分析,(E)-2-[2-(6-氯嘧啶-4-基氧基)苯基]-3-甲氧基丙烯酸甲酯含量大约在5%左右合格,如不合格继续补加定量的水杨腈和无水碳酸钾,合格后降温至70℃并把物料转至水洗釜(与氯羟吡啶酯化液水洗釜公用)水洗釜中。

2、水洗

将上步缩合物料转至水洗釜中,向釜中加入定量的水,进行搅拌洗涤后静置分层,分水层作为废水处理,料层转至结晶釜(与氯羟吡啶成品结晶釜公用)中。

3、结晶

将上步水洗后物料转至结晶釜(与氯羟吡啶成品结晶釜公用)中,开搅拌,降温(夹套冷冻盐水)至5℃以下,保温结晶4小时,然后放料至离心机(与氯羟吡啶成品离心机公用)进行离心,离心过程氮气保护,离心母液直接去污水处理,离心固体送至干燥器,在30℃,-0.08Mpa条件下干燥,得成品噻菌酯原药,冷却后包装入库。

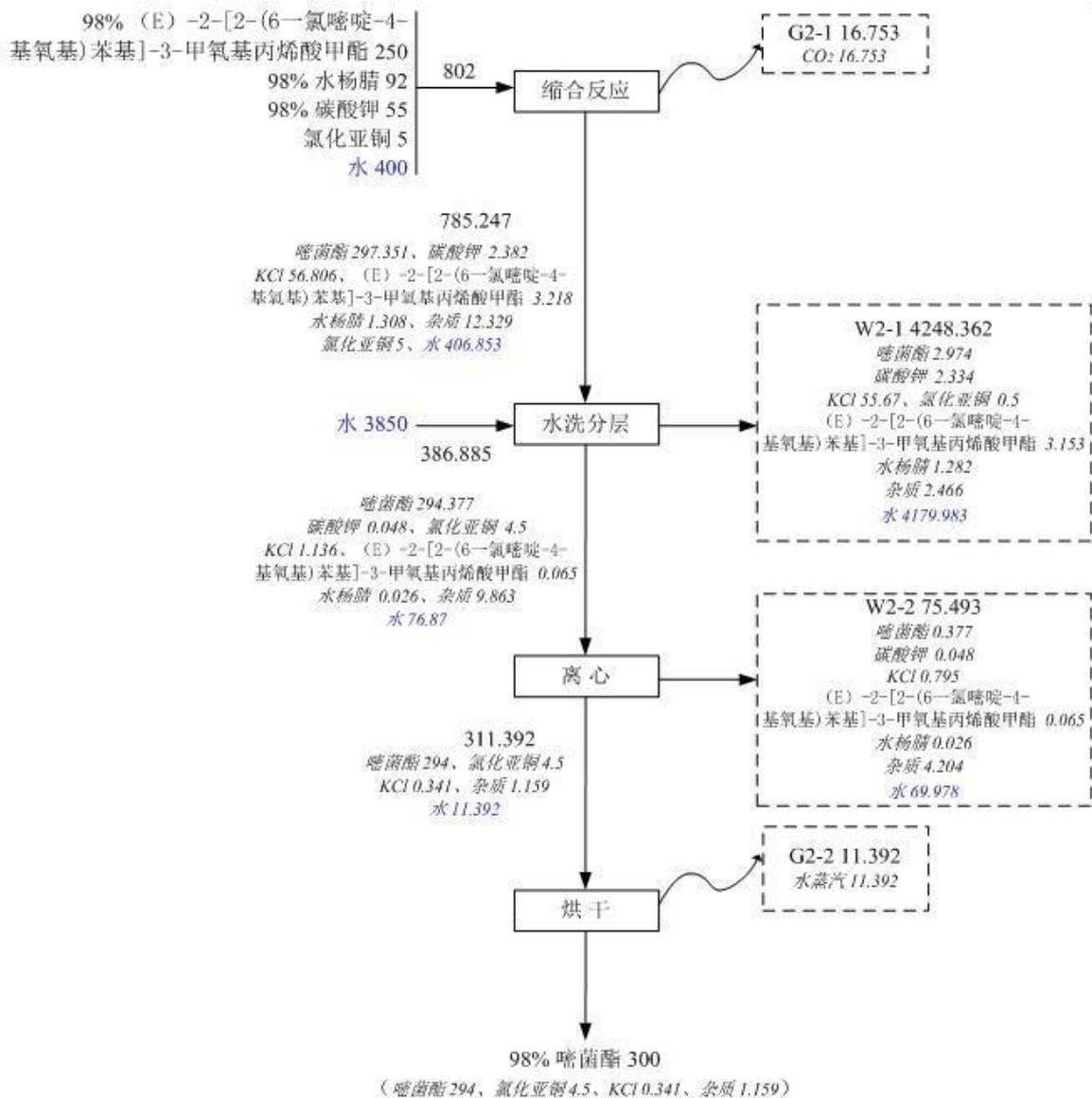


图 4-21 啉菌酯生产工艺流程图

二十二、麦草畏

1、合成反应

用隔膜泵向盐酸高位槽送入定量盐酸（来自储罐区，盐酸储罐区本期新增）。从加料口向釜中投定量的 2-甲氧基-3,6-二氯苯甲酸钠，从盐酸高位槽向釜中滴加定量的盐酸，开搅拌当釜料 pH 值达到 1 时停止滴加盐酸。升温至 50-55℃，控制反应温度 50-55℃保温 2 小时，打开釜底阀放料至接受槽待转入水洗釜。

2、水洗

将上步接收槽中物料真空转至水洗釜中，向釜中加入一定量的水，搅拌洗涤一段时间，静置分层，分水层作为废水处理，转料层至结晶釜中。

3、结晶

将上步物料真空转至结晶釜中，搅拌结晶釜中料液，降温至 5℃以下结晶，然后送料经离心机离心，离心母液作为废水处理，离心固体送至干燥器，在 100℃，-0.08Mpa 条件下干燥，得成品麦草畏原药，冷却后包装入库。

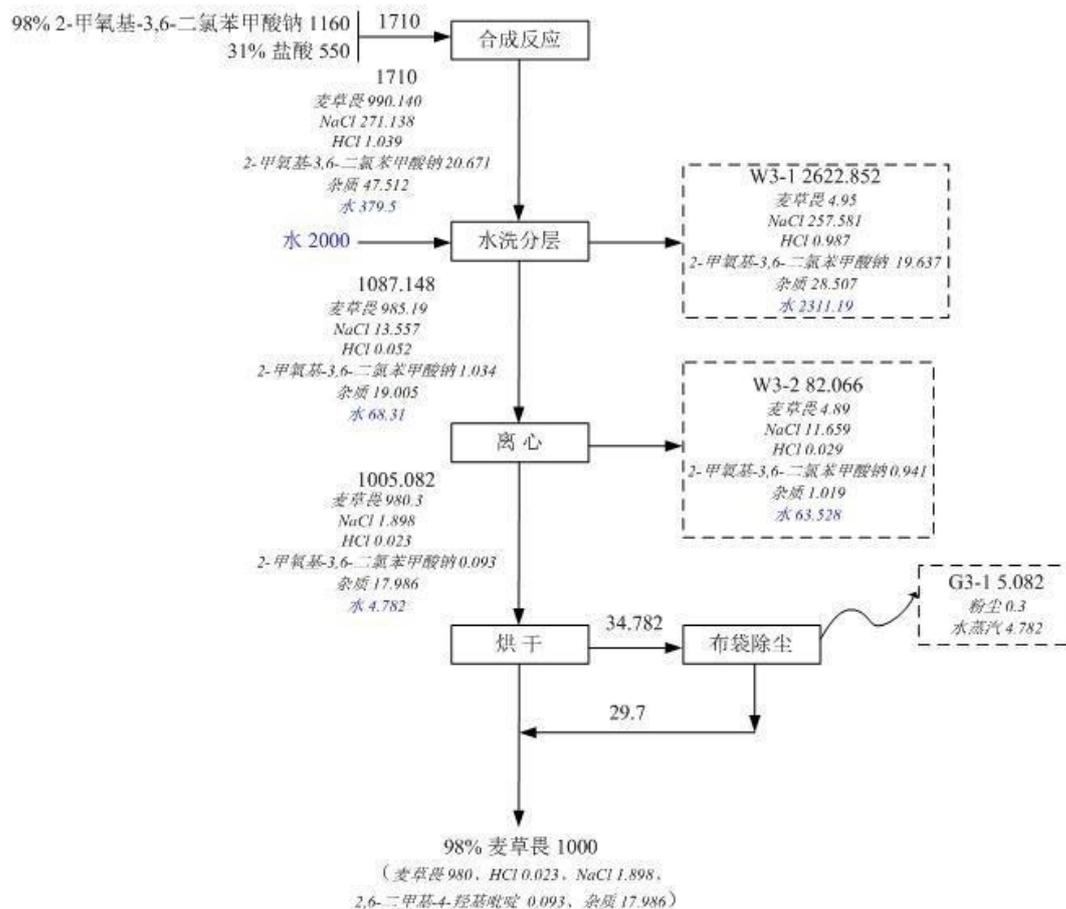


图 4-22 麦草畏生产工艺流程图

4.4 产排污环节

废气：参照环评资料，该地块废气种类及其来源、排放形式情况见表 4-3。

表 4-3 废气污染物排放情况一览表

序号	废气来源	主要污染物	排放形式
1	二溴二氰基丁烷生产线	丙烯腈、三乙胺、硫酸雾、溴、甲醇	有组织
2	三氯乙酰氯生产线	氯化氢	有组织
3	5-氨基-3-氰基-1-(2,6-二氯-4-三氟甲基苯基)吡啶、三氟甲基亚硫酸氯生产线	氯化氢、二氧化硫、二氯乙烷、氯气、氯乙烷、甲苯、乙腈、氨气、乙酸、氮氧化物	有组织
4	氟虫腈原药生产线	1,2-二氯乙烷、氯化氢、甲苯、醋酸丁酯	有组织
5	烯唑醇原药生产线	甲醇、苯、氯化氢、乙酸、吡啶、硫酸雾、氯苯、溴	有组织

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

6	多效唑原药生产线	甲醇、氯化氢	有组织
7	粉剂生产线	粉尘	有组织
8	七氟丙烷生产线	六氟丙烯、七氟丙烷、氯化氢	有组织
9	2-溴七氟丙烷生产线	氯气、溴化氢	有组织
10	吡唑醚菌酯、乙虫腈、五氟磺草胺生产线	溴、氯化氢、二氧化硫、氨、粉尘、含氟废气、氯气、溴化氢、二氯乙烷、有机废气	有组织
11	氯羟吡啶、嘧菌酯、麦草畏生产线	氯气、氯化氢、粉尘	有组织

废水：根据相关环评资料，该企业各生产工艺所产生的废水污染物见表 4-4。

表 4-4 废水污染物排放情况一览表

序号	废水产生环节	主要污染物
1	工艺废水	COD、SS、NH ₃ -N、TP、氟化物、硫化物、甲苯、二氯乙烷、氯苯、苯胺、硝基苯、丙烯腈、甲醇、环己烷
2	废气处理废水	
3	设备、地面清洗水	
4	生活污水	
5	初期雨水	

固体废物：由环评资料，该企业产生的固体废物种类表 4-5。

表 4-5 固体废物产生情况表

序号	名称	代码
1	蒸馏残渣	HW04
2	残渣	HW45
3	废盐	HW04
4	滤渣	HW04
5	废活性炭	HW04
6	废催化剂	HW46
7	污泥	HW04
8	废包装袋	HW49

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

9	废包装桶	HW49
---	------	------

4.5 企业生产平面图



图 4-23 企业生产平面图

4.6 重点场所及重点设施设备情况

4.6.1 五车间

五车间为2种主力产品生产车间：A 烯唑醇产品运行时间2012-2019年，涉及一氯频呐酮、甲醇、碳酸氢钠、氢氧化钠、1,2,4-三氮唑、纯苯、乙酸、2,4-二氯苯甲醛、硫酸、溴素、氯苯、硼氢化钾、盐酸、哌啶等毒性物质的使用；B 多效唑产品运行时间2012-2019年，涉及一氯频呐酮、甲醇、1,2,4-三氮唑、碳酸钠、苄基三乙基氯化铵、氢氧化钠、对氯氯苄、硼氢化钾、盐酸等毒性物质的使用；C 烯唑醇年产量300t/a，多效唑年产量600t/a，涉及原辅料使用量大，车间无地下设施，地表硬化有明显破损，两种产品生产时间达7年，生产过程中原辅材料、产品和危险废弃物中污染物可能发生迁移风险，或非正常工况下的“跑冒滴漏”风险。现场排查时，车间内闻到异味，且存在明显裂缝及污染痕迹。五车间周边区域情况见下图4-24至图4-26。

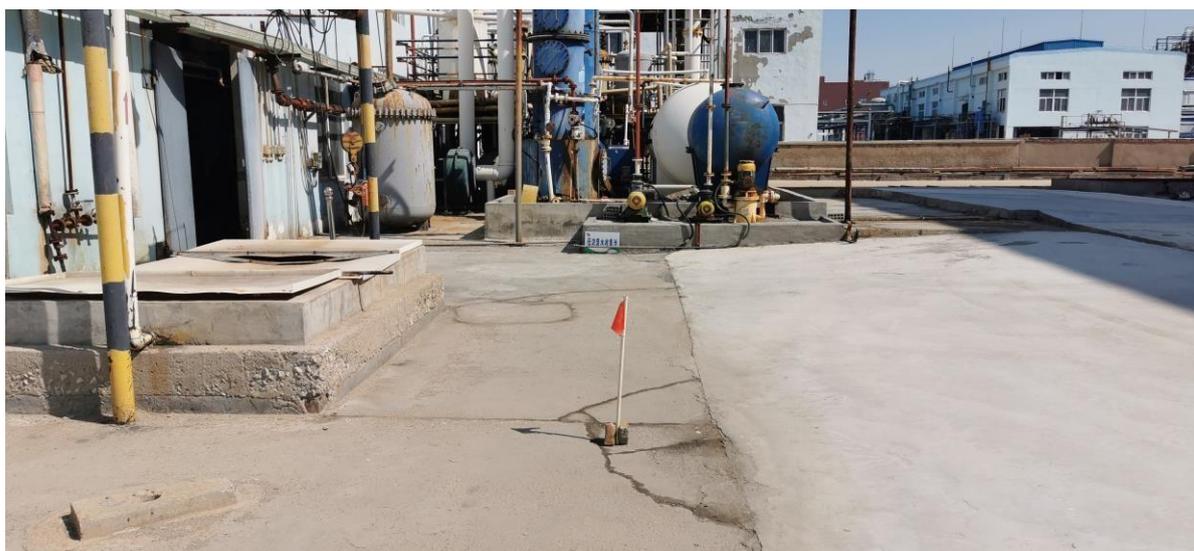


图 4-24 五车间南侧情况



图 4-25 五车间南侧高盐废水收集管及生产装置



图 4-26 五车间北侧情况

4.6.2 污水处理区域（10区）

污水处理区域主要污染物甲苯、二氯乙烷、氯苯、苯胺、硝基苯、丙烯腈等。该区域涉及到溴废气吸收液、高含盐废水等有毒有害物质处理区域，现场排查发现污水处理区域地面硬化破损严重存在较大污染物泄露风险。污水处理区域周边区域情况见下图 4-27 至图 4-29。



图 4-27 污水处理区域情况

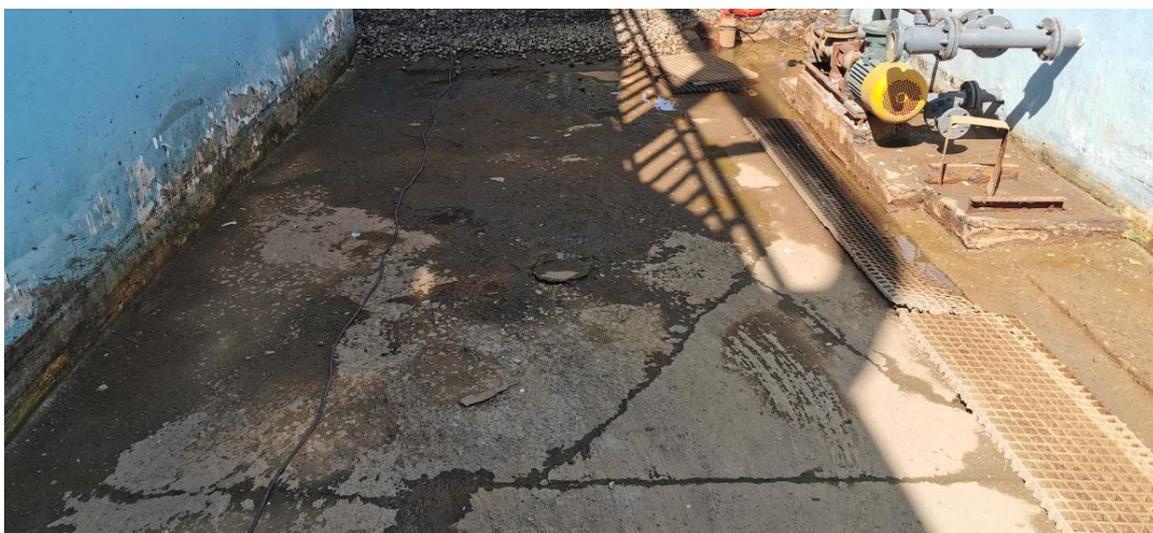


图 4-28 污水处理区域情况



图 4-29 污水处理区域情况

4.6.3 W 车间

W 车间为 2 种主力产品生产车间：A 氯苯三唑戊醇产品运行时间 2005 年-2019 年，涉及镱盐、1-(氯苯基)-4,4-二甲基-3-戊酮、1,2,4-三氮唑、氢氧化钾、环己烷等毒性物质的使用；B 五氟磺草胺产品运行时间 2017 年-2019 年，涉及脲嘧啶、甲苯、DMF、三氯氧磷、碳酸钾、水合肼、溴化氰、乙腈、异丙醇、碳酸钠、甲醇钠、2-(,2-二氟乙氧基)-6-三氟甲基苯磺酰氯、3,5-二甲基吡啶、液碱、甲醇等毒性物质的使用；C 氯苯三唑醇年产量 200t/a，五氟磺草胺年产量 200t/a，涉及原辅料使用量大，车间无地下设施，地表硬化有明显破损，氯苯三唑醇产品生产时间超过十年，生产过程中原辅材料、产品和危险废弃物中污染物可能发生迁移风险，或非正常工况下的“跑冒滴漏”风险。现场踏勘时，车间内闻到异味，且存在明显裂缝及污染痕迹；D 根据五氟磺草胺生产工艺流程发现，W 车间涉及乙腈（毒性

分值：100）、水合肼（毒性分值：1000）等毒性较高特征污染物。W
车间周边区域情况见下图 4-30 至图 4-32。



图 4-30 W 车间内情况



图 4-31 W 车间内情况



图 4-31 W 车间内情况

4.6.4 重点场所及重点设施设备状况

企业重点场所及重点设施设备主要存在以下几个问题：

- (1) 部分生产装置、管线下方土壤裸露，未有防腐防渗措施，也未设有围堰对可能发生泄漏的废水等进行阻截收集；
- (2) 部分集水池未考虑暴雨天雨水进入导致废水漫出污染周边土壤的可能性；
- (3) 厂区内部分区域地势低洼且地面不平整，雨后易造成初期雨水积留，增加该区域土壤被渗透污染的可能性；
- (4) 部分区域地面裂缝、地面未硬化，在生产过程中生产装置跑冒滴漏可能造成土壤污染的可能性，且现场存在明显的污染痕迹。

5. 重点监测单元识别与分类

5.1 重点单元情况

按照《在产企业土壤和地下水自行监测技术指南》中“重点设施及重点区域”的相关内容要求，主要通过资料搜集、现场踏勘等形式，对企业生产过程进行分析，识别企业内部存在土壤或地下水污染隐患的重点区域/设施。

识别过程中关注下列设施：

- a) 涉及有毒有害物质的生产设施；
- b) 涉及有毒有害物质的原辅材料、产品、固体废物等的堆存、储放、转运设施；
- c) 贮存或运输有毒有害物质的各类罐槽、管线；
- d) 三废（废气、废水、固体废物）处理处置或排放区；
- e) 其他涉及有毒有害物质的设施。

可将重点设施分布较为密集的区域识别为重点区域。

经过对生产情况以及企业平面布局分析，各单元识别出的重点区域主要为：五车间（1E区）、W车间（1T区）、危险废物仓库、废水处理站、储罐区。

5.2 重点区域划分

重点区域	单元类别	划分依据	位置
五车间（1E区）	二类单元	可能通过跑冒滴漏等方式导致土壤或地下水污染	

<p>W车间（1T区）</p>	<p>二类单元</p>	<p>可能通过跑冒滴漏等方式 导致土壤或地下水污染</p>	
<p>危险废物仓库</p>	<p>二类单元</p>	<p>可能通过跑冒滴漏等方式 导致土壤或地下水污染</p>	

<p>废水处理站</p>	<p>二类单元</p>	<p>可能通过跑冒滴漏等方式 导致土壤或地下水污染</p>	 <p>A satellite map showing an industrial facility. A red rectangular boundary encloses a central area. Within this boundary, two buildings are highlighted with a yellow border. The surrounding area includes various industrial structures, roads, and green spaces.</p>
<p>储罐区</p>	<p>二类单元</p>	<p>可能通过跑冒滴漏等方式 导致土壤或地下水污染</p>	 <p>A satellite map showing an industrial facility, similar to the one above. A red rectangular boundary encloses a central area. Within this boundary, a single building is highlighted with a yellow border. The surrounding area includes various industrial structures, roads, and green spaces.</p>

5.1.2 关注污染物

初次监测应考虑对 GB 36600 列举的所有基本项目、GB/T 14848 列举的所有常规指标以及企业涉及的所有关注污染物进行分析测试。

企业涉及的关注污染物包括：

- 1) 企业环境影响评价文件及其批复中确定的土壤和地下水特征因子；
- 2) 企业所属行业排放标准中涉及的可能对土壤或地下水产生影响的污染物；
- 3) 企业生产工艺涉及的其他土壤和地下水污染物。

编号	识别依据	潜在污染物
1	五车间（烯唑醇、多效唑生产车间）	一氯频呐酮、碳酸氢钠、氢氧化钠、1,2,4-三氮唑、纯苯、乙酸、2,4-二氯苯甲醛、硫酸、溴素、氯苯、硼氢化钾、盐酸、哌啶、碳酸钠、苄基三乙基氯化铵、对氯氯苄、甲醇
2	污水处理区域	甲苯、二氯乙烷、氯苯、苯胺、硝基苯、丙烯腈
3	W 车间（氯苯三唑戊醇、五氟磺草胺生产车间）	鎏盐、1-（氯苯基）-4,4-二甲基-3-戊酮、三氮唑、氢氧化钾、环己烷、脲嘧啶、甲苯、DMF、三氯氧磷、碳酸钾、水合肼、溴化氰、乙腈、异丙醇、碳酸钠、甲醇钠、2-（,2-二氟乙氧基）-6-三氟甲基苯磺酰氯、3,5-二甲基吡啶、液碱、甲醇
4	危险废物仓库	甲苯、二氯乙烷、氯苯、苯胺、硝基苯、丙烯腈
5	储罐区	甲苯、二氯乙烷、氯化苯

5.1.3 污染物潜在迁移途径

企业生产过程中产生的污染物可能通过废水、固体废物渗漏或大气沉降等方式进入土壤环境，进一步进入地下水环境。

6. 土壤和地下水监测点位布设方案

6.1 点位设置平面图

根据《在产企业土壤和地下水自行监测技术指南》中“5.2.2.1 检测点位布设原则”的有关要求，监测点位应布设在重点设施周边并尽量接近重点设施。

可根据重点区域内部重点设施的分布情况，统筹规划重点区域内部监测点位的布设，布设位置应尽量接近重点区域内污染隐患较大的重点设施。监测点位的布设应遵循不影响企业正常生产且不造成安全隐患与二次污染的原则。



6.2 各点位布设原因分析

土壤采样点布设在重点区域污染隐患较重的部位。现场踏勘后认为地块内全厂区布设了硬化地面及环保地坪，不具备采样条件，采样点布设在不影响重点单位正产生产运营，且不造成安全隐患与二次污染的情况下，尽可能接近潜在污染源。原因分析详见下表：

表 6-1 点位布设表

点位编号	涉及的重点区域及非重点区域
S1/GW1	五车间、四车间、三车间、仓库二
S2/GW2	储罐区、仓库一、仓库三
S3/GW3	W 车间、仓库四、F 车间、M 车间
S4/GW4	危险废物仓库、烘房一、烘房二、仓库五
S5/GW5	污水处理设施、C 车间
S6	A 车间、控制室及焚化炉
S7	仓库一、仓库二、设备间、消防站、五金库及生产辅房
S8	一车间、七车间、八车间
S9	二车间 A、二车间 B
S10	六车间、中转库
S11	三车间、四车间
S0/GW0	对照点

表 6-2 点位信息表

序号	编号	经度	纬度
1	S1/GW1	120° 05' 4.237"	34° 29' 7.252"
2	S2/GW2	120° 05' 4.277"	34° 29' 7.756"
3	S3/GW3	120° 05' 3.129"	34° 29' 8.041"
4	S4/GW4	120° 05' 2.968"	34° 29' 7.571"
5	S5/GW5	120° 05' 2.732"	34° 29' 7.078"
6	S6	120° 05' 2.517"	34° 29' 6.582"
7	S7	120° 05' 2.262"	34° 29' 6.037"

江苏托球农化股份有限公司土壤及地下水自行监测方案

8	S8	120° 05' 3.853"	34° 29' 5.991"
9	S9	120° 05' 3.767"	34° 29' 6.624"
10	S10	120° 05' 4.502"	34° 29' 6.541"
11	S11	120° 05' 3.435"	34° 29' 7.190"
12	S0/GW0		

6.3 各点位分析测试项目及选取原因

本项目关注污染物有一氯频呐酮、碳酸氢钠、氢氧化钠、1,2,4-三氮唑、纯苯、乙酸、2,4-二氯苯甲醛、硫酸、溴素、氯苯、硼氢化钾、盐酸、哌啶、碳酸钠、苜基三乙基氯化铵、对氯氯苄、甲醇、甲苯、二氯乙烷、苯胺、硝基苯、丙烯腈、镉盐、1-(氯苯基)-4,4-二甲基-3-戊酮、1,2,4-三氮唑、氢氧化钾、环己烷、脲嘧啶、DMF、三氯氧磷、水合肼、溴化氰、乙腈、异丙醇、碳酸钠、甲醇钠、2-(,2-二氟乙氧基)-6-三氟甲基苯磺酰氯、3,5-二甲基吡啶、液碱、氰化物。

其中一氯频呐酮、1,2,4-三氮唑、2,4-二氯苯甲醛、对氯氯苄、硼氢化钾、镉盐、1-(氯苯基)-4,4-二甲基-3-戊酮、环己烷、1,2,4-三氮唑、脲嘧啶、DMF、三氯氧磷、水合肼、2-(,2-二氟乙氧基)-6-三氟甲基苯磺酰氯、3,5-二甲基吡啶,无国标检测方法且无相关标准,因此不作为检测项。

本次调查共布设 11 个土壤点位, 5 个地下水监测井。土壤检测因子有 pH、《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)中的基本项目 45 项、石油烃(C10-C40)、丙烯腈、乙腈、溴;地下水检测因子包括土壤检测项及《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017), 。

本次调查检测因子已涵盖《土壤环境质量建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600-2018)中规定的基本项目,具体检测项目见表 6-3。

表 6-3 调查地块检测因子

类别	测试项目
重金属	砷、镉、铜、铅、镍、六价铬、汞
VOCs	四氯化碳、氯仿、氯甲烷、1, 1-二氯乙烷、1, 2-二氯乙烷、1, 1-二氯乙烯、顺式-1, 2-二氯乙烯、反式-1, 2-二氯乙烯、二氯甲烷、1, 2-二氯丙烷、1, 1, 1, 2-四氯乙烷、1, 1, 2, 2-四氯乙烷、四氯乙烯、1, 1, 1-三氯乙烷、1, 1, 2-三氯乙烷、三氯乙烯、1, 2, 3-三氯丙烷、氯乙烯、苯、氯苯、1, 2-二氯苯、1, 4-二氯苯、乙苯、苯乙烯、甲苯、间/对-二甲苯、邻-二甲苯
SVOCs	2-氯苯酚、硝基苯、苯胺、苯并(a)蒽、苯并(a)芘、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、蒽、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-c,d)芘、萘(k)荧蒽、总、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-c,d)芘、萘
地下水加测项目	pH、臭和味、浑浊度、肉眼可见物、总硬度、溶解性总固体、硫酸盐、氯化物、铁、锰、锌、铝、挥发酚、阴离子表面活性剂、高锰酸盐指数、钠、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、氰化物、氟化物、硒、硫化物、色度、氯甲烷
其他检测项目	石油烃(C10-C40)、丙烯腈、乙腈、溴、氰化物、氟化物

6.4 土壤采样深度

根据《在产企业土壤和地下水自行监测技术指南》中“5.223 土壤监测点”的相关要求：土壤一般监测应以监测区域内表层土壤(0~0.2 m 处)为重点采样层，开展采样工作，采样深度应扣除地表非土壤硬化层厚度。对于生产过程涉及挥发性有机物的重点设施周边或重点区域，如未设置土壤气采样点位，应在深层土壤(1~5 m 处)增设采样点位。根据《重点行业企业用地调查疑似污染地块布点技术规范》等技术规定，土壤采样孔深度原则上应达到地下水初见水位；若地下水埋深大且土壤无明显污染特征，土壤采样孔深度原则上不超过 15m。

原则上每个采样点位至少在 3 个不同深度采集土壤样品，若地下水埋深较浅(<3m)，至少采集 2 个土壤样品。采样深度原则上应包括表层 0cm-50cm 存在污染痕迹或现场快速检测识别出的污染相对较重的位置；若钻探至地下水位时，原则上应在水位线附近 50cm 范围内和地下水含水层中各采集一个土壤样品。当土层特性垂向变异较大、地层厚度较大或存在明显杂填区域时，可适当增加土壤样品数量。

由于本项目中涉及生产时间过长，土壤采样应以表层土壤为重点采层，开展采样工作，表层土壤采样深度为 0~0.5m (0.2m 处)。由于本项目中涉及生产时间过长，土壤采样点深度暂定为 6.0 m，已采集到表层土壤、包气带土壤以及饱和带土壤。土壤样品的具体采样深度借助 PID 等现场检测仪器确定。

本次调查土壤点位均为表层土壤。企业内共采集 108 个土壤样品，送检 48 个土壤样品。

6.5 地下水采样深度

根据《在产企业土壤和地下水自行监测技术指南》中“5.224 地下水监测井”的相关要求：监测井在垂直方向的深度应根据污染物性质、含水层厚度以及地层情况确定，具体深度可根据实际情况进行调整。

地下水监测以调查潜水（第一含水层）为主。根据收集到的地质资料，本次调查中地下水监测井深度定为**6.0m**。

企业内共采集**6**个地下水样品，全部送检。