

2024年自行监测方案

单位名称： 山西玉龙格兰特化工有限公司

编制时间： 2024年1月1日



2024年自行监测方案

单位名称： 山西玉龙格兰特化工有限公司

编制时间： 2024年 1月 1日

目 录

一、排污单位概况	1
(一) 排污单位基本情况介绍	1
(二) 生产工艺简述	2
(三) 污染物产生、治理和排放情况	19
二、排污单位自行监测开展情况简介	21
(一) 自行监测方案编制依据	21
(二) 监测手段和开展方式	22
(三) 自动监测情况	22
三、监测内容	22
(一) 大气污染物排放监测	22
(二) 水污染物排放监测	27
(三) 厂界噪声监测	27
(四) 土壤环境质量监测 (土壤污染重点监管单位)	29
(五) 排污单位周边环境质量监测	32
四、自行监测质量控制	36
(一) 手工监测质量控制	36
(二) 自动监测质量控制	37
五、执行标准	37

一、排污单位概况

(一) 排污单位基本情况介绍

1、山西玉龙格兰特化工有限公司位于怀仁经济技术开发区生物医药园区，由山西玉龙化工有限公司分立而来，地理坐标为 E: 113° 11' 2.54"，N: 39° 50' 30.88"，占地面积 105068.87m²。劳动定员 80 人，其中生产人员 75 人，管理技术人员 5 人，年工作 8000 小时，采用四班三运转制。根据公司发展及市场需求，山西玉龙格兰特化工有限公司新建年产 5000 吨 2,3-二氯丙烯、5000 吨异硫氰酸酯、500 吨吡唑酸的生产线。厂区供热由怀仁热源厂四期工程提供，生产废气焚烧装置需要少量天然气，由山西省天然气公司赵庄分输站提供。废气包括车间各反应釜投料、反应及蒸馏冷凝回收、烘干等工序废气以及罐区等废气，污染物主要为 Cl₂、HCl、HF、乙烯、甲醇、二氯乙烷及其他非甲烷总烃等，成品粉碎废气污染物为粉尘；项目废水主要为职工生活污水及生产废水；噪声源主要为各类风机、泵等；固废主要为各工序精制残液、废活性炭、废包装材料、职工生活垃圾。

2、2020 年 7 月 7 日，怀仁经济技术开发区管理委员会行政审批局以怀开审备案[2020]14 号文对“山西玉龙格兰特化工有限公司年产 5000 吨 2,3-二氯丙烯、5000 吨异硫氰酸酯、500 吨吡唑酸项目”予以备案；2020 年 7 月 20 日正式委托山西中信绿洲环保科技有限公司承担本项目的环评评价工作，2021 年 11 月 23 日，朔州市行政审批服务管理局以朔审批函 [2021]181 号“关于山西玉龙格兰特化工有限公司年产 5000 吨 2,3-二氯丙烯、5000 吨异硫氰酸酯、500 吨吡唑酸项目环境影响报告书的批复”对该报告书予以批复。

（二）生产工艺简述

1、生产工艺流程

一、二氯丙烯、异酯项目

二氯丙烯产品采用原料3-氯丙烯常压氯化，在一定的工艺条件和催化剂作业下生成1,2,3-三氯丙烷中间品；1,2,3-三氯丙烷中间品再与氢氧化钠溶液反应生成二氯丙烯产品；二氯丙烯产品与硫氰酸钠溶液反应得粗品异硫氰酸酯，在洗涤釜中经水洗涤，静置分层，最后经蒸馏得成品异硫氰酸酯。

1、三氯丙烷工序

液氯储罐中的液氯经汽化器汽化后进入氯气缓冲罐，氯气通入反应釜，与反应釜中的3-氯丙烯进行反应，生成三氯丙烷；一级反应釜未吸收的氯气进入二级反应釜，最后未反应的氯气进入氯气尾气系统。

（1）合成

计量好的3-氯丙烯3000kg、催化剂（无水三氯化铝）25kg放入三氯丙烷合成釜；打开反应釜冷冻盐水，将反应釜温度降到10℃；液氯汽化后向反应釜缓慢通入氯气，通过调节液氯汽化器的温度控制氯气的流量。开始半小时氯气控制流量30-40m³/h，反应正常后逐渐加大流量，控制流量60-80m³/h。反应釜温度前期控制在10-40℃，中期40-60℃，后期在60-80℃，反应不好时补加引发剂一次，观察釜内及气相管中料的颜色及回流量，控制好通氯量，控制冷冻水的冷却量。当反应釜吸收不好，跑氯时及时切换阀门倒至副反应釜。

控制反应终点，分析3-氯丙烯为1%左右时，到达反应终点；提前分析氯化料含量，以便控制通氯。大约反应18h后，氯化结束后，即得

成品1,2,3-三氯丙烷(含量≥98.0%)。取样分析合格达标后进行后处理。

氯化结束后，关闭通氯阀，用氮气置换过量的氯气，未反应的氯气进入尾气吸收系统。



(2)

(2) 蒸馏

赶氯结束，用打料泵将反应釜物料转入蒸馏釜，搅拌，开启真空泵，调整真空达到-0.095MPa；打开蒸汽阀门升温，收集90℃以下为前馏分3-氯丙烯，90℃-100℃为主馏分三氯丙烷，启动转料泵转料到三氯丙烷成品储罐或者输送至三氯丙烷高位罐；蒸馏至气相管无回流或回流很小时结束蒸馏，打开蒸馏釜底阀，将蒸馏釜的残液经泵转到副产油储罐；副产油主要来自外购三氯丙烷粗品（60%~70%）蒸馏，主要成分为二氯丙醇。

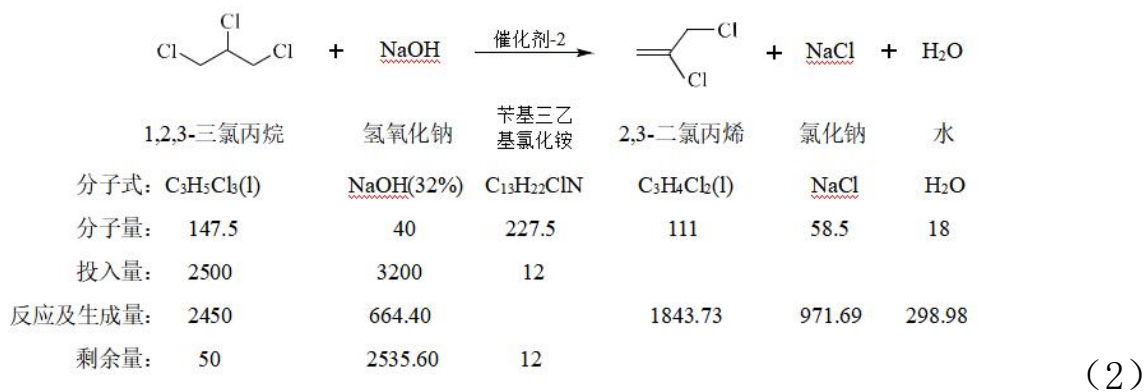
2、二氯丙烯工序

第一步生成的三氯丙烷和液碱在催化剂的作用下反应，生产2,3-二氯丙烯。合成物料经过分层，取有机相送入二氯丙烯精馏塔，精馏得到2,3-二氯丙烯成品。

(1) 合成

将蒸馏好的1,2,3-三氯丙烷2500kg用泵从贮罐中打入计量槽，放入二氯丙烯反应釜中；称取12kg催化剂（苄基三乙基氯化铵），用水

溶解后，用真空吸入合成釜内；启动搅拌，打开反应釜夹套蒸馏阀门，升至60℃，开始滴加计量好的32%液碱3200kg，滴加完毕后保温1小时；取样化验1,2,3-三氯丙烷控制在2%以内，反应完成，静置1小时；放料，下层为二氯丙烯粗品（可能含固体氯化钠晶体），上层为饱和的氯化钠水溶液。分有机相去板框过滤器，分离固体氯化钠，脱盐后的有机相（2,3-二氯丙烯粗品）输送到有机相接收槽；水相送至分层釜进行再次分层，分层釜搅拌15分钟后，静置30分钟，放料，有机相（2,3-二氯丙烯粗品）送至有机相接收槽，水相输送至水相中转罐，经车间高浓水池去污水处理站处理。



(2)

(2) 二氯丙烯蒸馏

启动有机相转料泵，将二氯丙烯粗品转入二氯丙烯蒸馏釜中，开启精馏釜夹套疏水阀和蒸汽阀门，升温到90℃，根据冷凝器物料出口温度，调节蒸汽大小，控制回流比。前馏分（二氯丙烯和水）接收到前馏分接收罐；分析二氯丙烯合格后，馏出至主馏出罐；后馏份（三氯丙烷）二次利用，最后精馏残渣装桶集中处理。

3、异酯工序

将硫氰酸钠配置成溶液，投入到反应釜中，滴加二氯丙烯反应，生成异酯。合成的物料经过分层，取有机相送入异酯精馏塔，精馏得

到异酯成品。

(1) 合成

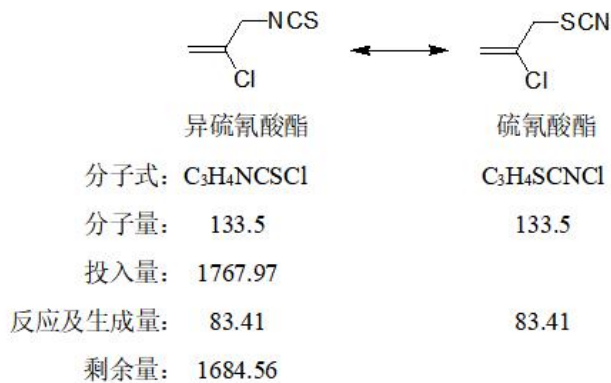
向硫氰酸钠配制釜中加入1500kg水，启动搅拌器，侧身投入硫氰酸钠1320kg，打开夹套排水阀和蒸汽阀使得物料全部溶解；然后将配制好的硫氰酸钠水溶液打入异酯合成釜中，调节蒸汽调节阀开度，缓慢升温至78-80℃，开始滴加二氯丙烯1500kg，约1小时滴加结束后，升温至104-106℃，回流保温反应5小时，取样分析，二氯丙烯含量小于0.5%时，反应结束。

酯化合成反应结束后，向反应釜夹套内通入循环冷却水降温至50℃左右，耗时1.0h；然后向反应釜加入800kg工艺水，搅拌均匀，静置30分钟，分层；异酯粗品在下层，颜色为红棕色，水相在上层，颜色为微黄色；分层时打开反应釜底阀将下层转入有机相接收罐，水相经泵转到水相中转罐，定期输送至厂区污水处理站进行处理。

酯化反应：



酯化副反应:



(2) 水洗

向水洗釜中加入800kg水,将有机相接收罐内物料经泵转入水洗釜中,搅拌20分钟,静置30分钟分层,打开底阀将下层物料放入有机相接收罐;釜内剩余水相经泵转到水相中转罐,定期输送至厂区污水处理站进行处理。

合成釜和水洗釜分层不合格的水相可以转到水洗釜再次进行水洗、分层。

(3) 异酯蒸馏

启动有机相转料泵,将水洗后的物料转入异酯蒸馏釜中,开启真空机组,控制蒸馏釜压力-0.098MPa;打开夹套的疏水阀和蒸汽手动阀,调节蒸汽调节阀开度,缓慢升温,气相温度70℃以下的馏分进入前馏分接收罐,经泵输送到二氯丙烯高位罐回收套用;气相温度达到70℃

时，馏分进入异酯主馏分接收罐，经成品过滤器转到异酯成品储罐。

蒸馏至气相管无回流或回流很小时结束蒸馏，精馏残渣装桶集中处理。

二氯丙烯及异硫氰酸酯生产工艺流程及产排污环节示意图见图 1-1。

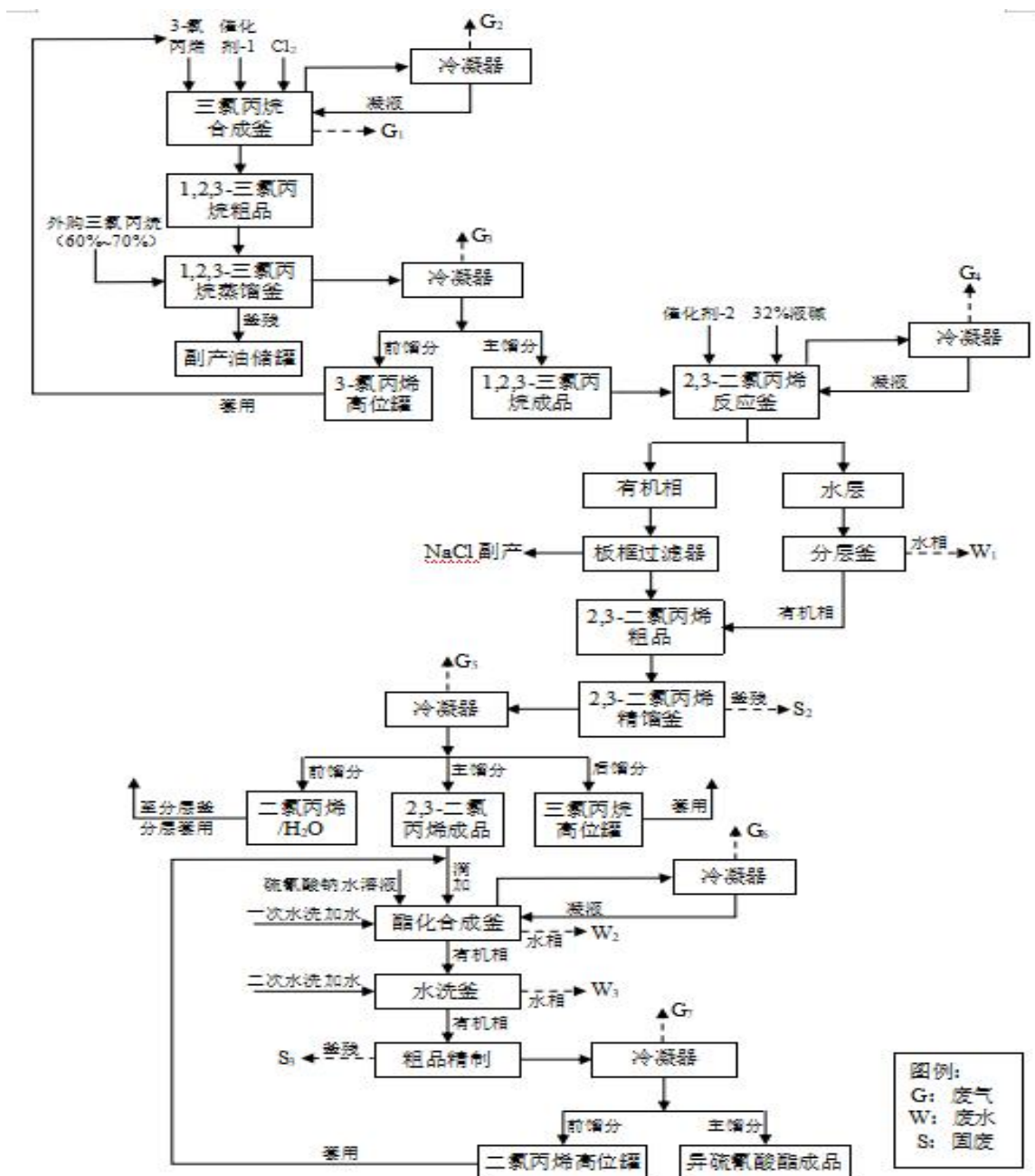


图 3.3-1 二氯丙烯、异酯项目工艺流程示意图

图 1-1 二氯丙烯、异酯项目工艺流程示意图

二、吡唑酸项目

1、裂解、缩合工序

四氟乙醚原料通过分子筛干燥后进入裂解塔高温裂解，裂解气进入缩合反应釜进行缩合反应，然后水解得到中一产品，同时对裂解产生的尾气及三乙胺盐进行回收处理。

(1) 干燥、活化

开通氮气阀门，及导热油循环系统，裂解塔升温至 250℃，保持温度，干燥 40 小时以上；干燥结束后，裂解塔保温，同时分子筛干燥塔用导热油升温至 110℃，原料预热器用低压蒸汽升温至 150℃；将四氟乙醚用移动隔膜泵打入 1500L 计量罐，通过计量泵以每小时 8kg 的速度送入原料预热器，原料经预热器汽化后进入干燥塔干燥，然后进入裂解塔进行催化剂活化。裂解塔活化稳定后，裂解气经冷凝器冷却，进入 500L 缓冲罐，小心打开缓冲罐取样阀，将裂解气引入无水乙醇中，慢慢的乙醇会放热，此时取样即可结束；样品通过 GC 检测，如有新的高沸点峰生成，即可视为催化剂已经活化完成，活化结束。

(2) 裂解、缩合

分别向缩合反应釜中放入 700kg 丙烯酸乙酯、495kg 三乙胺、1600kg 二氯乙烷，开启冷冻水循环降温至 25℃；开启导热油电加热器，将干燥塔加热到 100℃，裂解塔加热到 170-190℃；向 1500L 计量罐中泵入四氟乙醚 714kg。

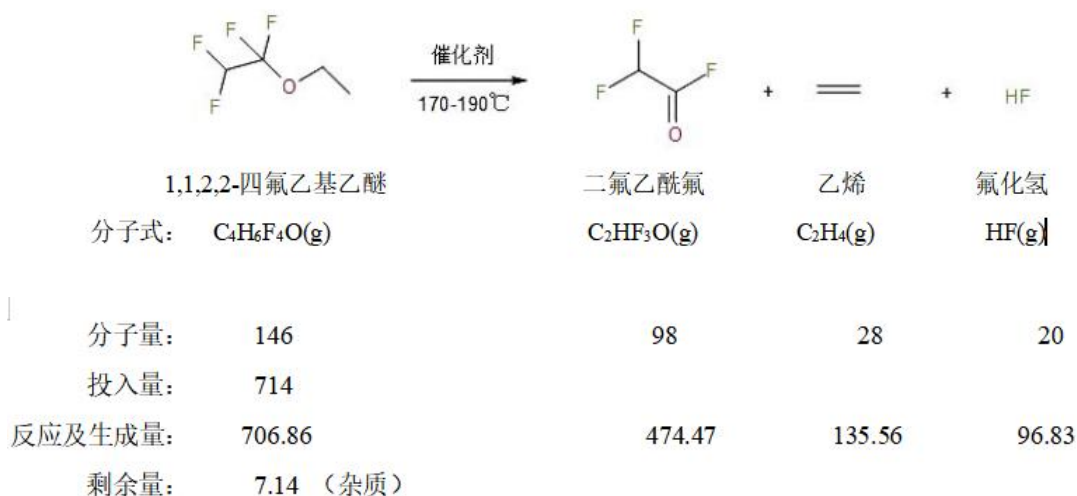
缩合反应釜冷至 25℃时，打开缩合釜进气阀，向活化好的裂解塔通入四氟乙醚蒸汽，保持裂解器裂解温度 200℃。

将冷却的裂解气通入缩合反应釜中，并控温在 25℃，通气时间大

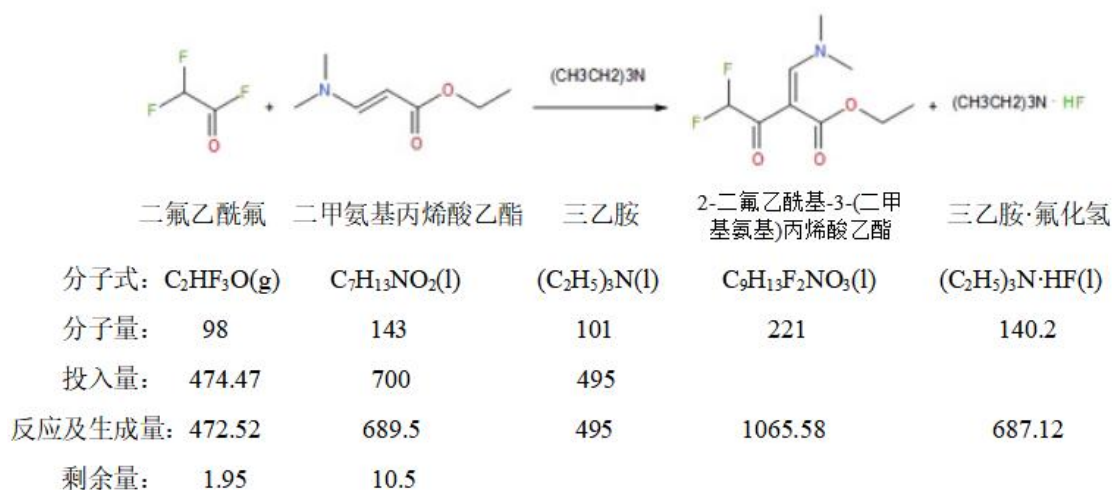
约 11 小时；缩合反应釜的尾气经乙烯缓冲罐进入喷淋及 RTO 催化燃烧系统处理。

用氮气置换缩合反应釜内气体约 15 分钟，再取样，若丙烯酸乙酯 ≤1.5%，即可停止反应。（如果不合格，再通入适量裂解气直至反应合格）。

裂解：



缩合：



(3) 水解

缩合反应结束后，缩合反应釜用盐水降温至 0℃；向 6300L 水解釜中加入水 1000kg，盐水降温至 6℃；用氮气将缩合反应釜中的缩合

液缓缓压入水解釜中，盐水控温 6℃，约 3 小时水解完毕。

水解完毕后，搅拌、静置，分下层有机层至 3000L 有机相接收罐中，上层水相留于釜中；向反应釜中加入二氯乙烷 500kg，搅拌、静置，分下层有机层至 3000L 有机相接收罐中，上层水相留于釜中；再向反应釜中加入二氯乙烷 500kg，搅拌、静置，分下层有机层至 3000L 有机相接收罐中，上层水相分至 2000L 水相接收罐中。

将接收罐中的有机相压入水洗釜中，向釜中加入水 1000kg，搅拌、静置；分出有机相至物料高位罐中，用盐水降温至 0℃ 以下，备用，记作中一，上层水层压入水解釜中，待下批水解用。

(4) 三乙胺盐废水处理

将水相接收罐中的三乙胺盐废水，真空抽入 2000L 物料高位罐中，向 5000L 废水蒸馏釜中，真空抽入水 450kg，并投入氢氧化钠 500kg，搅拌溶清。

向蒸馏釜中滴加废水，边滴加边采出（常压）三乙胺至 3000L 接收釜中。废水滴加完毕，蒸汽升温，常压蒸至内温 100℃，观察接收釜中蒸出量，切换馏分至 3000L 接收罐中，蒸至内温 110℃，釜内析出大量固体，停止加热，蒸出水可作为本工序配碱水用。

将蒸馏釜中浓缩液趁热转入 3000L 析盐釜中，盐水降温至 20℃，放入离心机离心，离得淡黄色氟化钠固体湿品 420kg，约 4 小时离完，装袋，称重，贴标签，副产外卖。

将氟化钠母液分离入 1000L 接收罐中，可作为下批配碱水用。

接收釜中三乙胺水溶液，集中 4 批量，向釜中加入氢氧化钠 100kg，搅拌、静置，分出下层碱水层，装桶套用。

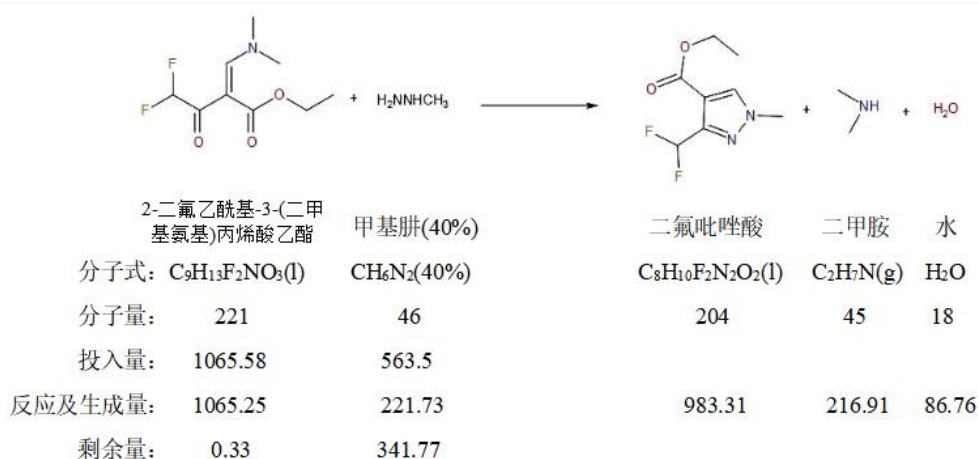
2、环合、酸化、浓缩工序

上步的中一物料与甲基胍在环合釜中反生环合反应，然后用二氯乙烷萃取，再酸化、浓缩，最后浓缩液结晶，离心分离得中二产品。

(1) 环合

将二氯乙烷、40%甲基胍放入 5000L 环合釜中，开启搅拌，用冷冻盐水降温至 -25°C ，操作约需 2 小时。温度降到后，将中一缩合产物从高位罐滴入 5000L 环合釜中，控温在 -25°C ，滴完后，保温搅拌 30 分钟。

取下层二氯乙烷层物料，气相检测，若产品含量 $\geq 85\%$ ，异构体 $\leq 11\%$ ，中二 $\leq 0.5\%$ ，为合格，否则继续保温反应，直至合格。



(2) 酸化

检测合格后，用氮气将环合液压入 6300L 分层釜中，约 2 小时压完，开启搅拌。将 35% 盐酸经隔膜泵转入 1000L 高位罐中，转完，向分层釜中滴加，滴至 $\text{pH}=3$ ，控温 40°C 以内。滴完后，搅拌 30 分钟，复测 pH 不变，静置 30 分钟。

将下层有机层分入 5000L 有机相接收罐中，水层分入 2000L 水相接收罐中；接收罐中的废水排至车间高浓度废水池，有机相打回分层

釜中。

向分层釜中加入水 300kg，搅拌、静置，分出有机层至接收罐中，上层水层放入接收罐，水层经预处理后排入污水处理站处理，将有机层压入 6300L 浓缩釜中。

(3) 二氯乙烷回收

开启浓缩釜搅拌，蒸汽升温至 50-60℃，缓慢调整真空，根据二氯乙烷流速，控制真空大小，蒸至真空达到-0.09MP 以上，无采出为止。

开始 1 小时蒸出含水二氯乙烷，回收至 500L 接收罐中，而后蒸出的二氯乙烷回收至 1000L 接受罐中，做缩合投料时套用；浓缩釜缓缓升温至 75-80℃，蒸至不回流，将蒸出的二氯乙烷转入 1000L 中转罐中，做本工序投料套用。

(4) 结晶、离心、重排

将配置好的 50%乙醇溶液放入浓缩釜中，升温至 50-55℃，搅拌溶清，趁热将浓缩物压入 5000L 结晶釜中。

料液转完，开启搅拌，自然降温至 45℃，搅拌 30 分钟，釜中开始结晶，用冷冻盐水缓缓降温至 25℃，再快速降温至 0℃，保温搅拌 1 小时。将料液放入离心机中离心分离，从 500L 高位罐中放下预冷的 50%乙醇液进行淋洗，得中二湿品。

用氮气将母液从中转罐中压入 5000L 浓缩釜中，搅拌，蒸汽升温，蒸至内温 100℃，进行乙醇蒸馏。蒸出的乙醇溶液进入接收罐中，重新配置套用。

(5) 异构体重排

脱去乙醇水的残留物、磷酸三甲酯加入重排釜中，开启搅拌，蒸汽升温至 165℃，保温反应 5 小时；取样检测，异构体 ≤1%，停止保温，开始降温。降温至 90℃，缓缓开启真空，加热蒸至内温 110℃，真空 ≤-0.1MPa，无采出，停止蒸馏，再次开始降温。

收集 85-90℃ 馏分进入 1000L 磷酸酯接收罐中，收集 100℃ 馏分进入 1000L 异构体接收罐中，待下批投料套用。

浓缩釜降温至 70℃，从 1000L 高位罐中，放入 50%乙醇，蒸汽升温至 60℃，溶清，用氮气将溶液趁热压入 2000L 结晶釜中。料液转毕，开启搅拌，自然降温至 45℃，搅拌，釜中开始结晶，用盐水缓缓降温至 25℃，再快速降温至 5℃，保温搅拌。

料液放入离心机中离心，从 500L 高位罐中放下预冷的 50%乙醇液淋洗，得中二湿品。

母液入 500L 接收罐，若满，则压入 2000L 中转罐中，装桶集中处理。

(6) 二甲胺盐酸盐废水处理操作

将二甲胺盐废水压入 3000L 脱色釜中，开启搅拌，蒸汽升温至 70±5℃，趁热经过滤器压入 3000L 蒸馏釜中。蒸馏釜蒸汽升温至 70-80℃，减压蒸馏，蒸出的水打入低浓度废水池，积累一定量后打入污水处理站。

将浓缩液趁热压入 3000L 析晶釜中，盐水降温至 20℃，放入离心机离心，得废盐，装袋，贴标签，外售。

3、水解、打浆工序

上步的中二物料加碱皂化，然后酸化，然后析晶，离心，再打浆、再离心，得到 DF 粗品。

(1) 皂化

向 5000L 皂化釜中，加入 2000kg 水，投 200kg 氢氧化钠，搅拌溶清，加入中二湿品。开启蒸汽升温至 60-70℃，保温搅拌，观察釜内固体全溶，测 pH=14。取样气相检测中二 \leq 0.5%，若不合格继续保温反应，并保持 pH=14。

(2) 酸化

用氮气将皂化液压入 5000L 皂化结晶釜中，向皂化结晶釜中滴加盐酸，调 pH=3，搅拌 30 分钟，复测 pH 保持不变。开启蒸汽升温至 75-90℃，搅拌 10 分钟，溶清，复测 pH=3。

(3) 析晶、离心

控制冷冻盐水大小，缓慢降温至 40℃，搅拌 10 分钟，再快速降温至 0℃，并保温搅拌 1 小时。保温完，将溶液分批放入离心机中离心分离，离心后得 DF 粗品，母液进入中转罐。

(4) 打浆、离心

向 5000L 打浆釜中放入 1800kg 水，将 DF 粗品投入釜中，开启搅拌。升温至 75-90℃，溶清，保温搅拌 15 分钟。

将料液趁热压入 5000L 结晶釜中，开启搅拌。控制盐水大小，缓慢降温至 40℃，再快速降温至 0℃，保温搅拌 1 小时。

保温完，将溶液分批放入离心机中离心，得 DF 粗品，母液进入中转罐中（此打浆水可套用于水解工序）。

(5) NaCl 废水处理

将析晶离心废水打入 5000L 废水蒸馏釜中，开启搅拌升温至 $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，蒸馏，蒸馏出的乙醇水溶液返回套用，母液送至车间高浓度废水池。

4、粗品精制工序

对 DF 粗品进行脱色，结晶、离心、干燥，最终得到 DF 成品。

(1) 脱色

将甲醇 2000kg 放入 5000L 脱色釜中，开启搅拌，投入 DF 粗品，活性炭 10kg，开启蒸汽加热至 $60-75^{\circ}\text{C}$ ，回流脱色。将溶液趁热经过滤器压滤至 5000L 结晶釜。

(2) 析晶、离心

开启结晶釜搅拌（低转），用盐水缓缓降温至 20°C ，搅拌，再快速降温至 0°C ，保温搅拌。

将料液分批放入离心机中离心，离得成品湿品，母液经 500L 接收罐压入 5000L 中转罐暂存。

(3) 烘干、粉碎、包装操作

成品送检合格后，装入 3000L 双锥干燥器中，控制水温 55°C ，真空 $\leq -0.095\text{MPa}$ ，干燥 8 小时，得成品。

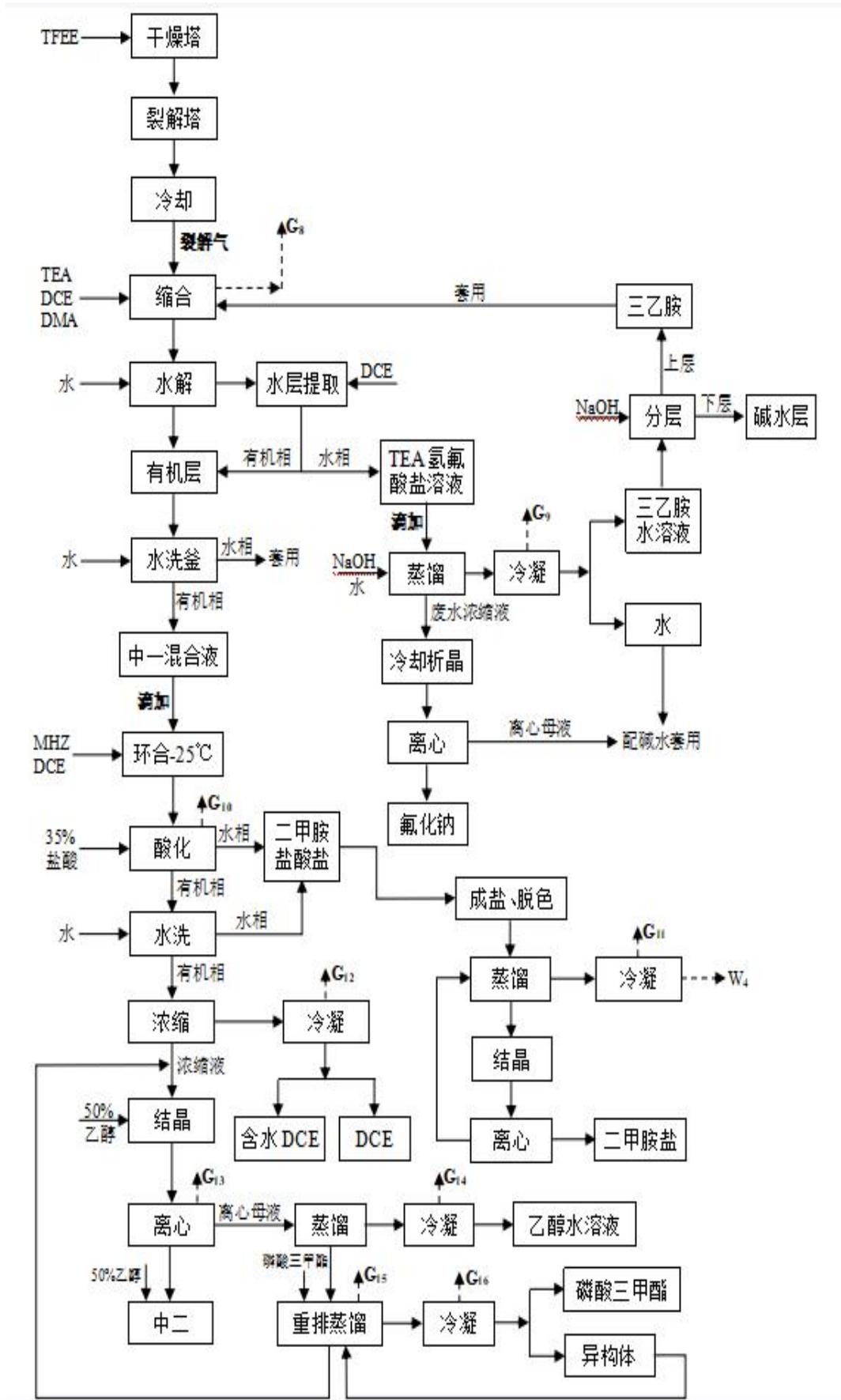
干燥完取样送检合格后，经粉碎机粉碎后，装袋，称重，打包，贴标签，入库。

(4) 母液回收

从 5000L 中转罐中将母液压入 5000L 母液浓缩釜中。开启蒸汽升温，常压蒸至内温 100°C ，蒸出的甲醇入 3000L 接收罐，关蒸汽阀。

趁热将浓缩液压入 3000L 结晶釜中，开启搅拌，用盐水缓缓降温至 0℃，保温，放入离心机中离心，DF 粗品湿品，釜残集中处置。

吡唑酸项目生产工艺流程及产排污环节见图 1-2。



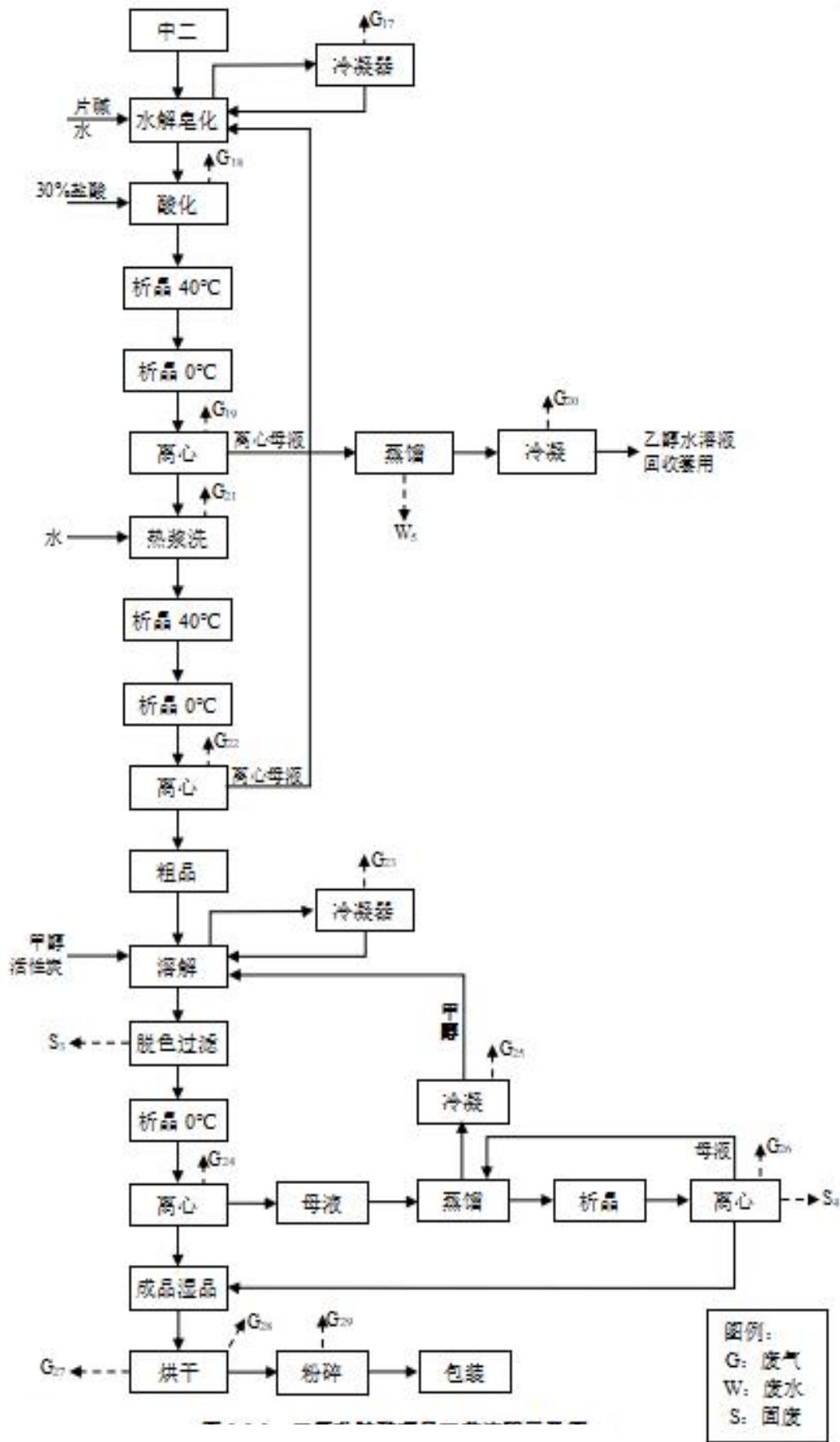


图 1-2 二氟吡啶酸项目工艺流程示意图

(三) 污染物产生、治理和排放情况

1、废气

废气包括车间各反应釜投料、反应及蒸馏冷凝回收、烘干等工序废气以及罐区等废气，污染物主要为Cl₂、HCl、HF、乙烯、甲醇、二氯乙烷及其他非甲烷总烃等，成品粉碎废气污染物为粉尘。具体废气产排污节点、污染物及污染治理情况详见表1-1。

表 1-2 废气产排污节点、污染物及治理设施信息表

生产设施名称	对应产污环节名称	污染物种类	排放形式	污染治理措施	有组织排放口编号	有组织排放口名称	排气筒高度	排放口数量	排放口类型
反应釜	反应	氯(氯气), 非甲烷总烃	有组织	料液吸收+两级碱液喷淋+冷凝+一级水吸收+两级碱液喷淋	DA001	二氯丙烯、异酯排放口	25	1	主要排放口
反应釜	反应	非甲烷总烃, 颗粒物, 氯化氢, 甲醇	有组织	冷凝+一级水洗吸收+两级碱液喷淋	DA002	吡唑酸废气排放口	25	1	主要排放口
燃烧系统	燃烧	氮氧化物, 颗粒物, 二氧化硫, 非甲烷总烃, 氟化物	有组织	一级碱液喷淋+干式过滤+RTO焚烧处理、使用天然气清洁燃料	DA003	RTO燃烧废气排放口	15	1	一般排放口
厂界	厂界	颗粒物、非甲烷总烃、甲醇、氯气、氯化氢、臭气浓度	无组织	配套有效的管网送至净化系统, 配备有效的废气捕集装置(如局部密闭罩、整体密闭罩、大容积密闭罩等)	/	/	/	/	/

2、废水

我公司二氯丙烯、二氟吡唑酸项目生产废水及初期雨水进入诚隆污水处理厂预处理后送至怀仁县天瑞玉龙污水处理有限公司，不外排。

3、噪声

我公司噪声主要产生于风机、各类水泵等。我单位噪声设备源及治理措施信息详见表 1-3。

表 1-3 主要噪声设备源及治理措施信息表

噪声源位置	噪声源	排放特性	控制措施
生产车间	引风机、真空泵、转料泵、循环泵、喷淋泵、其他物料泵	连续	室内安装、隔声罩、减振基础

4、固体废物

(1) 危险废物

根据工艺特征，再结合《固体废物申报等级指南》和《国家危险废物名录》（2021年版本）中相关规定，我公司产生的危险废物主要有三氯丙烷蒸馏残液、二氯丙烯蒸馏残液、异硫氰酸酯粗品精制废液、脱色处理产生的废活性炭、母液回收离心釜残液、脱色处理产生的废脱色过滤介质、公用尾气冷凝液回收废液和废包装材料。

(2) 一般工业固废

一般工业固废为职工日常生活办公产生的生活垃圾。

固体废物产生及处理处置信息详见表 1-4。

表 1-4 固体废物产生及处理处置信息表

类型	产污环节	固废名称	产生量 (t/a)	处理处置方式
危险废物	生产过程	三氯丙烷粗品精制釜残	95.45	暂存于山西玉龙化工有限公司厂区内现有的100m ² 的危废暂存库内进行暂存，最
		二氯丙烯粗品精制釜残	116.91	

		异硫氰酸酯粗品精制废液	184.85	后交由有资质的单位进行收集处置。
		脱色处理产生的废活性炭	14.15	
		母液回收离心釜残	72.64	
		废脱色过滤介质	2	
		公用尾气冷凝液回收废液	24.10	
		废包装材料	2.5	
一般固废	生活垃圾	生活垃圾	405.7	收集后交由当地环卫部门处理

(四) 实际建设和环评对比变化情况

序号	环评要求	实际建设情况
1	环评要求设置4个废气排放口，分别为二氯丙烯、异酯合成废气排放口，裂解、缩合尾气排放口、吡唑酸生产废气排放口和烘干出料、成品粉碎废气排放口。	实际厂区设有3个废气排放口，分别为二氯丙烯、异酯合成废气排放口、吡唑酸生产废气排放口和RTO燃烧废气排放口。（烘干出料、成品粉碎废气是由吡唑酸成品烘干出料和破碎产生，实际吡唑酸成品烘干出料和破碎在全封闭式厂房操作，采用真空上料机和卧式气流筛，密封效果好，基本不产尘。故未设排气筒，但是进行厂界无组织监测。）

二、排污单位自行监测开展情况简介

(一) 自行监测方案编制依据

1、依据《固定污染源排污许可分类管理名录（2019年版）》，我公司为重点管理单位。

2、本次编制自行监测方案依据《排污许可证申请与核发技术规范 总则》（HJ942-2018）、《排污单位自行监测技术指南 总则》（HJ819-2017）、《排污许可证申请与核发技术规范 制药工业-原料药制造》（HJ858.1-2017）和《山西省生态环境厅关

于做好 2021 年排污单位自行监测及信息公开工作的通知》晋环函【2021】59 号。

（二）监测手段和开展方式

- 1、监测手段：我单位所有项目监测均采用手工监测方式。
- 2、开展方式：委托监测。

（三）自动监测情况

按照《排污单位自行监测技术指南 总则》（HJ819-2017）和《排污许可证申请与核发技术规范 制药工业-原料药制造》（HJ858.1-2017）中规定，我公司无需安装自动监测系统。

三、监测内容

（一）大气污染物排放监测

1、监测内容

我公司废气主要排放源为 2, 3-二氯丙烯和异硫氰酸酯生产线、吡唑酸生产线和 RTO 燃烧废气排放口有组织废气和厂界无组织废气。监测点位、监测项目及监测频次见表 3-1。

表 3-1 废气污染源手工监测内容一览表

序号	污染源类型	污染源名称	排放口名称	监测点位	监测项目	监测频次	样品个数
1	有组织废气	2, 3-二氯丙烯和异硫氰酸酯生产线	二氯丙烯、异酯生产废气排放口	二氯丙烯、异酯生产废气排放口	氯（氯气）	1 次/年	每次采样至少 3 个
					非甲烷总烃	1 次/月	
2	有组织废气	吡唑酸生产线	吡唑酸生产废气排放口	吡唑酸生产废气排放口	氯化氢	1 次/年	

					颗粒物	1次/季	
					甲醇	1次/月	
					非甲烷总烃	1次/月	
3	有组织 废气	裂解缩合 尾气燃烧 系统	RTO 焚烧废 气排气筒	RTO 焚烧废 气排气筒	非甲烷总烃	1次/月	
					氮氧化物	1次/年	
					二氧化硫	1次/年	
					颗粒物	1次/年	
					氟化物	1次/年	
4	无组织 废气	厂界	/	厂界外上风 向1个点， 下风向4个 点	颗粒物、氯、 氯化氢、甲 醇，非甲烷 总烃、臭气 浓度	1次/半 年	每次采样至 少4个

2、手工监测点位示意图

废气监测点位示意图 3-1

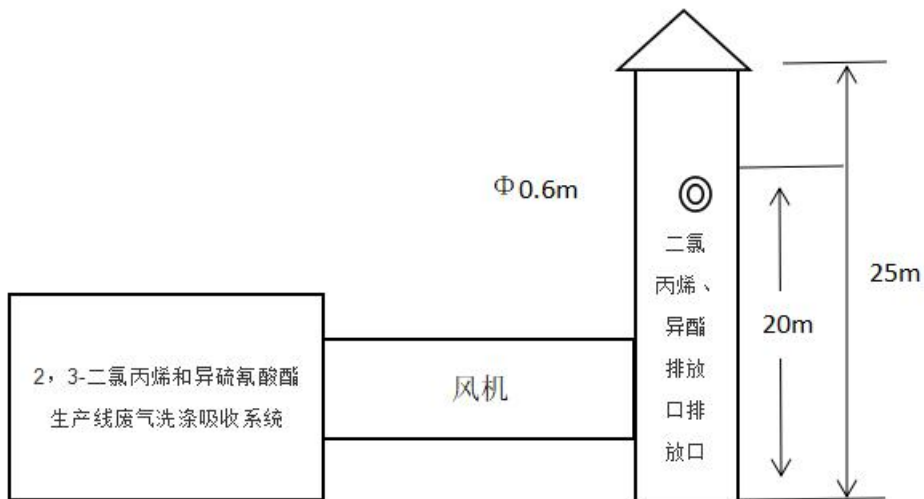


图 3-1 吡唑酸排放口监测点位图

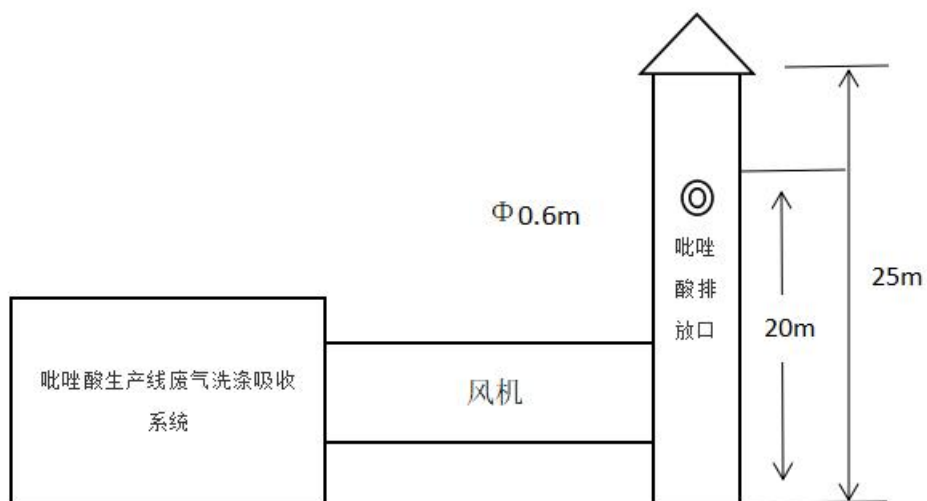


图 3-2 二氯丙烯、异酯排放口监测点位图

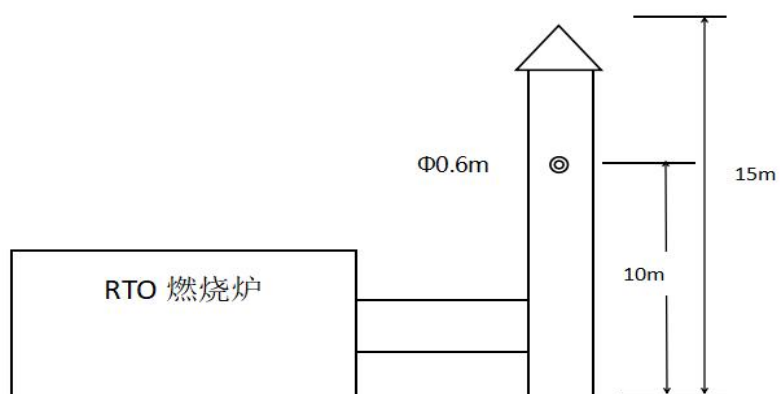


图 3-3 RTO 燃烧排放口监测点位图

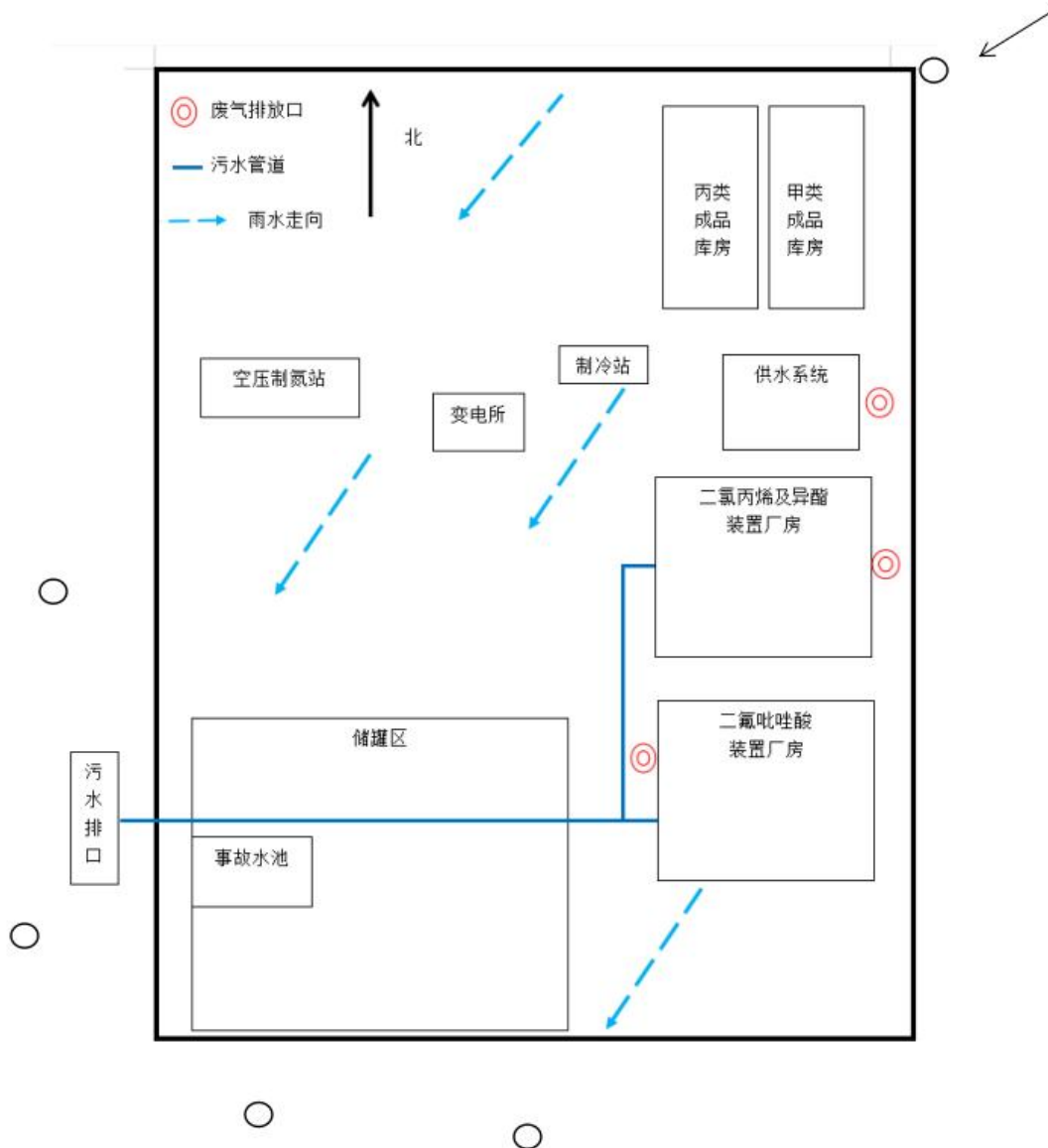


图 3-4 无组织颗粒物监测点位图

3、手工监测方法及使用仪器

废气污染物手工监测方法及使用仪器情况见表 3-2。

表 3-2 废气污染物手工监测方法及使用仪器一览表

序号	监测项目	采样方法及依据	样品保存方法	监测分析方法及依据	方法检出限	监测仪器设备名称和型号
1	非甲烷总烃	《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)	避光保存	《固定污染源废气总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 气相色谱法》(HJ38-2017)	0.07mg/m ³	FY-YQ201 智能烟尘(气)测试仪、气相色谱仪

序号	监测项目	采样方法及依据	样品保存方法	监测分析方法及依据	方法检出限	监测仪器设备名称和型号
2	氯气	大气污染物无组织排放监测技术导则 HJ/T 55-2000	避光保存	《固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法》(HJ/T30-1999)	0.03mg/m ³	FY-DQ101 大气颗粒物综合采样器(三路)
3	氮氧化物	《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)	常温避光保存	《固定污染源废气氮氧化物的测定定电位电解法》HJ 693-2014	0.03mg/m ³	烟气采样器、氟离子选择电极
4	氟化物	大气污染物无组织排放监测技术导则 HJ/T 55-2000	常温避光保存	大气固定污染源氟化物的测定 离子选择电极法 HJ/T67-2001	0.9 μg/m ³	烟气采样器、氟离子选择电极
5	二氧化硫	《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)	常温避光保存	《固定污染源废气二氧化硫的测定定电位电解法》(HJ 57-2017)	3mg/m ³	烟尘采集器
6	氯化氢	大气污染物无组织排放监测技术导则 HJ/T 55-2000	密封后置于冰箱 3~5℃ 保存, 保存期不超过 48 小时	环境空气和废气氯化氢的测定 离子色谱法 HJ 549-2016 代替 HJ 549-2009	1L/min	大气综合采样器空气: 0.3μm 微孔滤膜引气管、滤膜夹 10ml 吸收液 串联
7	甲醇	《固定源废气监测技术规范》(HJ/T397-2007)	常温避光保存	甲醇的测定 变色酸比色法	0.002mg/m ³	气相色谱仪
8	颗粒物	固定源废气监测技术规范 HJ397-2007	密封妥善保存	《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB16157-1996) 《低浓度颗粒物的测定》(HJ836-2017)		崂应 3012H 自动烟尘测试仪

序号	监测项目	采样方法及依据	样品保存方法	监测分析方法及依据	方法检出限	监测仪器设备名称和型号
9	甲醇 (无组织)	《大气污染物无组织排放监测技术导则》 HJ/T55-2000	避光保存	甲醇的测定 变色酸比色法	0.002mg/m ³	气相色谱仪
10	非甲烷总烃 (无组织)		避光保存	《环境空气 总烃、甲烷和非甲烷总烃的测定 直接进样-气相色谱法》 (HJ604-2017)	0.07mg/m ³	气袋、气象色谱仪
11	氯气 (无组织)		避光保存	《固定污染源排气中氯气的测定 甲基橙分光光度法》 (HJ/T30-1999)	0.03mg/m ³	FY-DQ101 大气颗粒物综合采样器(三路)
12	氯化氢 (无组织)		密封后置于冰箱 3~5℃保存, 保存期不超过 48 小时	环境空气和废气氯化氢的测定 离子色谱法 HJ 549-2016 代替 HJ 549-2009	1L/min	大气综合采样器空气: 0.3um 微孔滤膜引气管、滤膜夹 10ml 吸收液 串联
13	臭气浓度		密封避光保存, 分隔放置, 防止异味污染, 17-25℃条件下保存	空气质量 恶臭的测定 三点比较式臭袋法 GB T 14675-1993		气袋采样器

(二) 废水监测

按照《排污许可证申请与核发技术规范 总则》、《排污单位自行监测技术指南 总则》、《排污许可证申请与核发技术规范 制药工业-原料药制造》的要求, 我公司生产废水、生活污水排入诚隆污水处理厂预处理后进入天瑞玉龙污水处理有限公

司进行处理，故不需要监测。

(三) 厂界噪声监测

1、监测内容

厂界噪声监测内容见表 3-3。

表 3-3 厂界噪声监测内容一览表

监测点位	监测项目	监测频次	监测方法及依据	方法 检出限	仪器设备名 称和型号
厂界四周各设置一个监测点	Leq	1 次/季度 (昼、夜各一次)	《工业企业厂界环境噪声排放标准》 (GB12348-2008) 中 5 测量方法	35dB	HS6288 智能 声级计

2、监测点位示意图

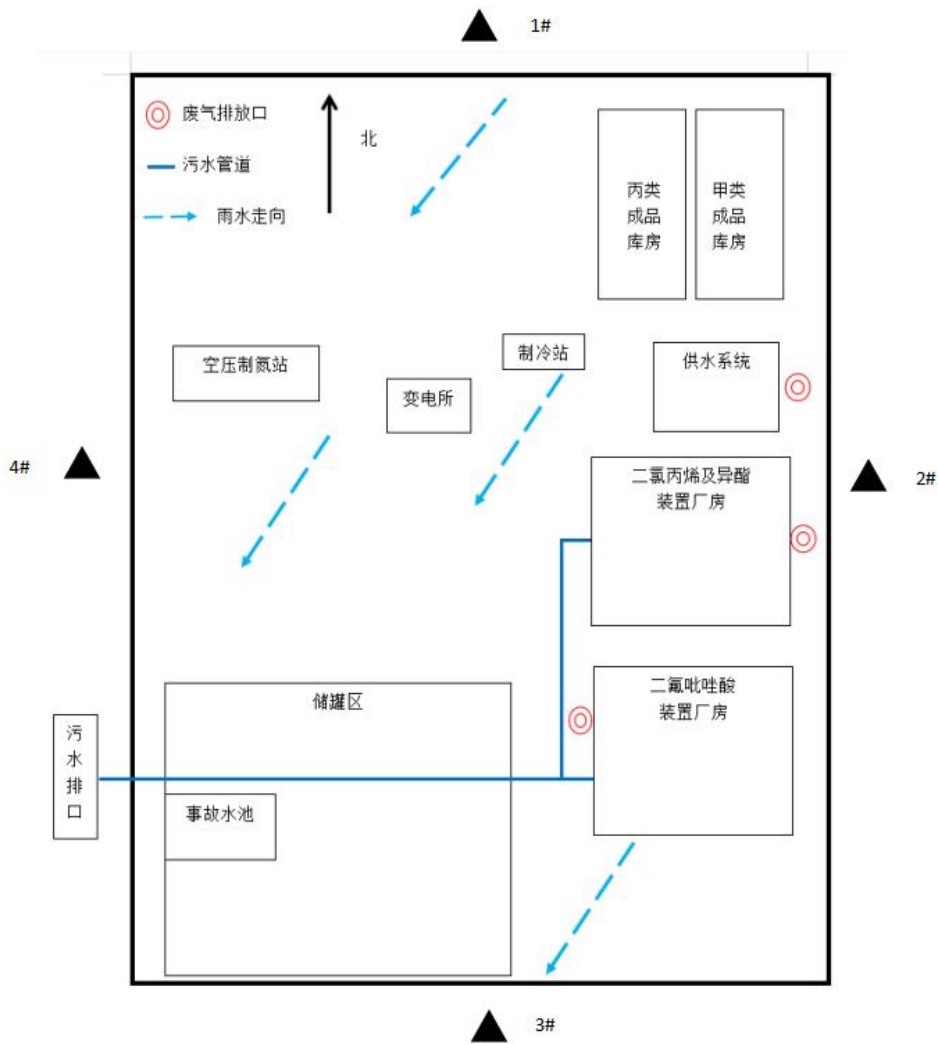


图 3-5 噪声监测点位示意图

(四) 土壤环境质量监测

1、监测内容

表 3-4 土壤环境监测内容一览表

监测类别	监测点位	监测项目	监测频次	样品个数	排放方式和排放去向	测试要求
土壤	原料罐区、原料库、异	pH、砷、镉、铬(六价)、铜、铅、汞、镍、1,2-二氯乙烷、1,2,3-三氯丙烷、	1次/3年	瞬时采样至少3个瞬时样	/	/

	酯车间、吡唑酸车间	氰化物、甲基汞共12项特征因子				
--	-----------	-----------------	--	--	--	--

2、监测点位示意图

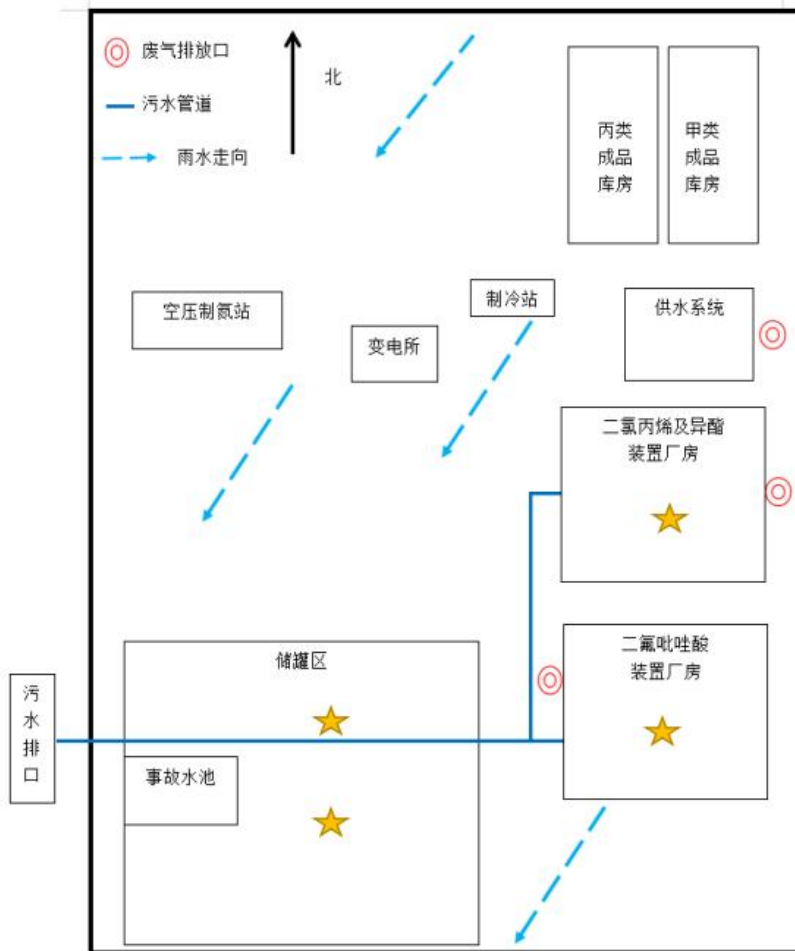


图 3-6 土壤监测点位示意图

3、土壤监测方法及使用仪器见表 3-5。

表 3-5 土壤监测方法及使用仪器一览表

序号	监测类别	监测项目	采样方法及依据	样品保存方法	分析方法及依据	检出限 mg/kg	仪器设备名称和型号
1	土壤	pH	土壤环境监测技术规范 HJ/T166	4℃低温保存	土壤 PH 值的测定 NY/T 1377-2007	/	pH 计
2		砷	地下水环境监测技术规范		《土壤质量 总汞、总砷、总铅》	0.01	原子荧光光度计

		HJ/T164-2004	的测定 原子荧光法》第 2 部分 土壤中总砷的 测定 GB/T 22105. 2-2008		CETA-YQ-007
3	镉		《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》HJ 803-2016	0.07	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067
4	六价铬		《固体废物 六价铬的测定 碱消解/火焰原子吸收分光光度法》 HJ 687-2014	2	原子吸收光度计 CETA-YQ-005
5	铜		《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》HJ 803-2016	0.5	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067
6	铅		《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》HJ 803-2016	0.1	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067
7	汞		《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法》第 1 部分 土壤中总汞的 测定 GB/T 22105. 1-2008	0.002	原子荧光光度计 CETA-YQ-007
8	镍		《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》HJ 803-2016	2	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067

9	1,2-二氯乙烷			《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》	1.3 μg/kg	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067
10	1,2,3-三氯丙烷			《土壤和沉积物 挥发性有机物的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法》 HJ 605-2011	1.2 μg/kg	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067
11	氟化物			《土壤 氟化物和总氟化物的测定 分光光度法》HJ 745	/	原子荧光光度计 CETA-YQ-007
12	甲基汞			《土壤和 甲基汞的测定 气相色谱-原子荧光光谱法》 HJ 605-2011	/	电感耦合等离子体质谱仪 CETA-YQ-067

(五) 排污单位周边环境质量监测

1、监测内容

排污单位周边环境质量监测内容见表 3-6。

表 3-6 周边环境监测内容一览表

监测类别	监测点位	监测项目	监测频次	样品个数	排放方式和排放去向	测试要求
地下水	1#诺成制药现状水井、2#玉龙化工厂厂区监控	pH、总硬度、氟化物、氨氮、砷、耗氧量、六价铬、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、硫酸盐、溶解性总固体、挥发性酚类、汞、铁、锰、铅、氟化物、氯化物、镉、菌落总数、	丰、枯水期分别监测一次	瞬时采样至少3个瞬时样	/	同步记录井深、水位、水温

	井、3# 下寨 村水 井	总大肠菌群				
--	-----------------------	-------	--	--	--	--

2、监测定位示意图

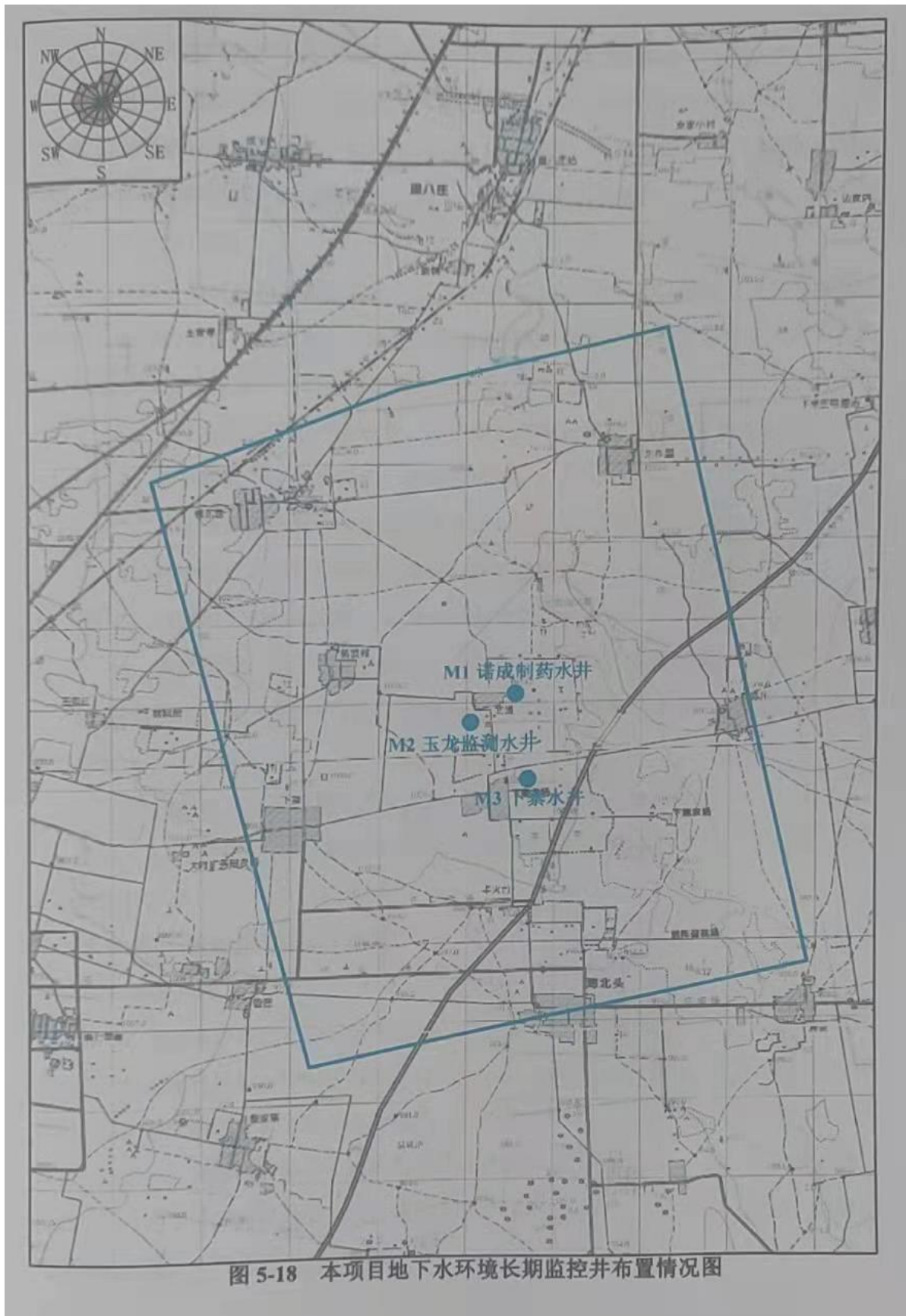


图 3-7 地下水监测点位示意图

4、地下水监测方法及使用仪器见表 3-7。

表 3-7 地下水监测方法及使用仪器一览表

序号	监测类别	监测项目	采样方法及依据	样品保存方法	分析方法及依据	检出限 mg/L	仪器设备名称和型号
1	地下水	细菌总数	地下水环境监测技术规范 HJ/T164-2020	每 125mL 水样中加入 0.1mg 硫代硫酸钠去除残留余氯, 保存 4h	生活饮用水标准检验方法 微生物指标 1.1 平皿计数法 GB/T 5750.12-2006	/	生化培养箱 SPX-250B
2		氨氮		加硫酸使水样酸化至 pH<2, 2~5℃下可保存 7d。	水质 氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法 HJ 535-2009	0.025	可见分光光度计 V-1600
3		pH		最好现场测定; 保存 0~4℃, 6h 内测定。	水质 pH 值的测定 玻璃电极法 GB 6920-1986	/	pH 计 pHS-3E
4		总大肠菌群		每 125mL 水样中加入 0.1mg 硫代硫酸钠去除残留余氯, 保存 4h	水质 粪大肠菌群的测定 多管发酵法 GB/T 5750.12-2006	/	生化培养箱 SPX-250B
5		氟化物		低温 0-4℃, 避光保存, 可保存 14d	水质 氟化物的测定 离子选择电极法 GB 7484-1987	0.05	pH 计 pHS-3E
6		挥发酚		加磷酸使样品 pH 为 4.0, 加硫酸铜使水样为 1g//L	水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法 HJ 503-2009	0.0003	可见分光光度计 V-1600
7		总硬度		冷藏 保存 24h 加硝酸, 使 pH<2, 保存 30 天	生活饮用水标准方法 感官性状和物理指标 7.1 乙二胺四乙酸二钠滴定法 GB/T 5750.4-2006	1.0	酸式滴定管

8	氰化物		加 NaOH 固体, 使 pH ≥ 12 , 如有游离氯, 加亚硝酸钠去除, 24h 内测定	生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标 4.1 异烟酸-吡唑酮分光光度法 GB/T5750.5-2006	0.002	可见分光光度计 V-1600
9	硫酸盐		低温, 避光保存, 可保存 30d	水质 硫酸盐的测定 铬酸钡分光光度法 (试行) HJ/T 342-2007	8-200	紫外可见分光光度计 UV-1600PC
10	NO ₃ -N		低温, 避光保存, 可保存 24h	水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法 (试行) HJ/T346-2007	0.08	可见分光光度计 V-1600
11	NO ₂ -N		冷藏、尽快分析	生活饮用水标准检验方法 无机非金属指标 10.1 重氮偶合分光光度法 GB/T 5750.5-2006	0.001	可见分光光度计 V-1600
12	高锰酸盐指数		0~5°C, 2d 内测定	水质 高锰酸盐指数的测定 GB/T 11892-1989	0.5-4.5	原子荧光分光光度计 AFS-933
13	Hg	地下水环境监测技术规范 HJ/T164-2004	每升水样加 5mL 盐酸, 保存 14 天	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法 HJ 694-2014	0.04 μ g/L	原子荧光分光光度计 AFS-933
14	AS		每升水样加 2mL 盐酸, 保存 14 天	水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法 HJ 694-2014	0.3 μ g/L	原子荧光分光光度计 AFS-933
15	Cd		加硝酸, 使 pH 为 1~2	水质 铜、锌、铅、镉的测定 原子吸收分光光度法 GB/T 7475-1987	0.05~1	原子荧光分光光度计 AFS-933
16	六价铬		加 NaOH, 使水样 pH ₈ ~9, 保存 24h	生活饮用水标准检验方法 金属指标 10.1 二苯碳酰二肼分光光度法	0.004	可见分光光度计 V-1600

				GB/T 5750.6-2006		
17		溶解性总固体	冷藏 24h	生活饮用水标准 检验方法 感官性 状和物理指标 8.1 称量法 GB/T 5750.4-2006	--	天平
18		Mn	加硝酸, 使 pH 为 1~2	水质 铁、锰的测 定 火焰原子吸收 分光光度法 GB/T 11911-1989	0.01	原子吸收分 光光度计 TAS-990AFG
19		Fe	加硝酸, 使 pH 为 1~2	水质 铁、锰的测 定 火焰原子吸收 分光光度法 GB/T 11911-1989	0.03	原子吸收分 光光度计 TAS-990AFG
20		Pb	加硝酸, 使 pH 为 1~2	水质 铜、锌、铅、 镉的测定 原子吸 收分光光度法 GB/T 7475-1987	0.2~10	原子吸收分 光光度计 TAS-990AFG

四、自行监测质量控制

(一) 手工监测质量控制

1、监测机构和人员要求：排污单位自测机构应当在山西省生态环境厅备案，自测机构的监测人员应当在山西省生态环境厅备案；接受委托任务的社会环境监测单位必须取得检验检测机构资质并在有效期内，并在山西省生态环境厅备案。

2、监测分析方法要求：采用国家标准方法、行业标准方法或国家生态环境部推荐方法。

3、仪器要求：所有监测仪器、量具均经过质检部门检定合格并在有效期内使用，按规范定期校准。

4、废气监测要求：按照《固定源废气监测技术规范》

(HJ/T397-2007)、《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T373-2007)和《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T55-2000)等相关标准及规范的要求进行,按规范要求每次监测增加空白样、平行样、加标回收或质控样等质控措施。

5、水质监测分析要求:水样的采集、运输、保存、实验室分析和数据处理按照《地下水环境监测技术规范》(HJ/T164—2004)和《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范》(HJ/T373-2007)等相关标准及规范的要求进行,按规范要求每次监测增加空白样、平行样、加标回收或质控样等质控措施。

6、噪声监测要求:布点、测量、气象条件按照《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB12348-2008)、《声环境质量标准》(GB3096-2008)中的要求进行,声级计在测量前后必须在测量现场进行声学校准。

7、记录报告要求:现场监测和实验室分析原始记录应详细、准确、不得随意涂改。监测数据和报告经“三校”“三审”。

(二) 自动监测质量控制

据《排污单位自行监测技术指南 总则》(HJ819-2017)和《排污许可证申请与核发技术规范 制药工业-原料药制造》(HJ858.1-2017)的要求我单位无需自动监测。

五、执行标准

各类污染物排放执行标准见表 5-1。

表 5-1 污染物排放执行标准

污染源类型	序号	污染源名称	标准名称	监测项目	标准限值 mg/m ³	速率限值 (kg/h)	标准来源	
废气	1	二氯丙烯、异酯排放口	制药工业大气污染物排放标准 GB37823—2019	非甲烷总烃	60	/	环评执行标准	
				氯气	5	/		
		吡唑酸废气排口		氯化氢	30	/		
				颗粒物	20	/		
				非甲烷总烃	60	/		
				《山西省重点行业挥发性有机物 (VOCs) 2017 年专项治理方案的通知》 (晋气防办【2017】32 号)	甲醇	20		18.8
		RTO 焚烧废气排气筒		制药工业大气污染物排放标准 GB37823—2019	颗粒物	20		/
					氮氧化物	200		/
					非甲烷总烃	60		/
					二氧化硫	200		/
	大气污染物综合排放标准 GB 16297-1996		氟化物	9	0.38			
	2	厂区无组织	《制药工业大气污染物排放标准》 (GB37823-2019)	甲醇	1.0	/		
				非甲烷总烃	2.0	/		
			《山西省重点行业挥发性有机物 VOCs 2017 专项治理方案》	氯化氢	0.20	/		
				氯气	0.40	/		
《恶臭污染物排放标准 GB 14554-93》			臭气浓度	20 无量纲	/	/		
《大气污染物综合排放标准 GB 16297-1996》			颗粒物	/	/	/		
厂界噪声	1	厂界	《工业企业厂界环境噪声排放标准》 GB12348-2008 2 类	L _{eq} (昼间)	60	/	环评执行标准	
				L _{eq} (夜间)	50	/		
地下水	1	诺成制药现状监测水井、玉龙化工厂	《地下水质量标准》 (GB/T14848-2017) 中 III 类标准	pH 值	6.5-8.5	/	环评执行标准	
	2			氨氮	≤0.50	/		
	3			硝酸盐氮	≤20	/		

污染源类型	序号	污染源名称	标准名称	监测项目	标准限值 mg/m ³	速率限值 (kg/h)	标准来源				
	4	区监测井、下寨水井		亚硝酸盐氮	≤1.00	/					
	5			砷	≤0.01	/					
	6			汞	≤0.001	/					
	7			六价铬	≤0.05	/					
	8			总硬度	≤450	/					
	9			铅	≤0.01	/					
	10			氟化物	≤1.0	/					
	11			镉	≤0.005	/					
	12			溶解性总固体	≤1000	/					
	13			高锰酸盐指数	≤3.0	/					
	14			硫酸盐	≤250	/					
	15			细菌总数	≤100	/					
	16			总大肠菌群	≤3.0	/					
	17			挥发酚	≤0.002	/					
	18			氰化物	≤0.05	/					
	19			铁	≤0.3	/					
	20			锰	≤0.10	/					
						CAS 编号		筛选值	管制值		
	土壤			1	原料罐区、原料库、异酯车间、吡唑酸车间	《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB36600-2018）		pH	/	/	/
				2				砷	7440-38-2	60	140
3		镉	7440-43-9	65			172				
4		六价铬	18540-29-9	5.7			78				
5		铜	7440-50-8	18000			36000				
6		铅	7439-92-1	800			2500				
7		汞	7439-97-6	38			82				

	8			镍	7440-02-0	900	2000
	9			1,2-二氯乙烷	78-87-5	5	47
	10			1,2,3-三氯丙烷	96-18-4	0.5	5
	11			氰化物	57-12-5	135	270
	12			甲基汞	22967-92-6	45	120