

《石油炼制工业污染物排放标准》之管见

田志仁, 李石

(中国环境监测总站, 北京 100012)

摘要:将《石油炼制工业污染物排放标准》(GB 31570—2015)与石油炼制行业在此之前执行的《大气污染物综合排放标准》(GB16297—1996)等标准进行了比较。指出,《GB 31570—2015》针对不同排放源细化了控制要求,部分指标收严了排放限值,增加了特别排放限值要求,明确扩大了石油炼制工业废水的范围,提出了VOCs的控制要求。分析了其标准在执行中可能出现的问题,提出了实施的建议。

关键词:石油炼制;大气污染物;排放标准

中图分类号:X520

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2016)04-0058-04

A Partial Opinion on the Emission Standard of Pollutants for Petroleum Refining Industry

TIAN Zhi-ren¹, LI Shi¹

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100012, China)

Abstract: The paper made a comparison between the Emission Standard of Pollutants for Petroleum Refining Industry (GB 31570—2015) and some other emission standards used previously, such as the Comprehensive Emission Standard of Air Pollutants (GB 16297—1996). Modifications in GB 31570—2015 were analyzed and discussed, including control specification of different emission sources, restriction on the emission limit of certain indices, addition of the special emission limit, expansion of the range of petroleum industry waste water, and proposition of the control of volatile organic compounds (VOCs). Possible issues during the execution of the standard were analyzed and corresponding suggestions were made.

Key words: Petroleum refinery; Air pollutants; Emission standard

为适应日益严峻的环境保护形势,适应国家相关环保要求和政策,更好地控制石油炼制项目污染物排放,环保部联合国家质量监督检验检疫总局于2015年4月发布了《GB 31570—2015》^[1],取代了我国石油炼制类项目污染物排放通常执行的《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)^[2]、《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)^[3]、《工业炉窑大气污染物排放标准》(GB 9078—1996)^[4]、《恶臭污染物排放标准》(GB 14554—1993)^[5]及部分地方相关排放标准。与原执行标准相比,《GB 31570—2015》有许多重大改进,其实施将对我国石油炼制项目环保工作起到积极的作用。

1 《石油炼制工业污染物排放标准》实施的进步

1.1 针对不同排放源细化了控制要求

在《GB 31570—2015》出台前,石油炼制项目加热炉废气排放执行《工业炉窑大气污染物排放

标准》,其他工业废气排放执行《大气污染物综合排放标准》,恶臭类废气污染物排放执行《恶臭污染物排放标准》,废水污染物排放一般执行《污水综合排放标准》一级或二级标准,部分项目执行更严格的地方排放标准。《GB 31570—2015》针对不同类型的污染排放源有了具有针对性的控制要求,废气排放方面具体化了催化裂化催化剂再生烟气、酸性气回收尾气、有机废气收集处理排放口、工艺加热炉烟气的排放控制标准,废水排放方面区分了一类污染物车间/生产设施排放口监控要求、总外排口的直接与间接排放的要求。

1.2 部分指标收严了排放限值

新标准实施之前,我国石油炼制企业污水排放执行《污水综合排放标准》一级或二级标准。根据

收稿日期:2016-01-25;修订日期:2016-03-07

作者简介:田志仁(1985—),男,工程师,硕士,从事建设项目竣工环保验收监测工作。

表1,《GB 31570—2015》现有企业的COD、氨氮、TOC等主要指标排放限值要求严于《污水综合排放标准》新污染源二级指标,氨氮严于新污染源一级指标,同时增加了总磷、总氮和总钒的控制要求。《污水综合排放标准》表5中石油炼制工业最高允许排水量在1.0~2.5 m³/t原油,而《GB 31570—2015》要求加工单位原(料)油基准排水量为0.5 m³/t原油;新标准要求“若加工吨原油实际排水量超过限值,须按污染物加工吨原油基准排水量将实测水污染物浓度换算为水污染物标准排放浓度(基准排水量排放浓度),并以水污染物基准排水量排放浓度作为判定排放是否达标的依据”。

表1 2个排放标准废水污染物排放限值对照 mg/L

污染物	文献[1]表1		文献[2]表1、表4	
	直接排放	间接排放	一级	二级
pH值	6~9		6~9	6~9
悬浮物	70		70	150
COD	60		60	120
BOD ₅	20		20	30
氨氮	8.0		15	50
TP	1.0			
TN	40			
总有机碳	20		20	30
石油类	5.0	20	5	10
硫化物	1.0	1.0	1.0	1.0
挥发酚	0.5	0.5	0.5	0.5
总钒	1.0	1.0		
苯	0.1	0.2	0.1	0.2
甲苯	0.1	0.2	0.1	0.2
邻二甲苯	0.4	0.6	0.4	0.6
间二甲苯	0.4	0.6	0.4	0.6
对二甲苯	0.4	0.6	0.4	0.6
乙苯	0.4	0.6	0.4	0.6
总氰化物	0.5	0.5	0.5	0.5

表2 3个排放标准废气污染物排放限值对照

序号	污染源	mg/m ³													
		文献[1]					文献[4]				文献[3]表2				
		颗粒物	SO ₂	NO _x	非甲烷总烃	HCl	镍及其化合物	SO ₂	烟尘	颗粒物	SO ₂	NO _x	非甲烷总烃	HCl	镍及其化合物
1	工艺加热炉	20	100	150/180			850	1200	200	300					
2	催化裂化再生烟气	50	100	200		0.5					120	550	240		4.3
3	重整催化剂再生烟气					30									100
4	硫回收尾气		400								120	960	240		
5	有机废气排放口	20	100	150/180	≥95%去除效率										120
6	废水处理站有机废气处理装置排放口				120										120

续表

污染物	文献[1]表1		文献[2]表1、表4	
	直接排放	间接排放	一级	二级
B[a]p	0.000 03		0.000 03	
总铅	1.0		1.0	
总砷	0.5		0.5	
总镉	1.0		1.0	
总汞	0.05		0.05	
烷基汞	不得检出		不得检出	
基准排水量/(m ³ ·t ⁻¹)原油	0.5		1.0~2.5	

《GB 31570—2015》发布之前石油炼制行业硫回收装置尾气执行《大气污染物综合排放标准》中新污染源ρ(SO₂)排放960 mg/m³的限值要求,工艺加热炉烟气大多执行《工业炉窑大气污染物排放标准》二级标准的ρ(SO₂)850 mg/m³、ρ(烟尘)200 mg/m³限值要求,催化裂化再生烟气通常执行《大气污染物综合排放标准》ρ(SO₂)550 mg/m³、ρ(烟尘)120 mg/m³、ρ(NO_x)240 mg/m³、ρ(镍)及其化合物4.3 mg/m³限值要求,催化重整烟气按照《大气污染物综合排放标准》的ρ(HCl)限值100 mg/m³执行。

《GB 31570—2015》规定新建加热炉SO₂、PM、NO_x排放限值分别为100,20,150 mg/m³,硫回收装置尾气SO₂排放限值400 mg/m³,工艺加热炉烟气执行SO₂100 mg/m³、烟尘20 mg/m³、NO_x150 mg/m³限值要求,催化裂化再生烟气执行SO₂100 mg/m³、烟尘50 mg/m³、NO_x200 mg/m³、镍及其化合物0.5 mg/m³限值要求,催化重整烟气执行HCl限值30 mg/m³。所有上述污染物项目排放限值要求较原执行标准均更加严格,见表2。

气污染物综合排放标准》和《恶臭污染物排放标准》相关排放限值要求,新标准控制指标中的甲苯、二甲苯较原执行标准的要求更为严格,见表3。

表3 2个排放标准厂界无组织废气污染物排放限值对照

mg/m ³			
序号	污染物项目	文献[1]	文献[3]表2
1	颗粒物	1.0	1.0
2	HCl	0.2	0.2
3	B[a]p	0.000 008	0.000 008
4	苯	0.4	0.4
5	甲苯	0.8	2.4
6	二甲苯	0.8	1.2
7	非甲烷总烃	4.0	4.0

1.3 增加了特别排放限值要求

根据国务院《重点区域大气污染防治“十二五”规划》(环发[2012]130号)、国务院《大气污染防治行动计划》(国发[2013]37号)、环保部《关于执行大气污染物特别排放限值的公告》(环境保护部公告2013年第14号)，“在重点控制区的火电、钢铁、石化、水泥、有色、化工等六大行业以及燃煤锅炉项目执行大气污染物特别排放限值”。《GB 31570—2015》明确了炼油企业污染物排放特别限值的要求,对废气污染项目中的PM、SO₂、NO_x、HCl等均提出了更为严格的要求。

1.4 扩大了石油炼制工业废水的范围

在《GB 31570—2015》之前,石油炼制项目工业废水主要包括工艺废水、生活污水、化学制水排水、冲洗水及其他排污水,循环排污水一般是作为清净下水排放;厂区雨水经闸门控制系统分为初期雨水和中后期雨水,即污染雨水和达标排放雨水,前者经废水系统处理达标后排放,后者直接排放。《GB 31570—2015》扩大了石油炼制工业废水的范围,把循环水排污水纳入工业废水。同时明确了污染雨水的范围,规定石油炼制工业生产装置区径流的污染物浓度超过本标准排放限值的雨水包含在石油炼制工业废水中。

1.5 提出了VOCs的控制要求

VOCs污染及其排放控制已成为当前环保工作一大热点,也是难点之一^[6],《GB 31570—2015》。除了在污染物排放浓度和速率方面提出相应要求外,在5.2—5.4章节分别从挥发性有机液体储罐、设备与管线组件的泄露,以及废污水收集与处理设施、运输装卸过程、相关废气收集处理

设施等方面,重点对石油炼制企业VOCs的控制技术和措施进行规范要求。这些要求不仅可作为环境保护管理与监测部门监管过程中的考核指标,同时也是炼油项目设计单位和运营企业开展工作可参照的重要技术依据。

2 标准执行中可能的问题及建议

2.1 标准执行中可能存在的问题

当前新建或升级改造的石油炼制项目主要采用炼厂干气、LNG和外购天然气作为加热炉燃料,部分企业同时掺烧燃料油,炼厂干气通常经过脱硫和脱硫醇处理。分析近期完成的6个500万t级以上石油炼制项目加热炉烟气竣工环保验收监测数据,发现 $\rho(\text{SO}_2)$ 排放基本都低于10 mg/m³;部分项目由于使用燃料含硫量较低, $\rho(\text{SO}_2)$ 排放甚至低于5 mg/m³; $\rho(\text{SO}_2)$ 排放监测值远低于《GB 31570—2015》100 mg/m³的标准限值。

《GB 31570—2015》中有机废气非甲烷总烃排放限值要求为120 mg/m³,这与原执行的《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)表2标准相同。而在厂界无组织排放和废水排放污染物浓度限值要求方面,除厂界无组织的甲苯、二甲苯外,《GB 31570—2015》的要求与原执行标准限值相同。在验收监测工作开展过程中发现,炼油企业在正常生产状况下,上述污染项目排放浓度都远低于《GB 31570—2015》的标准限值,如通常厂界无组织排放非甲烷总烃和苯系物的监测值分别<1.0 mg/m³、<0.1 mg/m³,而排放标准要求的限值分别为4.0和0.8 mg/m³。

我国当前对废气污染物NO_x和PM的排放有总量控制要求。二者也是硫回收装置尾气排放的主要成分,在炼油项目竣工环保验收过程中发现硫回收尾气中 $\rho(\text{NO}_x)$ 排放值通常在50 mg/m³左右, $\rho(\text{PM})$ 排放值在20 mg/m³左右,其排放量在炼油项目的总量控制核算中不可或缺。而《GB 31570—2015》对此排放无控制要求。

石油炼制过程中重金属污染物的主要来源为原油和催化剂,常见的有Ni、Cu、V、Pb、Zn、As、Hg、Cr等^[7-8],其最终主要通过废水排放。《GB 31570—2015》对废水排放的Pb、Ni、As、V、Hg有标准限值要求,但无Cu、Cr、Zn等的要求;而在验收监测过程中发现,这些因子通常都能检出,尤其是Cr(总铬和六价铬),美国石油炼制工业水污染物

排放标准对其也有控制要求^[9]。另外,《GB 31570—2015》要求的废水石油类间接排放限值为20 mg/L,这高于《污水综合排放标准》二级标准的10 mg/L;由于间接排放废水通常会进入园区或市政污水处理场进一步处理,本文不认为石油类的间接排放限值放宽了标准要求,但须关注其后续处理及排放情况。

2.2 标准实施的建议

《GB 31570—2015》的实施对一些规模较大、工艺较为先进的炼油企业来说,基本没有达标排放的压力;在当前环境日益恶化的情况下,这些企业在日常运行中不光要确保达标排放,同时对自身还应有更高的要求,以促进石油炼制项目生产工艺和环保水平有更大的进步;监管部门可以将对其监管重点放在其规范运行检查,尤其是 VOCs 的控制方面。但对部分工艺落后、原料特别劣质化、加工规模较小的炼油厂,尚需企业有较大的投入方能保证达标排放,日常的环保管理中不光要要求其达标排放,同时也应按照国家相关产业政策督促落后产能淘汰,升级改造工艺和环保处理设施。由于《GB 31570—2015》的 SO₂、非甲烷总烃等部分控制指标的限值要求相对较松,随着经济水平和环保技术的不断提高,在今后的标准修订等过程中可考虑进一步加严要求^[10]。

在石油炼制项目竣工环保验收及日常监管中也可考虑如下建议:硫回收装置废气应监测 NO_x 和颗粒物排放,并将监测结果计入总量核算;将 Cr(总铬和六价铬)和 Cu、Zn 等重金属纳入废水排放污染物监控内容中,监测结果可参照《污水综合排放标准》相关标准限值要求。

3 结语

作为国民经济的支柱产业和环保工作的重点、难点行业,多年来石油炼制行业一直缺少针对性的行业污染物排放控制标准。《GB 31570—2015》的发布实施解决了这一问题,其将为石油炼制企业有针对性地提高污染控制水平和环保监管部门强化监督管理工作提供重要依据。同时将进一步提高行业准入门槛,加快淘汰落后产能的步伐,促使一批生产装备落后、资源能源消耗高、环境污染严重、产能小而弱的企业被淘汰,对推动炼油行业结构调整,促进生产工艺和污染治理技术进步具有积极意义,有利于倒逼企业减少排放。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 石油炼制工业污染物排放标准: GB 31570—2015 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.
- [2] 国家环境保护总局. 污水综合排放标准: GB 8978—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1997.
- [3] 国家环境保护总局. 大气污染物综合排放标准: GB 16297—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [4] 国家环境保护总局. 工业炉窑大气污染物排放标准: GB 9078—1996 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1996.
- [5] 国家环境保护总局. 恶臭污染物排放标准: GB 14554—1993 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993.
- [6] 赵秋月, 夏思佳, 李冰, 等. 江苏省工业 VOCs 排放现状与管理对策研究[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(5): 41—44.
- [7] 罗艳托, 朱建华, 张世杰. 金属元素对原油加工的危害及分离研究现状[J]. 青岛科技大学学报, 2003, 24(增刊): 34—37.
- [8] 梁海宁, 刘欣梅, 昌兴文, 等. 炼油废催化剂的处理和利用[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(1): 1—5.
- [9] 江敏, 刘瑾. 美国石油炼制工业水污染物排放标准对我国标准制定的启示[J]. 石油工业技术监督, 2010(11): 48—51.
- [10] 司蔚, 杨波. 国家硫酸工业污染物排放标准制定中的思考[J]. 环境监控与预警, 2010, 2(5): 53—56.

· 简讯 ·

新技术可破解“白色污染”

据新华社华盛顿电 中美科学家 17 日宣布在降解聚乙烯废塑料方面取得突破, 不仅为解决被称为“白色污染”的废塑料污染提供了一种可能的新途径, 而且降解产物还可用于生产清洁柴油, 促进碳资源循环利用。

这项研究由中国科学院上海有机化学研究所黄正课题组和美国加利福尼亚大学欧文分校管治斌课题组合作完成。相关论文发表在新一期美国《科学进展》杂志上。

废塑料造成的“白色污染”是目前世界各国面临的最棘手的环保问题之一。在新研究中, 科学家利用交叉烷烃复分解催化策略, 使用廉价的低碳烷烃作为反应试剂和溶剂与聚乙烯发生重组反应, 有效降低了聚乙烯的分子量和碳链长度。

目前降解聚乙烯使用的是高温裂解法, 生成非常复杂的产物, 利用价值低。新方法反应生成物均以直链烷烃为主, 主要是可作为柴油的 C9 到 C22 烷烃, 另外还有可作为添加剂应用在聚烯烃加工领域的聚乙烯蜡。