

附件 5

《石油化学工业污染物排放标准》
(GB 31571—2015) 修改单
编制说明

修改单编制组

二〇二三年七月

目 录

1	修改背景	1
2	行业概况	1
2.1	基本情况	1
2.2	污染源分析	2
2.2.1	工艺过程有组织排放	3
2.2.2	工艺过程无组织排放	3
3	关于修改内容的说明	5
3.1	修改的原则和思路	5
3.2	修改说明	5
3.2.1	关于有组织排放控制的修改	5
3.2.2	关于无组织排放控制的修改	7
3.2.3	关于监测方法的修改	9
3.2.4	关于达标判定的修改	9

1 修改背景

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）在标准制订过程中充分体现源头、过程控制管控思路，在国家层面上首次全面加强了无组织排放管控，对无组织排放源项—设备管线的泄漏、有机液体储罐储存和装载以及废水收集、储存和处理过程中逸散排放规定了有针对性的、可操作的措施管控要求。自 2015 年实施以来，该标准在石油化学工业污染物排放管理中发挥了重要作用，有力提升了石化污染治理水平，特别是无组织排放控制水平，防范了环境风险；同时，也促进了行业生产工艺和污染防治技术进步，推动了行业绿色高质量发展。

随着大气污染防治攻坚工作的不断推进，常规大气污染物（颗粒物、SO₂、NO_x 等）污染物排放量大幅削减，已得到普遍控制，VOCs 污染问题已成为制约环境空气质量改善的重要因素，为此将其纳入“十四五”约束性指标。石化行业 VOCs 排放量在工业排放中居于首位，“十四五”期间需要进一步加强和细化对其管控，挖掘减排潜力。GB 31571—2015 在实施过程中存在一定问题，如未对循环冷却水等无组织排放源规定控制要求、未明确达标判定要求等，为进一步规范石化行业 VOCs 排放管理，落实科学治污、依法治污和精准治污的要求，亟需修改 GB 31571—2015。

2021 年生态环境部下达《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）修改单编制计划（项目统一编号：2021-9），由中国环境科学研究院牵头，组织国能龙源环保有限公司、生态环境部环境规划院、生态环境部环境工程评估中心、中国石油天然气股份有限公司规划总院开展修改单编制工作。

2 行业概况

2.1 基本情况

石油化学工业是对原料油（如石脑油、轻柴油）和气（如乙烷、丙烷）进行裂解，生成以乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯为代表的基本化工原料。以基本化工原料经聚合、氧化、氧氯化、氨氧化、羰基合成、卤代、水解、醇解等等反应过程生产多种有机化学品（约 200 种）及合成材料（合成树脂、合成橡胶、合成纤维）。乙烯裂解装置为石化生产提供了基本原料，乙烯生产是石油化工产业的核心，乙烯工业的发展水平是衡量一个国家和地区石油化学工业发展水平的重要标志。目前我国是世界仅次于美

国的第二大乙烯生产国。自 2015 年标准实施至 2020 年，中国乙烯产能从 2200 万吨增长至 3518 万吨，年均复合增长率近 10%。依据中国石油集团经济技术研究院 2021 年度《国内外油气行业发展报告》，预计“十四五”期间，国内累计新增乙烯产能将达到 3832 万吨，到 2025 年底国内乙烯产能将达到 7350 万吨。

2022 年乙烯产能达到 4675 万吨，产量为 2897 万吨，全国区域产量占比情况如下图。

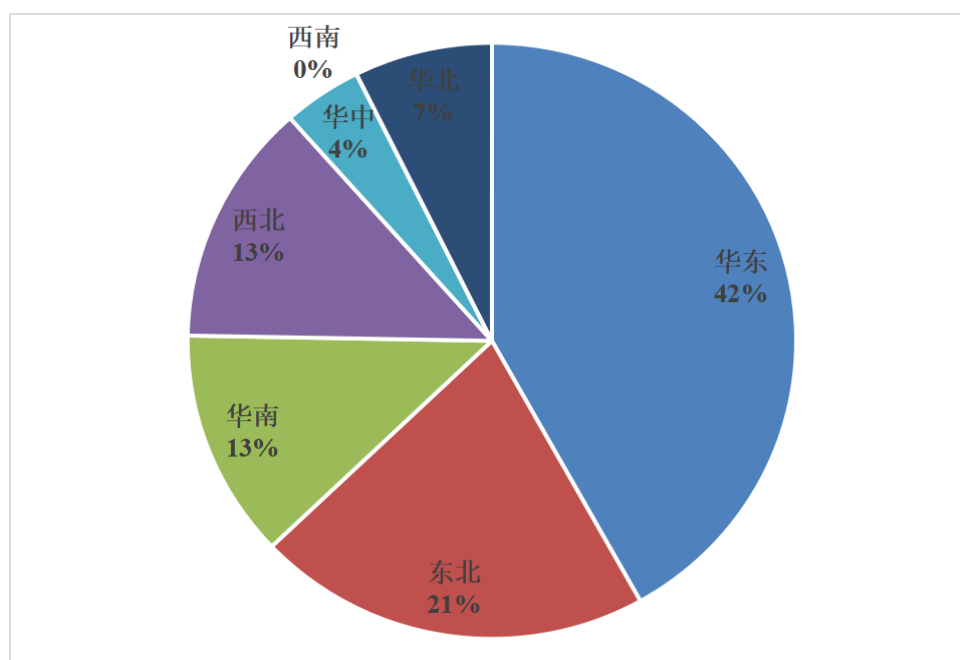


图 1 2022 年全国各区域乙烯产量占比

2.2 污染源分析

石油化学工业大气污染物排放源分有组织排放源和无组织排放源。有组织排放源有工艺加热炉、裂解炉等燃烧源，主要污染物为二氧化硫、氮氧化物；氧化反应、氧氯化反应、氨氧化反应等工艺尾气，主要污染物是 VOCs。无组织排放源包括储罐呼吸排气、设备阀门泄漏、采样过程、序批式反应器的进料、出料过程、检维修过程、非正常工况等，主要污染物是 VOCs。

由于石油化学工业产品种类、生产工艺众多，基于生产设施要素，对石化企业污染源进行归类，将其大致分为 7 大类 11 种，涵盖了石化生产、储运过程中大气污染物排放，具体情况见表 1。

表 1 石化企业大气污染源

污染源类别	排放源	排放形式
工艺过程有组织排放	热（冷）供给设施燃烧烟气排放	有组织
	工艺尾气排放	有组织
工艺过程无组织排放	工艺废气释放	无组织
VOCs 物料储存过程 无组织排放	原料/半成品/产品储存及调和过程泄漏	无组织
VOCs 物料转移和输送过程无组织排放	原料、产品装卸过程逸散	无组织
设备和管线组件 泄漏排放	生产设备机泵、阀门、法兰等动、静密封处泄漏	无组织
敞开液面 VOCs 无组织逸散	废水集输、储存、处理处置过程逸散	无组织
	冷却塔/循环水冷却系统泄漏	无组织
其他	采样过程泄漏	无组织
	设备、管线检维修过程泄漏	无组织
	生产装置非正常生产工况火炬排放	有组织

2.2.1 工艺过程有组织排放

（1）热（冷）供给设施燃烧烟气

化工企业为物料提供热源、冷源所燃烧燃料的排放，主要设备有加热炉、裂解炉等，属于有组织排放过程。

（2）生产过程工艺尾气

生产过程中通过排气筒排放的工艺尾气，其挥发性有机物的排放受生产工艺过程的操作形式（间歇、连续）、工艺条件、物料性质限制。

2.2.2 工艺过程无组织排放

（1）生产过程工艺废气

生产过程中未经排气筒排放的工艺废气。

（2）VOCs 物料储存过程无组织排放

VOCs 物料在储存过程中会发生逸散，特别是大宗物料储罐的逸散损失量很大。有机液体储罐是石化企业数量最多的设备，从原料储存、中间品储存、产品调和到产品储存，主要包括固定顶罐、浮顶罐（内浮顶罐、外浮顶罐）、可变空间储罐（气柜）、压力储罐四种。固定顶罐、内浮顶罐及外浮顶罐为常压储罐，进出料过程会有工作损失（大呼吸排放），温度、压力变化会造成小呼吸排放。

（3）VOCs 物料转移和输送过程无组织排放

对挥发性有机液体进行汽车、火车和轮船装车（船）时，空罐（仓）内的挥发性有机物蒸气被装入的液体置换而排入大气中。该蒸气包含了：

- 空罐（仓）中，因上一次载运的剩余有机液体所挥发的蒸气；
- 有机液体卸料时，由蒸气平衡系统传送到罐（仓）内的蒸气；
- 灌装时，储罐（船舱）内所产生的蒸气。

（4）设备和管线组件泄漏排放

在生产及输送 VOCs 相关产品时，大多使用密闭的输送管道运送至生产设备、储罐、装载设施或其他工艺过程。输送过程必须使用大量相关设备和组件，然而在长期使用及空气中酸性物质腐蚀情况下，VOCs 易从设备组件的轴封与配件缝隙处泄漏出来。

可能造成 VOCs 逸散的设备与管线组件包括泵、压缩机、阀门、法兰、释压阀、开口管线、取样连接装置、搅拌器、工艺排出口等。泵与压缩机为流体的动力输送设备，输送过程中消耗的热能会传导给流体而造成 VOCs 排放，此外动力输送时所造成的压力差与机械振动，会加速 VOCs 的挥发速率而导致 VOCs 逸散量增加。

（5）敞开液面 VOCs 无组织逸散

在工艺用水的冷却过程中（如冷却塔），由于热交换器接头存在小隙缝，造成挥发性有机物向冷却管外的冷却水中扩散，再挥发排至大气；其他排放源，如厂内废水沟渠、油水分离池、废水处理设施等，因具有较大的大气接触表面，亦会有较多的 VOCs 排放。

污水中有机性物质可能因其水中溶解性及挥发性，反复地穿梭于气体与液体之间。例如在使用洗涤塔污染防治设备时，许多水溶性 VOCs 可能溶于水中。这些洗涤水被送往污水处理厂后，如果以传统曝气方式处理污水，则原先溶入的 VOCs 再度蒸发至大气，造成 VOCs 排放及局部空气污染。污水处理初级设施，如集水池（调节池）、隔油池等

因废水尚未处理，VOCs 逸散浓度高。鼓风曝气池、气浮池这类对废水进行鼓风、溶气操作的废水处理设施，因大量通入空气，原先溶入的 VOCs 再度蒸发至大气，VOCs 逸散浓度虽不高，但总量很大。

（6）其他

1) 采样过程中泄漏排放；

2) 设备、管线检维修过程泄漏：设备、管线维修排放包括卸料、设备、管线吹扫气体放空；

3) 生产装置非正常生产工况排放：一般指火炬系统。这个过程可通过增加回收设施、加强管理达到减少排放的目的，这种情形虽然排放总量小，但排放时间集中，短时间内排放强度大。

3 关于修改内容的说明

3.1 修改的原则和思路

此次修改遵循以下原则和思路：

- 问题导向，落实精准治污、科学治污和依法治污要求；
- 衔接协调，使标准的技术内容与相关标准和生产实际相协调；
- 优化指标，基于系统理念，实现减污降碳协同增效；
- 措施细化，操作性强，简便易行，富有成效；
- 支撑管理，根据环境管理需求补充相关规定。

根据上述原则和思路，对于亟需修改内容进行修改，以支撑“十四五”大气污染防治攻坚战的相关工作。

3.2 修改说明

3.2.1 关于有组织排放控制的修改

（1）关于排放限值

1) 废水处理有机废气收集处理装置

GB 31571—2015 对于废水处理有机废气收集处理装置只规定了排放浓度限值，一方面为防止稀释排放，另一方面为控制排放总量，对于排放量大的源实施浓度和处理效率双控，与《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》（GB 39728—2020）、《挥

发性有机物无组织排放控制标准》（GB 37822—2019）等标准控制要求一致，增加去除效率要求。

鉴于目前绩效分级的 A 类企业，对污水处理厂的废水设施的废气按照高低浓度进行了分质处理，考虑低浓度废气一般采用生物法等进行处理，去除效率不高。因此，对于分质处理的高浓度废气以及未分质处理的有机废气增加去除效率要求，在表 4 和表 5 中增加相关内容。

2) 锅炉等处理有机废气

利用锅炉、工业炉窑、固废焚烧炉处理有机废气的，等同于满足去除效率要求，但应确保燃烧温度 760℃ 以上，并应作为燃料气或助燃空气引入火焰区。

(2) 关于含氧量

1) VOCs 含氧量

工艺废气采用燃烧（焚烧、氧化）处理存在两种情形。第一种情形是工艺废气中含氧量低，不足以提供废气燃烧时所需的氧气，需补充空气，同时为确保燃烧充分，补充的空气量应大于理论空气量。为确保燃烧充分以及燃烧效率，规定过量空气系数为 1.2（含氧量 3%）。第二种情形是工艺废气中含氧量高，如通过环境集气收集的，接近环境空气，满足废气燃烧时所需的氧气，不需另外补充空气。GB 31571—2015 的 5.1.5 条款仅规定了第一种情形，需要补充第二种情形的控制要求，因此，对应修改 5.1.5 条相关内容。

2) 乙烯烧焦工况基准含氧量

石油烃在裂解炉辐射段发生裂解反应的同时，辐射段炉管和急冷锅炉内管壁会沉积焦炭。焦炭不仅热阻大，同时也会造成流通面积减小导致管内流体的压降增大。当裂解炉运行一段时间后，由于结焦而造成辐射段炉管外壁温度或急冷锅炉出口温度达到极限或文丘里管前后压差达到极限时，必须清除焦炭才能正常生产运行。一般在运行一定时间（60—90 天）后需要停原料进行烧焦操作，以便去除炉管中的焦炭。在此过程中，需要降低燃料气用量，为保证燃烧效果，需要控制氧含量，烧焦时间一般为 1—3 天。烧焦工况包括点火升温、烧焦和烧焦完毕降温三个过程。

烧焦过程的热负荷减少，因此需要大幅度减少燃料气用量，主要通过减少火嘴数量来控制烧焦温度。在此期间虽然燃料气减少，但是因为火嘴的配风此时是处于氧量过剩

状态，挡板和风门开度已无法有效将氧含量控制在正常运行值，此时氧含量偏高，在 10%~13%之间。

目前部分企业通过实施技术改造，在燃烧器加装蒸汽喷枪，通过降低燃烧器火焰温度及周边氧含量来减少氮氧化物的生成。通过投用蒸汽喷枪、摸索极限生产操作条件等措施，氧含量控制在 12%左右，可实现正常烧焦，基本可实现污染物达标排放。但从实际运行情况看，长期投用蒸汽喷枪不但会对裂解炉炉墙造成损伤，降低炉墙使用寿命，增加装置安全运行风险，还会明显增加能源消耗，造成碳排放总量增加。

综上，调整乙烯裂解炉在烧焦工况时的基准含氧量为 12%。

(3) 关于排气筒高度

对于装置区污水池（提升池、隔油池等），其废气通常采用水封井加活性炭吸附罐进行处理。一般 1 套炼油类装置配置 1 个污水池或 2-3 套联合装置配置 1 个污水池，污水池多达几十个。考虑到场地空间等问题，污水池处理设施的排气筒高度允许低于 15 m，具体高度由环评确定。因此，对应修改 5.4.9 条相关内容。

3.2.2 关于无组织排放控制的修改

(1) 关于储罐运行控制

1) 国外标准控制情况

(a) 美国 40CFR63 Subpart WW《储罐（2 级）排放标准》对储罐运行控制规定：

——浮顶应随时保持浮于储存物料液面之上，储罐排空时除外；

——储存的液体量少不足以浮起浮顶时，应尽快连续加注液体至浮顶重新浮起；

——除自动泄气阀及边缘通气孔外，浮顶上的每个封盖均应保持密闭状态；

——自动泄气阀及边缘通气孔，除按设计要求排放过剩压力或真空外，应保持密闭状态。

(b) 加州 RULE 1178《进一步减少石油加工厂储罐挥发性有机化合物的排放》和 RULE 463《有机液体储存》标准中对储罐运行控制规定：

a) 固定罐：

——任意储罐计量或取样装置须安装气密盖板，并始终保持密封状态，且不能有明显缝隙，需要打开盖子进行计量或取样时例外；

——罐顶应保持气密状态且没有破洞、裂缝或任何开口；

——所有罐顶开口须正确安装并始终保持气密状态。

b) 浮顶罐:

——计量口和采样井应为带衬垫的盖板。除非需要打开进入计量口或井口, 否则盖板须始终保持关闭状态且不能有明显的缝隙;

——为可调节浮顶支柱架安装防渗衬垫或盖板;

——为边缘通气孔安装衬垫。当浮顶浮起时, 边缘通气孔须始终保持闭合状态, 且不能有明显缝隙。只有当浮顶浮起至浮顶支柱架或边缘通气孔的压力超过厂商建议的压力设定值时, 才能打开通气孔;

——真空通气孔应有衬垫。每次浮顶浮起时, 真空通气孔须始终保持闭合状态, 且不能有明显缝隙。只有当浮顶下降至槽底受浮顶支柱架支撑时, 才能打开排气孔;

——除真空通气孔、边缘通气孔和支柱架套管外, 其他所有顶部开口的盖板, 始终保持封闭状态, 且不能有明显缝隙, 需要打开盖板进入时例外。

2) 修改内容

我国的《陆上石油天然气开采工业大气污染物排放标准》(GB 39728—2020)、《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822—2019) 规定了储罐运行维护要求, 参照上述两项标准和国外标准, 增加运行要求和维护要求。

删除 5.2.5 条并修改 5.2.4 条, 即储罐的运行、维护与记录应符合下列要求: 储罐呼吸阀应定期进行检查和维护。操作压力低于呼吸阀设定的开启压力 75% 时, 呼吸阀的泄漏检测值应低于 2000 $\mu\text{mol/mol}$ 。储罐其他控制要求以及维护与记录要求按 GB 37822 挥发性有机液体储罐的相关规定执行。

(2) 关于废水液面逸散的控制

1) 关于废水集输、储存和处理设施控制

废水经曝气处理后, 废水中有机物浓度大大降低, 相应地逸散排放也极低, 为此参考《挥发性有机物无组织排放控制标准》(GB 37822—2019) 等标准, 相应修改 5.4.3 条内容。

2) 关于循环冷却水系统控制

(a) 国外控制情况

石化企业循环水用量大, 对于开式循环冷却水系统, 当工艺装置内的换热器因腐蚀

穿孔等原因发生泄漏时，含有机物的物料会经换热器渗漏到循环冷却水中，再经冷却塔的汽提作用和风吹逸散外排至大气环境，是重要 VOCs 无组织排放源。

美国 40CFR63 Subpart F 《有机合成化学制造行业有机有害空气污染物国家排放标准》规定化工生产过程单元中的工艺设备的换热系统，应满足以下条件。

——监测泄漏：控制项目为总 HAP、总 VOC、总有机碳、特征污染物。出口平均浓度大于入口平均浓度百万分之一以上，或入口平均值的 10% 以上，以较大者为准，则判定发生了泄漏。

——监测频次：前 6 个月的监测频率不低于每月，其后每季度进行一次。

(b) 修改内容

增加 5.4.10 条“循环冷却水系统”相关控制要求。

3.2.3 关于监测方法的修改

近几年，我部发布实施了多项固定源大气污染物监测分析方法标准，其中很多方法标准适用于 GB 31571—2015 规定的大气污染物监测。由于标准中未引用，不能采用新的监测方法标准，如《固定污染源废气 二氧化硫的测定 便携式紫外吸收法》（HJ 1131—2020）、《固定污染源废气 氮氧化物的测定 便携式紫外吸收法》（HJ 1132—2020）。上述两项监测方法，能快速检测，便于监督执法。为进一步增强 GB 31571—2015 的可实施性，本次修改增加 6.1.6 条相关内容。

3.2.4 关于达标判定的修改

GB 31571—2015 对有组织排放、企业厂界、措施性控制要求等，未规定达标判定。石化企业的密封点数十万个，监督执法不可能现场全部进行监测，需要明确 LDAR 的超标判定；同时，由于设备和管线组件的密封点不同类型泄漏可能性差异很大，因此按类型给出不同抽样比例。综上，增加 7.3 条大气污染物排放达标判定。