

《炼焦化学工业污染物排放标准》 (GB 16171-2012) 修改单 (征求意见稿) 编制说明

一、 修改背景

《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012)自发布实施以来对控制炼焦化学工业污染物的排放、保护环境并推动炼焦化学工业污染物处理技术进步发挥了重要的作用。2016年,国务院发布《国务院办公厅关于印发控制污染物排放许可制实施方案的通知》(国办发〔2016〕81号),原环保部发布《排污许可证管理暂行规定》(环水体〔2016〕186号),明确排污许可制为固定污染源环境管理的核心制度。为进一步推进污染物排放标准和排污许可制的实施,针对GB 16171-2012中有关洗煤、熄焦和高炉冲渣等水质监控位置,以及苯并(a)芘及多环芳烃的排放管理控制要求等问题进行调整修改,在切实削减污染物排放、防范环境风险的基础上,以更加符合行业企业水污染防治的实际情况,保证排放标准实施的科学性和可行性。

此外,2017年12月,原环境保护部、工业和信息化部、卫生计生委联合发布《优先控制化学品名录(第一批)》,名录中共包含22项化学品,“萘”(CAS: 91-20-3)为其中之一。在对优先控制化学品

提出的风险管控政策和措施中提出，一是纳入排污许可管理制度，要求排放名录中所列有毒有害水污染物的企业事业单位和其他生产经营者，应当对排污口和周边环境进行监测，采取有效措施防范环境风险。2018年，为贯彻落实《2018年全国环境保护工作会议任务分解落实方案》关于“推动落实优先控制化学品风险管控措施”的要求，生态环境部提出了具体的管控措施建议，其中包括：建议修订《炼焦化学工业污染物排放标准》，增设废水中萘排放标准，纳入有毒有害水污染物名录，实施排污许可管理。因此，有必要在标准中增设废水中萘的排放控制要求。

二、 行业发展情况及废水处理现状

据统计，截止2018年底，我国焦化企业数量约500家，焦炭总产能约6.5亿吨，实际产量约4.4亿吨。按焦炉类型分，传统焦化企业产能约5.6亿吨；热回收焦炉焦化企业产能约0.18亿吨；半焦（兰炭）企业产能约0.7亿吨。按企业类型分，独立焦化企业约400家，其数量和产能占比分别约为80%、75%。按熄焦方式分，目前钢铁联合企业内的焦化厂基本均采用干熄焦方式，而独立焦化企业之前基本均为湿熄焦，近5年山西、河北等地要求进行干熄焦改造，且根据《产业结构调整指导目录（2011年本）》2013年修正版，未同步配套建设干熄焦装置的炼焦项目属于限制类项目，因此新建焦化项目均要求配套干熄焦装置。

焦化工业废水包括酚氰废水、循环冷却水排水、生活污水等，其

中酚氰废水主要来源于蒸氨废水、煤气水封水、粗苯分离水等。从废水处理工艺上来看，大多数焦化企业将各类废水混合后采用厌氧+好氧的生化处理工艺，部分企业在生化处理后增加了高级氧化、吸附、超滤、反渗透等深度处理工艺。废水处理后的钢铁联合企业的焦化厂基本将其用于高炉冲渣，可以做到废水不外排；采用湿熄焦工艺的独立焦化企业经处理后的废水用于熄焦，也可做到废水不外排；但对于采用干熄焦工艺的独立焦化企业，会有部分废水外排。

三、 修改说明

1. 关于洗煤、熄焦和高炉冲渣等水质监控位置问题

根据焦化行业特点，焦化生产废水经处理后大多用于熄焦或高炉冲渣。因此，为避免污染物转移，《炼焦化学工业污染物排放》（GB 16171-2002）对用于熄焦或高炉冲渣的回用水质提出了要求，4.1.5节规定用于熄焦或高炉冲渣等的回用水水质中 pH、SS、COD_{Cr}、氨氮、挥发酚及氰化物指标应满足表 1 中间接排放限值要求。在标准的实际执行中，有地方及企业反映，一般情况下从熄焦塔淋出的熄焦废水通过熄焦池收集后反复用于熄焦，回用水池内水污染物浓度存在不同程度的积累造成超过 GB 16171-2002 中 4.1.5 节规定的要求。

为解决上述问题，经调查了解，我国目前炼焦企业酚氰废水处理站与熄焦循环水池大多分开建设运行，在实际运行中大多在酚氰废水处理站出口对废水水质进行监测，以考察生化及深度处理效果。而熄焦废水在熄焦循环水池内多次循环，水污染物会被浓缩，水质较差，

由于熄焦循环水池无法对废水进一步进行处理，因此难以满足 GB 16171-2012 中 4.1.5 的要求。

考虑到生产实际，同时为防范污染物在不同环境介质的转移，降低环境风险，本修改单将 6 项污染物的监控位置明确为“酚氰废水处理站废水排放口”，并增加多环芳烃（PAHs）、苯并（a）芘、萘 3 项指标；为避免人为恶意的直接将未经处理的废水排到熄焦循环水池内进行熄焦，本修改单要求在洗煤、熄焦和高炉冲渣的回用水池内监控“挥发酚” 1 项指标，其浓度应满足 GB 16171-2012 表 1 中相应的间接排放限值。

2. 苯并（a）芘及多环芳烃排放达标情况

就企业反映酚氰废水中苯并（a）芘指标达标困难的问题，标准编制组进行了实地调研，并组织有关企业进行了实测。开展实测的 4 家企业基本情况如下：

1) 企业 1 为钢铁联合企业，一期和二期炼焦炉均采用干熄焦工艺。酚氰废水经 A/O 工艺+高效混凝沉淀处理后，与其他杂排水、生活污水等混合再经生化处理后进行高炉冲渣等。

2) 企业 2 为钢铁联合企业，采用干熄焦工艺。其炼焦产生的酚氰废水经调节、除油、浮选等预处理后，进入 A²/O 内循环生物脱氮处理工艺，除去污水中所含大部分 COD、挥发酚、氰化物、氨氮等污染物，再经高效臭氧深度处理后出水，出水回用至高炉冲渣和堆场喷洒等。

3) 企业 3 为钢铁联合企业，采用干熄焦工艺。酚氰废水采用

A²/O+生物酶处理后，用于高炉冲渣。

4) 企业 4 为钢铁联合企业，采用干熄焦工艺。酚氰废水采用 AO-AO 分段工艺处理后，再进行两级电催化氧化+电絮凝+超滤+反渗透工艺，用于高炉冲渣。

企业 1 和企业 2 的实测位置为酚氰废水处理系统进水口和出水口，实测周期为 5 天，每天 3 个样，取日均值。企业 3 的实测位置为酚氰废水处理系统出水口，连续监测 3 天，每天 4 个样，取日均值。企业 4 的实测取样口为 AO-AO 分段工艺处理工艺出水口，连续监测 2 天，每天 4 个样，取日均值。监测分析方法均采用《水质 多环芳烃的测定 液液萃取和固相萃取高效液相色谱法》(HJ 478-2009)。实测结果如表 1 所示。

从上述企业 1 和企业 2 的废水排放情况来看，出水中苯并(a)芘指标均未检出，满足 GB 16171-2012 中的排放要求(排放限值 0.03μg/L)。企业 1 和企业 2 在废水生化处理系统后均采用了深度处理工艺，如臭氧氧化、高效混凝沉淀等，对污染物的去除效果较好。而企业 3 和企业 4 采用常规废水生化处理系统，出水中苯并(a)芘有超标现象，但多环芳烃(6 种总量)均能满足标准要求。需要注意的是，表 1 中企业 4 的数据是在生化处理后的采样监测数据，据企业自行在深度处理后进行采样监测，苯并(a)芘能达标排放。

表 1 部分炼焦企业废水中多环芳烃浓度情况

单位: $\mu\text{g/L}$

项目	企业 1 (一期)		企业 1 (二期)		企业 2		企业 3		企业 4	
	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水	进水	出水
1. 萘	ND	ND	ND	ND	0.85~7.06	ND	—	ND~0.017	11.25~15.13	ND
2. 蒽烯	ND	ND	ND	ND	0.29~53.8	ND~61.2	—	ND~0.005	ND	ND
3. 蒽	ND	ND	ND	ND	ND~1.89	ND	—	0.24~0.28	291.8~370	ND
4. 芴	ND	ND	ND	ND	ND~4.45	ND	—	ND	0.24~3.55	ND~0.043
5. 葱	ND	ND	ND~140	ND	ND~1.85	ND~4.38	—	ND~0.008	0.79~1.10	ND~0.007
6. 菲	47.1~62	ND	29.5~31.4	ND	ND~2.71	ND	—	0.09~0.28	0.17~0.97	ND~0.035
7. 芘	64.7~92.2	ND	65.1~67.4	ND	ND~4.30	ND	—	0.06~0.08	10.4~28.2	0.028~0.28
8. 蒾	ND~2.65	ND	ND	ND	1.76~22.8	ND	—	0.05~0.07	27.6~41.4	0.016~0.17
9. 荧葱*	24.1~28.6	ND	13.3~13.9	ND	ND~6.55	ND	—	0.112~0.117	18.4~35.9	0.073~0.16
10. 苯并 (a) 葱	29.9~40.7	ND	32.3~36.3	ND	0.14~6.37	ND	—	0.201	40.4~64.4	0.052~0.22
11. 苯并 (b) 荧葱*	10.4~12.7	ND	8.63~9.2	ND	1.19~3.77	ND	—	0.22~0.34	36.9~41.7	0.097~0.26
12. 苯并 (k) 荧葱*	ND	ND	ND	ND	2.11~30.8	ND	—	0.05~0.09	10.5~18.1	0.015~0.054
13. 苯并 (a) 芘 *	11.5~14.5	ND	11.1~11.4	ND	0.72~19.2	ND	—	0.103~0.172	24.5 ~40.9	0.03~0.16
14. 苯并 (g,h,i) 芘*	8.48~9.13	ND	8.42	ND	0.45~11.0	ND~12.5	—	0.22~0.49	17.1~27.9	ND~0.021
15. 茚并 (1,2,3-cd) 芘*	7.58~10.1	ND	ND	ND	1.39~18.2	ND	—	0.19~0.44	14.2~24.0	ND~0.0215
16. 二苯并 (a,h) 葱	9.67~10.9	ND	8.91~9.67	ND	0.29~9.81	ND~5.89	—	ND	ND	ND
6 种多环芳烃总量 (带*号)	62.06~75.03	ND	41.45~42.92	ND	5.86~89.52	ND~12.5	—	1.13~1.43	71.8~122.9	0.14~0.38
16 种多环芳烃总量	226~273	ND	176~307	ND	15.0~124	ND~61.6	—	2.03~2.12	513.3~605.7	0.33~1.33

除上述 4 家企业外，标准编制组还组织开展了 9 家企业焦化废水苯并（a）芘排放浓度的实际监测（监测结果见表 2）。9 家企业中除企业 4 含有洗煤工序，企业 9 含冶炼和铸造工序，其他 7 家企业均为独立焦化企业。从监测结果可见，苯并（a）芘的进水浓度在 0.1~15 $\mu\text{g/L}$ 范围内；经生化处理后，9 家企业废水中苯并（a）芘均不能达标；在采取适当深度处理后，部分企业苯并（a）芘能达标排放。

表 2 部分炼焦企业废水中苯并（a）芘浓度情况

企业序号	苯并（a）芘浓度（ $\mu\text{g/L}$ ）			废水处理工艺
	进水	生化处理后	深度处理后	
1.	0.556	2.39	0.124	厌氧+好氧+臭氧氧化
2.	15	0.172	0.022	厌氧+好氧+混凝沉淀+超滤+树脂吸附+纳滤+反渗透
3.	3.23	4.93	0.391	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤+树脂吸附
4.	2.27	6.59	0.286	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤+高分子吸附
5.	0.923	0.119	0.112	厌氧+好氧+生物滤池+臭氧+机械过滤+超滤+反渗透
6.	3.05	0.023	—	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤
7.	2.76	—	0.342	厌氧+好氧+混凝沉淀
8.	9.63	2.92	0.003	厌氧+好氧+活性炭吸附+机械过滤
9.	0.122	0.201	0.007	厌氧+好氧+混凝沉淀

此外，标准编制组还组织相关机构对另外 5 家企业的酚氰废水处理情况进行了调研及实测。5 家企业有 4 家为独立焦化企业，1 家钢铁联合企业，采用的废水处理工艺均为 A^2/O +混凝沉淀工艺，属于二级生化处理工艺。实测结果显示，经生化处理后，废水中苯并（a）芘的去除效率平均在 63.5%，苯并（a）芘的排放浓度在 0.01~0.1 $\mu\text{g/L}$ 范围内，达标不稳定。

有研究¹对7种多环芳烃类物质进行了生物降解性使用,包括蒽、菲、芴、荧蒽、苯并(a)蒽、芘和蒾。研究表明,7种物质的生物降解性能各异,取决于其结构性质及浓度。如三环芳烃蒽在经过对微生物的逐步驯化后可以有效降解,当其初始浓度为5mg/L和10mg/L时,经过4星期培养可分别去除92%和51%。芴的情况与蒽相似,经4星期培养后分别去除77%和45%。荧蒽、芘和蒾3种物质当其初始浓度为5mg/L时,能够有效的被生物所降解,当浓度为10mg/L时,其生物降解性降低。苯并(a)蒽不能在实验室条件下得到有效降解。一般认为,多环芳烃类物质在浓度较低时可以被生物降解,但浓度较高时,有的难以降解,微生物难以驯化。闫雨龙等人(2013)²对山西某焦化厂废水中多环芳烃的组成特征及处理效果进行了研究,结果显示生化处理对2环(萘、茚烯、茚、芴)、3环(菲、蒽、荧蒽)、4环(芘、苯并(a)蒽、屈、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽)、5环(苯并(a)芘、二苯并(a,h)蒽、茚并(1,2,3-cd)芘)、6环(苯并(g,h,i)花)PAHs的去除效率分别为:66.05%,95.80%,90.34%,74.25%,77.61%。焦化废水处理过程对中环数(3环和4环)的去除效果最好。可见,仅依靠生化处理对5环的苯并(a)芘的去除有限。

从上述调研及实测情况来看,仅采用生化处理工艺较难实现苯并(a)芘的稳定达标排放,采用生化处理+深度处理(高级氧化、高效

¹ 陆昌淼,马世豪,张忠祥. 污水综合排放标准详解[M]. 中国标准出版社,1991

² 闫雨龙,王美,张玉,何秋生. 某焦化厂废水中PAHs的组成特征及处理效果研究. 环境科学与技术. 2013,36(6): 159~16

混凝沉淀等工艺), 可以实现苯并(a)芘的达标排放, 但达标的稳定性还与具体的工艺参数及管理水平有关。

3. 苯并(a)芘及多环芳烃监控位置的问题

焦化废水成分复杂, 一般含有较高浓度的 COD、氨氮、挥发酚、氰化物、石油类、多环芳烃等, 尤其是多环芳烃中的苯并(a)芘由于其极强的致癌效应, 是焦化废水的重点监控因子之一。《炼焦化学工业污染物排放标准》(GB 16171-2012) 中要求苯并(a)芘、多环芳烃在“车间或生产设施废水排放口”监控, 意即酚氰废水需在与生活污水、循环冷却水等其他废水混合前进行处理, 源头削减, 降低环境风险。但在实际操作中, 由于焦化废水可生化性较差, 为提供碳源, 行业一直以来按酚氰废水和生活污水 1:1 混合的比例进行废水处理设计建设, 实际运行中生活污水等其他废水的混合比例大多在 10%~30%。因此, 在实际监控中, 除少部分大型钢铁联合企业不掺混生活污水单独处理酚氰废水外, 大部分炼焦企业, 特别是独立焦化企业均是混合后处理, 不存在上述“车间或生产设施废水排放口”, 与标准要求不尽一致。

以保护人体健康及生态环境、防范环境风险为首要原则, 综合考虑标准实施的可操作性, 提出标准修改方案:

对于将酚氰废水单独处理的企业, 其废水中多环芳烃、苯并(a)芘等仍在车间排放口(即“酚氰废水处理站废水排放口”)进行监控, 排放限值不变。若将酚氰废水与生活污水等其他废水混合处理的企

业，生活污水比例按 20%计，则将多环芳烃、苯并（a）芘的排放限值按比例分别加严至 0.04mg/L 和 0.02 μ g/L，监控位置仍为“酚氰废水处理站废水排放口”。

4. 增设废水中“萘”的控制要求

1) 萘的基本性质及国内外相关标准

萘是一种多环芳烃，无色，不溶于水，易挥发，易升华并有特殊气味的片状晶体。从炼焦的副产品煤焦油和石油蒸馏中大量生产，主要用于合成邻苯二甲酸酐等。2017 年 10 月 27 日，世界卫生组织国际癌症研究机构（IARC）公布的致癌物清单中，萘为 2B 类致癌物，即为可能致癌物。美国 EPA 将萘列入了 126 种水中优先控制污染物，欧盟根据“水框架指令”（2000/60/EC）也将萘列入了水中优先物质名单。

在水质相关标准中，美国 EPA 虽将萘列为水中优先控制污染物，但未提出萘的水质基准和水质标准。美国 EPA 水质基准“金皮书”（Gold book, 1986）中提出，淡水中萘对水生生物产生毒性效应的浓度为 2300 μ g/L 和 620 μ g/L，海水中产生毒性效应的浓度为 2350 μ g/L，但尚未有足够数据提出保护人体健康的水质基准。美国 EPA 发布的“联邦政府及各州饮用水标准和指南摘要”（Summary of state and federal drinking water standards and guidelines, 1990）中提出联邦政府对饮用水中萘的指导浓度为 300 μ g/L，堪萨斯州对饮用水中萘的指导浓度为 143 μ g/L。欧盟“优先物质地表水水质指令”

(2008/105/EC) 中提出了萘的水质标准, 即内陆地表水体 (河流、湖泊及相关的人造水体或改动较大的水体) 年均限值为 2.4 $\mu\text{g/L}$, 其他地表水体年均限值为 1.2 $\mu\text{g/L}$ 。意大利在欧盟 “水框架指令” (2000/60/EC) 的原则指导下, 于 2003 年发布了意大利地表水水质标准, 提出到 2008 年水体中萘的浓度限值为 0.1 $\mu\text{g/L}$, 到 2015 年水体中浓度限值为 0.01 $\mu\text{g/L}$ 。

在水污染物排放标准中, 美国 “有机化合物、塑料及合成纤维行业水污染物排放限值指南” 中提出该行业废水中萘的直接排放日均最大限值为 47 $\mu\text{g/L}$, 月均限值为 19 $\mu\text{g/L}$ 。

2) 焦化废水中萘的排放情况

标准编制组为了解目前焦化企业废水中萘的排放情况, 组织开展了 13 家焦化企业废水中萘的实际监测, 监测结果如下:

表 3 部分炼焦企业废水中萘的浓度情况

企业序号	废水中萘的浓度 ($\mu\text{g/L}$)			废水处理工艺
	进水	生化处理后	深度处理后	
1.	31.7	0.768	0.762	厌氧+好氧+臭氧氧化
2.	1320	1.32	2.69	厌氧+好氧+混凝沉淀+超滤+树脂吸附+纳滤+反渗透
3.	97.6	0.665	0.366	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤+树脂吸附
4.	29.9	4.05	17.8	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤+高分子吸附
5.	29.7	2.64	1.23	厌氧+好氧+生物滤池+臭氧+机械过滤+超滤+反渗透
6.	124	1.29	—	厌氧+好氧+混凝沉淀+机械过滤
7.	15.7	—	0.233	厌氧+好氧+混凝沉淀
8.	14.1	1.02	0.507	厌氧+好氧+活性炭吸附+机械过滤
9.	26.7	2.29	1.03	厌氧+好氧+混凝沉淀
10.	—	—	0.017	厌氧+好氧+生物酶

11.	13.8	—	ND	厌氧+好氧+混凝沉淀+催化氧化+超滤+反渗透
12.	0.85	—	ND	厌氧+好氧+混凝沉淀+臭氧氧化
13.	—	—	0.042	(半焦生产企业)水解酸化+好氧+混凝沉淀+DM膜工艺

从上述焦化企业废水中萘的实际监测情况来看，废水处理前萘的浓度大多处于 15~100 $\mu\text{g/L}$ 的范围，进行厌氧+好氧的生化处理后，萘的浓度大多处于 1~5 $\mu\text{g/L}$ 的范围。深度处理对萘的去除效果不一，采用臭氧氧化、混凝沉淀、活性炭吸附等工艺能进一步降低废水中萘的浓度，但树脂吸附工艺出现浓度不降反增的情况，可能与树脂材料的选择性及解吸效率有关。

3) 萘的排放控制要求

根据上述对焦化废水中萘的实测分析，以及国内外相关标准，本次修改提出焦化废水萘的排放浓度限值为 5 $\mu\text{g/L}$ （若在车间口监测，排放限值定为 6 $\mu\text{g/L}$ ），监测位置与“多环芳烃”指标一致。该浓度限值为相关水质标准的 2~50 倍，远低于美国上世纪 90 年代提出的饮用水指导限值，同时也严格于美国有机化工水污染物排放标准中提出的萘的排放控制限值。