

附件 3

《石油化学工业水污染物排放标准  
(二次征求意见稿)》编制说明

《石油化学工业水污染物排放标准》编制组

2026 年 5 月

# 目 录

<b>1 项目背景</b> .....	<b>1</b>
1.1 任务来源 .....	1
1.2 工作过程 .....	1
<b>2 行业概况与废水产排污分析</b> .....	<b>2</b>
2.1 石化行业概况 .....	2
2.2 石化主要生产单元和工艺 .....	3
<b>3 标准修订的必要性</b> .....	<b>4</b>
3.1 国家及生态环境主管部门的相关要求 .....	4
3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的生态环境要求 .....	5
3.3 现行生态环境标准存在的主要问题 .....	6
<b>4 行业产排污情况及污染控制技术分析</b> .....	<b>8</b>
4.1 我国石化废水污染物排放情况 .....	8
4.2 石化废水污染防治技术 .....	15
<b>5 标准主要技术内容</b> .....	<b>16</b>
5.1 主要修订要点 .....	16
5.2 适用范围 .....	17
5.3 术语和定义补充 .....	17
5.4 污染物控制项目 .....	18
5.5 排放限值 .....	21
5.6 间接排放管控要求 .....	30
5.7 特别排放限值 .....	32
5.8 基准排水量 .....	33
5.9 分析测试方法标准 .....	33
5.10 与相关环境管理要求的衔接 .....	37
<b>6 国内外标准对比</b> .....	<b>37</b>
6.1 间接排放管控方式 .....	37
6.2 新增指标的管控限值 .....	38
6.3 小结 .....	40
<b>7 典型案例研究</b> .....	<b>41</b>
7.1 某石化工业园区及其污水治理概况 .....	41
7.2 按照本标准计算得到的园区污水处理厂排放限值 .....	41
7.3 成本效益分析 .....	41
<b>8 标准实施建议</b> .....	<b>41</b>
<b>9 标准第一次征求意见稿技术审查和公开征求意见情况</b> .....	<b>41</b>
9.1 标准第一次征求意见稿技术审查情况 .....	41
9.2 标准公开征求意见情况 .....	42
9.3 主要反馈意见内容及处理情况 .....	42
<b>10 标准送审稿第一次技术审查情况</b> .....	<b>42</b>
<b>11 标准第二次征求意见稿技术审查情况</b> .....	<b>42</b>

# 1 项目背景

## 1.1 任务来源

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）发布后，在石油化学工业污染物排放管控方面发挥了重要作用。在污染物控制项目方面，GB 31571 污染物控制项目的显著增加，有力提升了行业在环境风险方面的防范能力；同时，特征有机污染物一事一议，可支撑排污许可实施；管控限值方面，较《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）明显收严，促进了污染减排和水环境质量改善，有力提升行业污染防治技术和产业规模化水平。间接排放管控要求方面，区分排放去向规定间接排放管控要求，引导企业入园。标准的发布对完善水污染物排放标准体系，创新排放标准规定模式方面发挥重要作用。

然而，标准发布后至目前，部分企业在执行标准时存在以下问题：一方面是专业化园区间接排放管控要求难执行，特别是部分特征有机污染物在企业排口要求达到直排限值，存在重复治理、成本增加、土地缺乏、管理不便等问题；另一方面标准中对于石油化学工业的定义仍难以界定、基准排水量缺失及厂内居住区生活污水排放管控要求不明确；第三方面，生态环境和行业发展有更新要求，例如《国务院新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15号）、《重点管控新污染物清单（2023年版）》等陆续发布，对新污染物治理提出更高要求；行业绿色低碳高质量发展相关管理与规划文件要求行业集聚化、绿色化、低碳化发展。

在此背景下，为进一步完善水污染物排放标准体系，原环保部下发了《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）修订任务，项目编号为 LSTD-2017-7，由中国环境科学研究院牵头承担，协作单位包括：中国化工环保协会、浙江省生态环境监测中心、四川省生态环境科学研究院、生态环境部黄河流域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心。

## 1.2 工作过程

2017年3月—6月，原环保部水环境管理司组织标准所和有关专家就GB 31571规定的水污染物类别、直接与间接排放限值规定及依据、执行遇到问题及原因等进行研究分析，提出初步编制思路。

2017年7月至2018年10月，原环保部水环境管理司多次组织编制组和专家研讨标准适用范围、间接排放限值规定、执行协商限值条件、各方管理责任以及与排污许可衔接等问题，形成标准修改单征求意见稿。

2018年11月，标准修改单通过征求意见稿技术审查。编制组根据专家意见进一步修改完善后，形成公开征求意见稿和编制说明。

2019年1月，生态环境部发布《关于征求国家环境保护标准〈石油化学工业污染物排放标准〉（GB 31571—2015）修改单（征求意见稿）意见的函》（环办标征函〔2019〕1号），就标准修改单内容公开征求意见。

2019年3月—8月，编制组收集汇总征得意见，并进行讨论处理。根据意见对标准文本进行修改，形成送审稿及编制说明，于2019年8月通过送审稿技术审查。

2024年，修改单制订工作被列入《加快推动排放标准制修订工作方案（2024—2027年）》，要求2026年发布。考虑本次需修改内容较多，为优化完善标准体系，将修改单任

务调整为标准修订，替代原标准中水部分。

2025年1月至2026年2月，编制组结合最新环境管理要求，对石化行业及废水排放特征再次进行深入调研和研究，形成标准二次征求意见稿，并于2026年2月通过征求意见稿技术审查。

2026年3月至5月，编制组根据专家意见修改完善后，形成公开征求意见稿。

## 2 行业概况与废水产排污分析

### 2.1 石化行业概况

#### (1) 发展现状

近几十年来我国石油化学产业发展迅速，目前已成为产业规模位居世界前列的石化大国。“十三五”以来，中国石化化工行业转型升级成效显著，经济运行质量和效益稳步提升，石化化工大国地位进一步巩固。2024年，石化行业实现营业收入16.28万亿元，连续3年稳定在16万亿元左右，由上年的下降1.1%转为增长2.1%，占全国规模工业营业收入的比重稳定在12%左右。石化行业克服了下游市场需求不足、产品价格低位徘徊、企业效益明显下滑等不利因素影响，运行保持基本稳定并取得新的突破。截至2024年底，石化行业规模以上企业超3.2万家，比上年增加1676家。生产消费稳定增长。2024年我国油气当量总产量同比增长4.0%，主要化学品总产量增长7.2%；油气表观消费总量同比增长1.8%，主要化学品消费总量增长6.1%。2025年，伴随国际石化产能的调整和国内“两新”“两重”政策加力扩围、行业结构优化和稳增长方案实施等，我国石化产业回升向好，效益有望明显改善。“十四五”时期，以建设化工强国支撑制造强国为目标，中国炼油和乙烯产能超过美国，完成了大宗化学品最后两个领域的终极超越。中国成为世界规模最大、产业链最齐全、原材料最丰富、市场最大的化工大国。

化工园区是石化化工产业集聚的核心区域，也是石化化工行业低碳转型的关键单元。化工园区取得显著进展，大型炼化一体化项目进一步向沿海石化基地集中，环渤海湾、杭州湾、海西、泛大湾区四大区域炼油能力占全国比重达36%，乙烯产能占比达55%。化工园区承载能力持续提升，化工园区标准化体系基本建成。化工园区认定及园区数量持续增长。根据中国石油和化学工业联合会化工园区工作委员会所做的全国性调研统计，截至2025年8月底，全国29个省（区、市）及新疆生产建设兵团正式公布的已认定化工园区数量为729家。其中，石油和化学工业产值超过千亿的超大型园区22家，产值在500亿-1000亿的大型园区38家，产值在100亿-500亿的中型园区182家，产值小于100亿小型园区487家。目前，中国石化行业规模以上企业32000家，园区内企业收容量在70%左右。

#### (2) 排污许可证发放情况

根据全国排污许可证管理信息平台统计，截至2026年1月，全国石化行业共计核发排污许可证4047张，其中重点管理单位4045家；从行业分类看，有机化学原料制造企业3726家、合成橡胶制造企业136家、合成纤维单（聚合）体制造企业185家，具体见表2-1。

表 2-1 石化企业排污许可证核发情况

行业类别	行业代码	目前许可证核发总数（家）	重点管理（家）
有机化学原料制造	C2614	3726	3724
合成橡胶制造	C2652	136	136

行业类别	行业代码	目前许可证核发总数（家）	重点管理（家）
合成纤维单（聚合）体制造	C2653	185	185
合计	/	4047	4045

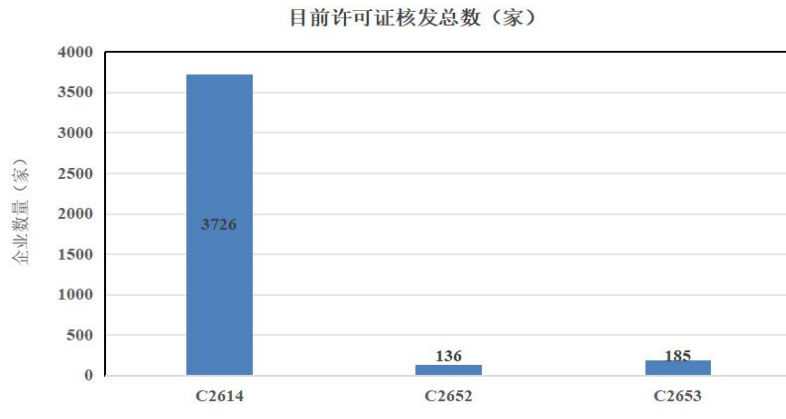


图 2-1 石化企业排污许可证核发情况

## 2.2 石化主要生产单元和工艺

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中石油化学工业指以石油馏分、天然气等为原料，生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业。

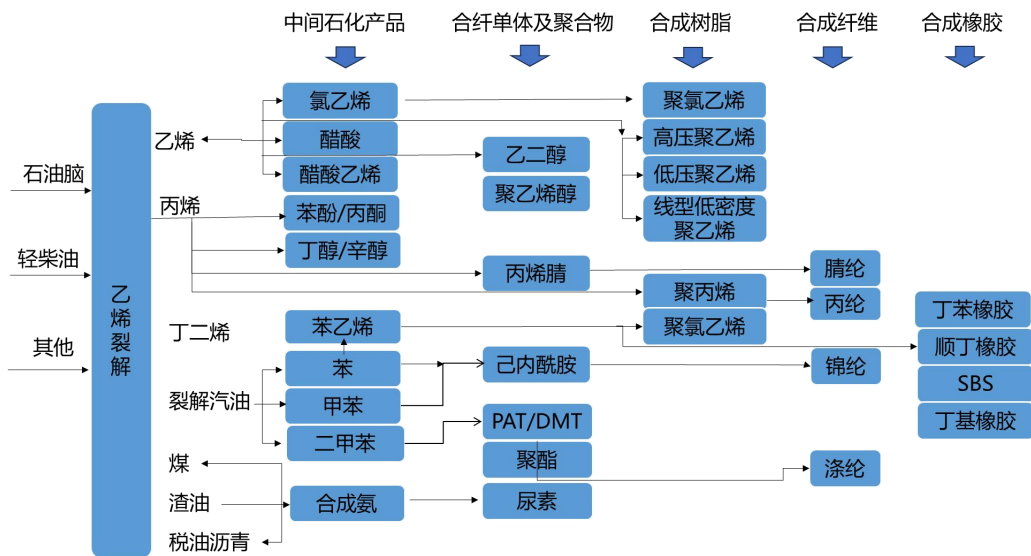


图 2-2 石油化工生产工艺流程简图

石油化工生产可分为有机化学原料生产单元、合成树脂生产单元、合成纤维生产单元、合成橡胶生产单元和公用单元等。合成树脂、合成纤维、合成橡胶都是将单体通过聚合反应结合成大分子而生产的，工业上常用的聚合方法有本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法和溶液聚合法四种，不同的是合成纤维还要经过纺丝和后加工，才能成为合格的纺织纤维。

需要说明的是，国家针对石油化学工业发布有专项排放标准的（如合成树脂工业污染物排放标准），应按适用对象执行专项排放标准的规定，不再执行 GB 31571。因此，目前不考虑合成树脂单元。

### ①有机化学原料生产单元

包括脂肪族有机化学品装置、芳香族有机化合物装置、卤化有机化学品装置、胺及氨基有机化学品装置，以及其它有机化学品装置等。具体有机化学品名录参照《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）附录 A 及行业统计资料。

#### ②合成纤维生产单元

根据《国民经济行业分类》（GB/T 4754—2017），合成纤维生产线可分为锦纶纤维生产装置（聚酰胺纤维）、涤纶纤维生产装置（聚酯纤维）、腈纶纤维生产装置（聚丙烯腈纤维）、维纶纤维生产装置（聚乙烯醇纤维）、丙纶纤维生产装置（聚丙烯纤维）、氨纶纤维生产装置（聚氨酯纤维）和其他合成纤维生产装置。

#### ③合成橡胶生产单元

合成橡胶生产单元包括顺丁橡胶装置、丁基橡胶装置、丁苯橡胶装置、异戊橡胶装置、异丙橡胶装置、氯丁橡胶装置等。

#### ④公用单元

公用单元包括储运系统、供排水系统、动力系统、火炬系统和其他公用单元。储运系统包括罐区（原油罐区、中间品罐区、产品罐区等）、装卸（汽车装卸站、铁路装卸站、装卸码头等）和其他储运单元；供排水系统包括新鲜水净化场、软化水处理站、循环水场、废水集输系统和污水处理厂；动力系统包括锅炉；火炬系统包括火炬气回收系统和火炬排放系统；其他公用单元指除储运系统、供排水系统、动力系统、火炬系统外的其他涉及排污的公用设施。

### 3 标准修订的必要性

#### 3.1 国家及生态环境主管部门的相关要求

**相关政策文件的颁布为标准修改单的制订提供方向性引导。**《中共中央 国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》提出坚持精准科学、依法治污。遵循客观规律，抓住主要矛盾和矛盾的主要方面，因地制宜、科学施策，落实最严格制度，加强全过程监管，提高污染治理的针对性、科学性、有效性。《推动大规模设备更新和消费品以旧换新行动方案》（国发〔2024〕7号）、《以标准升级促进经济高质量发展工作方案》《以标准提升牵引设备更新和消费品以旧换新行动方案》（国市监标技发〔2024〕34号）均明确坚持标准引领、有序提升，对标国际先进水平，结合产业发展实际，加快制定修订节能降碳、环保、安全、循环利用等领域标准。统筹考虑企业承受能力和消费者接受程度，有序推动标准落地实施。推动工业企业节能降碳减污，统筹扩大内需和深化供给侧结构性改革，坚持标准引领、有序提升，加快制修订节能降碳、环保、安全等领域标准，强化标准实施应用，最大程度释放标准化效能。持续完善污染物排放标准。

**强化工业废水排入城镇污水处理厂及排水系统规范监管的重要体现。**《城镇污水处理提质增效三年行动方案（2019—2021年）》要求规范工业企业排水管理。经济技术开发区、高新技术产业开发区、出口加工区等工业集聚区应当按规定建设污水集中处理设施。地方各级人民政府或工业园区管理机构要组织对进入市政污水收集设施的工业企业进行排查，地方各级人民政府应当组织有关部门和单位开展评估，经评估认定污染物不能被城镇污水处理厂有效处理或可能影响城镇污水处理厂出水稳定达标的，要限期退出；经评估可继续接入污水

管网的，工业企业应当依法取得排污许可。《关于进一步规范城镇（园区）污水处理环境管理的通知》（环办水体〔2020〕71号）明确，推动各地按照《城镇污水处理提质增效三年行动方案（2019—2021年）》的要求，将经评估认定为污染物不能被污水处理厂有效处理，或可能影响污水处理厂出水稳定达标的纳管企业的污水依法限期退出污水管网。新建冶金、电镀、有色金属、化工、印染、制革、原料药制造等企业，原则上布局在符合产业定位的园区，其排放的污水由园区污水处理厂集中处理。《住房城乡建设部 生态环境部关于印发城市黑臭水体治理攻坚战实施方案的通知》（建城〔2018〕104号）中明确，新建冶金、电镀、化工、印染、原料药制造等工业企业（有工业废水处理资质且出水达到国家标准的原料药制造企业除外）排放的含重金属或难以生化降解废水以及有关工业企业排放的高盐废水，不得接入城市生活污水处理设施。组织评估现有接入城市生活污水处理设施的工业废水对设施出水的影响，导致出水不能稳定达标的要限期退出。《关于推进建制镇生活污水垃圾处理设施建设和管理的实施方案》提出，强化全过程管控。严禁工业企业排放的含重金属或难以生化降解废水、有生物毒性废水、高盐废水等排入市政污水收集处理设施。

**废水处理减污降碳协同推动高质量发展的必然要求。**党的二十大报告（2022年10月16日）提出，要推动绿色发展，促进人与自然和谐共生。坚持山水林田湖草沙一体化保护和系统治理，统筹产业结构调整、污染治理、生态保护、应对气候变化，协同推进降碳、减污、扩绿、增长，推进生态优先、节约集约、绿色低碳发展。《关于推进污水资源化利用的指导意见》（发改环资〔2021〕13号）提出污水资源化利用包括从污水中提取其他资源和能源，对优化供水结构、增加水资源供给、缓解供需矛盾和减少水污染、保障水生态安全具有重要意义。

**新污染物治理相关要求。**新污染物危害生态环境和人体健康，是全球环境问题之一。2022年，国务院办公厅发布《新污染物治理行动方案》（国办发〔2022〕15号），以精准治污、科学治污、依法治污为工作方针，遵循全生命周期环境风险管理理念，统筹推进新污染物环境风险管理，实施调查评估、分类治理、全过程环境风险管控，加强制度和科技支撑保障，健全新污染物治理体系。目前国内外对于国家公约管控的持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素及微塑料等普遍关注，国内陆续发布了《重点管控新污染物清单（2023年版）》、两批有毒有害水污染物名录以及第三批优先控制化学品名录，持续加强新污染物治理相关要求。石油化学工业生产过程中，涉及的污染物种类繁多，且多为有毒有害污染物，因此，按照国家层面最新管控要求，有待按照国家相关要求在行业污染物排放方面加以落实。

### 3.2 国家相关产业政策及行业发展规划中的生态环境要求

#### （1）《关于“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见》

2022年4月，工业和信息化部联合六部门发布了《“十四五”推动石化化工行业高质量发展的指导意见》（工信部联原〔2022〕34号），提出要坚持绿色安全，树牢底线思维，强化社会责任关怀，提升本质安全水平，推进绿色循环低碳发展，加强行业治理体系和治理能力建设。加大含盐、高氨氮等废水治理力度；加强有毒有害化学物质绿色替代品研发应用，防控新污染物环境风险；引导化工项目进区入园，促进高水平集聚发展；完善重点产品能耗限额、有毒有害化学物质含量限值和污染物排放限额。

#### （2）《关于严格能效约束推动重点领域节能降碳的若干意见》

2021年，国家发展改革委等部门发布《关于严格能效约束推动重点领域节能降碳的若干意见》（发改产业〔2021〕1464号），提出要科学处理发展和减排的关系，突出标准引领作用，深挖节能降碳技术改造潜力，加快重点领域节能降碳步伐，带动全行业绿色低碳转型，确保如期实现碳达峰目标。文件明确将石化行业作为碳排放重点管控八大行业之一，在推动产业发展、修订完善产业政策标准、强化产业政策标准协同等方面提出明确任务。提出要推进开展化工园区认定，引导石化化工生产企业向化工园区转移，提高产业集中集聚集约发展水平，形成规模效应，突出能源环境等基础设施共建共享，降低单位产品能耗和碳排放。鼓励不同行业融合发展，提高资源转化效率，实现协同节能降碳。按照加强高耗能项目源头防控的政策要求，通过环保核查、节能监察等手段，加大管控查处力度。加强炼油等行业项目准入条件与能效基准水平、标杆水平衔接和匹配。

### （3）《化工园区建设标准和认定管理办法（试行）》

2021年，工信部联合自然资源部等五部委发布《化工园区建设标准和认定管理办法（试行）》（工信部联原〔2021〕220号），明确化工园区应具备安全生产、环境保护、应急救援等方面有效管理能力；化工园区应按照分类收集、分质处理的要求，配备专业化生产废水集中处理设施（独立建设或依托骨干企业）及专管或明管输送的配套管网，园区内废水做到应纳尽纳、集中处理和达标排放；含有码头的，应按照有关规定配备船舶水污染物接收转运处置设施；设置了入河（海）排污口的，排污口设置应符合相关规定。

## 3.3 现行生态环境标准存在的主要问题

《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）表1给出了共27项污染物及排放限值。1~8项污染物仅给出了直接排放限值，间接排放进入城镇污水处理系统时需执行直接排放限值，进入园区污水集中处理设施时可由企业或下游污水集中处理设施协商确定间接排放限值，监控位置为企业废水总排放口；9~17项污染物区分了直接排放限值和间接排放限值，间接排放限值分别为直接排放限值的1~5倍，监控位置为企业废水总排放口；18~26项污染物间接排放限值与直接排放限值相同，排放监控位置在车间或生产设施排放口；第27项为废水有机特征污染物，由企业根据使用的原料，生产工艺过程，生产的产品、副产品等从表3中所列的60项有机特征污染物中选择需要纳入管控污染物。表2水污染物特别排放限值针对生态环境脆弱，易发生严重水环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区给出更加严格的限值。

在标准发布的10余年里，GB 31571在石油化学工业污染物排放管控方面发挥了重要作用，但同时随着社会发展，也出现了一些不适用的问题，具体包括以下几个方面：

一是适用范围不全面。目前石油化学工业企业退城入园趋势逐渐发展，企业收纳率约70%；间接排放的企业占行业比例约94%，且约53%排入工业污水集中处理设施。有必要将专门处理石油化学工业污水集中处理设施的水污染物纳入排放管控要求。

二是污染物管控项目仍存在不足。石化废水组分复杂、污染物种类多且关联性强，按特征污染物可划分为含油废水、含硫废水、含盐废水、含氨氮废水、酸碱废水、高浓度有机废水及生活污水等类别。目前，除现行管控指标外，全盐量、全氟辛酸（PFOA）等指标因具有难降解、易累积、常规处理工艺去除效率低等特点，仍存在管控手段不足、治理成效不稳定的问题。鉴于石化废水污染物种类繁多，难以对单一指标进行全覆盖管控，亟需增设综合

性表征指标，以此全面反映废水的整体污染状态与环境风险水平，弥补单一指标管控的局限性，切实降低对受纳水体的生态危害。

三是协商间排规定不完善，不利于专业化系统治理和减污降碳协同。GB 31571 针对石油化工行业废水水质特征，共规定了 86 种水污染物的直接和间接排放控制要求。其间排限值分为以下几类：

(1) 9 种污染物要求在车间或生产设施排放口监控（第一类污染物），间排限值与直排限值相同。

(2) 17 种污染物要求在企业废水总排放口监控，区分两种排放去向规定间排限值。排入城镇污水处理厂或经由城镇污水管线排放时，17 种污染物的间排限值与直排限值相同；排入园区污水处理厂时，其中 8 种污染物（pH 值、悬浮物、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮、总磷、总有机碳）未规定间排限值，可以协商确定；6 种污染物（硫化物、挥发酚、总钒、总铜、总锌、总氰化物）的间排限值与直排限值相同；3 种污染物（石油类、氟化物、可吸附有机卤化物）的间排限值分别按直排限值的 2~5 倍给出。

(3) 60 种有机特征污染物要求在企业废水总排放口监控，间排限值与直排限值相同。目前工业园区污水集中处理模式逐步发生转变。以往，工业园区污水处理厂通常采用与城镇污水处理厂相似的处理工艺。因此，水污染物间接排放限值相对设置比较保守，除一般污染物外，一类污染物和有机特征污染物等污染物的间接排放限值均与直接排放限值相同。现阶段，石化废水处理一般分为三部分：预处理部分、生化处理部分、深度处理部分。预处理部分包含沉淀、除油、混凝、中和等工艺。生化处理部分包括 A/O 生化池、沉淀池、催化氧化 BAF、砂滤池、监控池等；深度处理工艺包含超滤、渗透和反渗透等工艺，石化园区污水处理能力也不断提升。随着工业园区的发展，越来越多的工业企业向园区集中，分类收集、分质处理的专业化处理正在成为工业污水、特别是特殊化工废水处理的模式。因此，对于专业化污水集中处理的园区，由于园区污水处理厂废水收集方式和污染物处理能力与城镇污水处理厂有很大差异，实施间接排放时往往遇到设计与管控要求的矛盾。

一方面，废水排入城镇污水集中处理设施的管控要求应进一步加强。部分石油化学工业废水排向工艺与园区废水类型不匹配的城镇污水集中处理设施。由于处置工艺简单，且生化系统极易受上游企业来水冲击，易造成废水处理效率不高，包括挥发性有机物、多环芳烃、农药类等持久性污染物以及重金属、抗生素等有毒有害物质普遍不能得到有效处理，造成较大的环境风险。其次，部分新建园区具备污水分类收集、分质处理能力，专业化分类分质处理日益成熟，与《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中间接排放管控要求的矛盾日益突出。具体表现在：（1）为满足《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中间接排放管控要求，园区企业需建设污水预处理设施，与园区污水集中处理设施存在重复建设，导致土地成本、建设成本及运营成本增加。（2）石化废水中含有部分可生化性较好的污染物，由于企业强化预处理，消耗了易降解污染物，导致园区污水处理厂碳源不足，后续生化处理反而往往需要补加碳源，使得污水处理成本增加。（3）难以发挥污水集中处理规模效益，增加了处理成本和碳排放。研究表明负荷率在 90%-110%之间的污水处理厂，其吨水的运行成本和能耗相对较低；分析中国 30 年间（1984-2013）的 1184 个城市污水处理厂，发现在一定规模范围内，随着污水处理厂规模的扩大，单位能耗呈下降趋势；

此外，在上海等特大城市中，规模更大的集中式污水处理厂可以显著降低单位碳排放。排向城镇污水集中处理设施的管控要求需进一步严格。

四是缺乏基准排水量规定，不利于精准治污和排放量管控。GB 31571 未明确基准排水量的管控要求，仅规定按照生产设施环保验收确定的基准排水量，不利于控制稀释排放和排污许可制度的实施，且存在管控水平不一、鞭打快牛的情形，有失公平。

五是与新形势下水环境治理要求有待进一步衔接。近年来，中共中央 国务院发布了《关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及《关于加强生态环境分区管控的意见》，总体要求水环境治理要推动精准治污、科学治污；在党的二十大报告、新污染物治理行动方案、美丽河湖保护与建设行动方案等系列文件中对水生态环境风险防控提出要求，发布以标准升级助力经济高质量发展以及“两新”（大规模设备更新和消费品以旧换新）的系列文件，推动经济社会绿色低碳高质量发展。

## 4 行业产排污情况及污染控制技术分析

### 4.1 我国石化废水污染物排放情况

#### 4.1.1 石化工业废水特征

石油化学工业生产过程复杂，按工艺过程有原料、中间品、产品的储存；反应过程，包括裂解、聚合、氧化、水解、醇解、酯化等；产品精制过程，包括精馏、萃取、重力或离心分离等。石化废水是在原油炼制、加工、油品水洗及化工合成等石油化工生产过程中产生的各种废水。按照生产途径可将石化废水分为初期雨水、循环水排污水、生产装置污水、化学污水、生活污水和其他污水等；按照特征污染物可将石化废水分为含油废水、含硫废水、含盐废水、含氮废水、酸碱废水、含高浓度有机物废水及生活污水等。石油化工工艺过程种类复杂、变化大，使用原料多，因此石化废水来源复杂，除普遍含有石油类、挥发酚和氰化物等之外，还含有苯系物、多环芳烃、有机酸、多氯联苯、胺类、醛类和醚类等特征性污染物，且部分含有难生物降解性有机物，若直接排入水体，将对环境造成短时间内难以恢复的破坏。例如，乙烯装置废水中主要污染物有  $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、石油类、氨氮、硫化物和挥发酚，丙烯腈和腈纶装置废水会含有一定量氰化物，而丁基橡胶装置废水中的亚硫酸盐和硫酸盐含量较高，常规的物理和生化法难以使出水水质达标。因此，石化废水中水污染物种类和浓度与原料、工艺过程和产品等直接相关，往往相差很大。一般石油化工废水的污染来源及污染物见表 4-1。

石化废水有着“一杂两高一难”的特点，即组成复杂、高浓度、高生物毒性、难降解。

(1) 废水组成复杂。由于石油化工产品繁多，反应过程单元操作复杂，废水成分复杂，含有油、硫、酚、氰化物、多环芳烃化合物、芳香胺类化合物、杂环化合物、重金属等等。张晓辉对某石化园区废水进行分析，发现排水管网某节点采集的水样中含有包括醛醇类在内的 30 种特征污染物。石油化学工业被认为是含盐废水的主要生产者，高盐会降低生物活性，影响废水处理生化单元处理效能。

(2) 废水产生量和污染物排放量大。石化废水的化学需氧量 ( $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ) 通常超过  $1000\text{mg/L}$ ，有些甚至可以达到几十万  $\text{mg/L}$ 。废水的含盐量 (TDS) 通常超过  $1000\text{mg/L}$ ，约在  $5000\sim 15000\text{mg/L}$ 。在排水量方面，据有关研究，2015 年，石油化学工业废水排放量约 40.4

亿吨，占全国工业废水排放总量的 10%。近些年因企业工艺提升、环保意识加强、政策收严等原因，我国石化排放废水量近年呈下降趋势，达到了 3 亿吨/年。根据第二次全国污染源普查公报，2017 年石油、煤炭及其他燃料加工业的石油类、挥发酚、氰化物排放量居行业前三。

(3) 废水毒性强。石化工业废水中大多数污染物具有毒性，如苯酚、醛类、吡啶、重金属等污染物，排入水体会给水生态环境、人体健康带来风险。有研究表明，废水中含有的多环芳烃类化合物具有毒性、致癌性、致畸性，因此需要严格控制其在废水中的浓度，如不经处理或不达标排放，会对水生态环境与人体健康带来威胁。石化废水经过逐级处理，到达污水处理厂生物处理前活性污泥毒性仍维持在 30%~50%之间，这表明废水前处理工艺要格外加强毒性消减处理。

(4) 难生物降解。石化工业废水中含有大量的难降解物质，处理较为困难。有学者在石化废水中检测出约 45 种有机物，长链烷烃与含氮杂环类化合物较多，属于难降解有机污染物。

表 4-1 石油化工废水污染来源及污染物

生产过程	污染来源	污染物质
<b>烯烃生产加工</b>		
原油处理	原油洗涤	无机盐、油、水溶性烃类
	初馏	氨、酸、硫化氢、烃类、焦油
热裂解	裂解气及碱处理	硫化氢、硫醇、溶解性碳氢化合物、聚合物、废碱、重油和焦油
催化裂解	催化剂再生	废催化剂、碳氢化合物、一氧化碳、氮氧化物
脱硫	分离器	硫化氢、硫醇
卤素加成	氯化氢吸收	废碱液
卤素取代	洗涤塔	氯、氯化氢、废碱液、烃类、有机氯化物、油类
	脱氯化氢	氯、氯化氢等
聚乙烯生产	催化剂	铬、镍、钴、钼
环氧乙烷乙二醇生产	生产废液	氯化钙、废石灰乳、烃类聚合物、环氧乙烷、乙二醇、有机氯化物
丙烯腈生产	生产废液、废水	氰化氢、未反应原料
<b>聚苯乙烯生产</b>		
乙烯烃化		焦油、盐酸苛性钠
乙苯脱氢	催化剂	废催化剂（铁、镁、钾、钠、铬、锌）
	喷淋塔凝液	芳烃（苯乙烯、乙苯、甲苯）焦油
苯乙烯精馏	釜液	重焦油
聚合	催化剂	废酸催化剂（磷酸）、三氯化铝
<b>烃类生产及加工</b>		
硝化	生产废液	醛类、酮类、酸类、烯烃、二氧化氮烃类、脂肪酸、芳香烃及其衍生物、焦油
异构化	废釜液	可溶性烃、醛类
羧化	冷却、骤冷	炭黑
炭黑生产	生产废液	丙酮、甲醇、乙醛、甲醛、高级醇、有机酸
从碳氢化合物制醛、醇、酸、酮	蒸馏	烃类聚合物、烃类氯化物、甘油、氯化钠
<b>芳烃生产及加工</b>		

生产过程	污染源	污染物质
催化重整	冷凝液	催化剂（铂、钨）、芳烃、硫化氢、氨芳烃
芳烃回收	水萃取液	溶剂、二氧化硫、二甘醇
	溶剂提纯	溶剂、二氧化硫、二甘醇
硝化、磺化	碱洗过程中的废碱液	硫酸、硝酸、芳烃
氧化制酸和酸酐	釜底残液	重金属、盐类等
氧化制苯酚丙酮	倾析器	酸酐、芳烃、沥青、甲酸、炔类
<b>丙烯腈、己二酸生产</b>		
尼龙 66 生产	生产废液	有机和无机氰化物
	生产废料	己二酸、丁二酸、戊二酸、环己烷、己二胺、己二腈、丙酮、甲乙酮、环己烷氧化物
<b>碳四馏分加工</b>		
丁烷丁烯脱氢	骤冷水	焦油、烃类
丁烯萃取和净化	溶剂及碱洗	丙酮、油、碳四烃、苛性钠、硫酸
异丁烯萃取和净化		废酸、碱、碳四烃
丁二烯吸收		溶剂、油、碳四烃
丁二烯萃取蒸馏		溶剂、碳四烃
丁苯橡胶	生产废料	油、轻质烃、低分子聚合物
共聚橡胶	生产废料	丁二烯、苯乙烯胶浆、淤泥
公用工程	锅炉排液	总溶解固体、磷酸盐、鞣酸
	冷却系统排液	磷酸盐、铬酸盐
	水处理	氯化钙、氯化镁、硫酸盐、碳酸盐

#### 4.1.2 我国石化工业废水污染物排放现状

根据《第二次全国污染源普查公报》（生态环境部、国家统计局、农业农村部公告 2020 年 第 33 号），2017 年，化学原料和化学制品制造业的 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮、总磷、挥发酚和氰化物的排放量及在工业源中的排名分别为 11.92 万吨（第 2）、1.09 万吨（第 1）、3.84 万吨（第 1）、948.79 吨（第 2）、46.44 吨（第 2）、15.02 吨（第 2）。石化工业是化学原料和化学制品制造业中的重要组成部分，其排放量在工业源中占比较为显著。

根据 2024 年《中国生态环境统计年报》，在统计调研的 42 个工业行业中，来自化学原料和化学制品制造业的 COD<sub>Cr</sub> 排放量占全部工业源 COD<sub>Cr</sub> 排放总量的 13.7%，仅次于纺织业（17.9%）和造纸和纸制品业（17.2%），见图 4-1；废水治理设施数量占比为 11.3%，行业废水处理设施排第一位，见图 4-2；废水处理量占比为 6.3%，仅次于黑色金属冶炼和压延加工业（35.8%）和电力、热力生产和供应业（7.3%），见图 4-3。

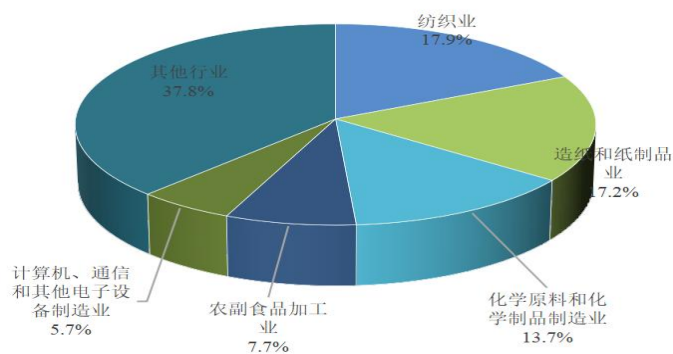


图 4-1 2024 年各工业行业 COD<sub>Cr</sub> 排放情况

(数据来源：2024 年《中国生态环境统计年报》)

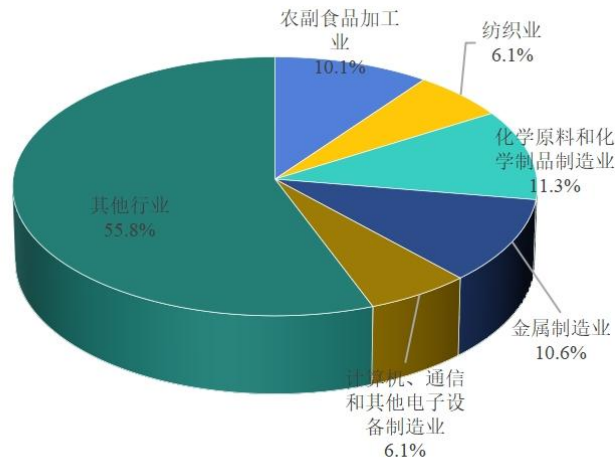


图 4-2 2024 年工业行业废水治理设施数量占比  
(数据来源：2024 年《中国生态环境统计年报》)

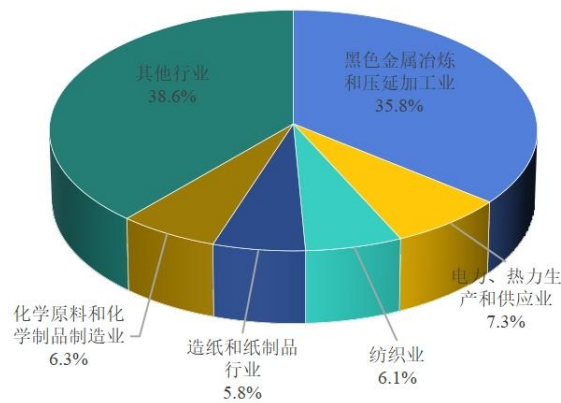


图 4-3 2024 年工业行业废水处理量占比  
(数据来源：2024 年《中国生态环境统计年报》)

收集 2024 年环境统计数据，对本标准管控所涉及的代码 C251、C265 及 C282 的行业 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮、总磷、石油类、挥发酚、氰化物等 13 项污染物控制项目的污染物排放量及占比进行分析，结果表明，石化废水中总汞、挥发酚、石油类、氰化物等污染物排放量占行业比例均在 10%或以上；总氮、COD<sub>Cr</sub>、总磷、氨氮排放占比在 2.8%~6.9%。

根据收集的 2023 年排污许可管理的企业及污染物排放情况，对重点流域石化行业废水排放状况进行分析，结果表明长江流域、黄河流域石化行业主要污染物排放量贡献相对较大。长江流域石化行业废水 COD<sub>Cr</sub>、氨氮、总氮、总磷污染物排放量分别占全国排放总量的 18.55%、18.31%、29.79%、16.29%；黄河流域石化行业废水化学需氧量、氨氮、总氮、总磷污染物排放量分别占全国行业排放总量的 8.62%、16.11%、11.80%、4.47%。具体见图 4-4。

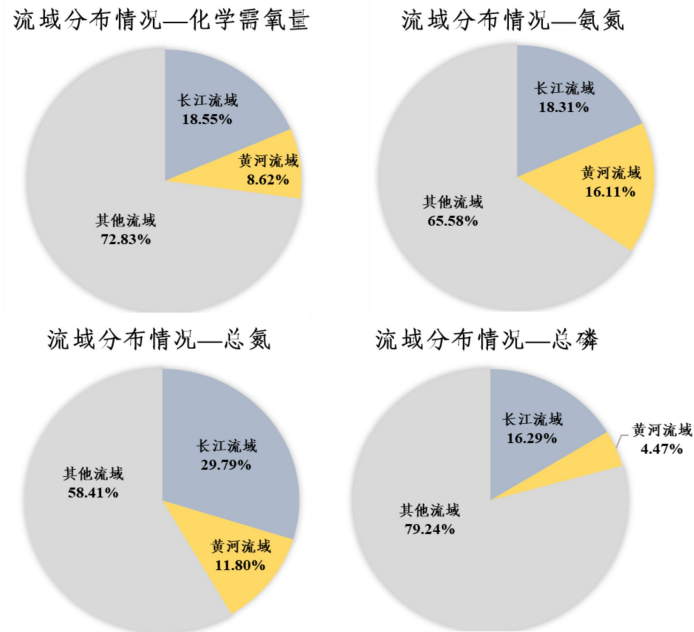


图 4-4 重点流域石化工业废水主要污染物排放情况

#### 4.1.3 石化行业废水排放去向

根据排污许可平台获取的数据，筛选废水总排放口或综合排放口的排口统计排放去向，结果表明石化行业废水排放方式以间接排放为主，达到 94%。间接排放的企业中，排向工业废水集中处理设施的占比较高，达 53%，排向城镇污水处理设施的达 44%，另有一小部分企业依托其他单位进行废水处理。

#### 4.1.4 废水排放浓度现状

收集近 600 家间接排放企业及 26 家直接排放企业 2022 年至 2024 年近 200 万个在线监测数据，对氨氮、总氮、总磷、氟化物、悬浮物、总有机碳、挥发酚、镍、总汞共 9 项污染物排放浓度水平进行分析。

##### (1) 直排企业

对于直接排放企业，氨氮、化学需氧量、总氮、总磷、氟化物及悬浮物六项污染物控制项目的现状达标率均在 90%以上，但总有机碳指标仅有 15 家企业在测，达标率在 60%以上。

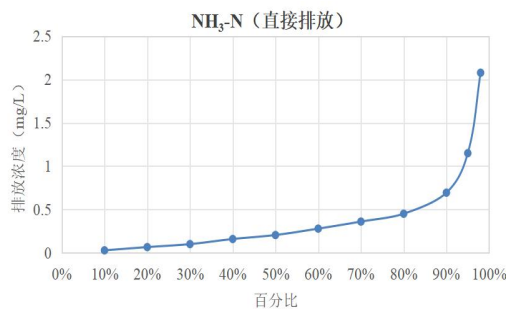


图 4-5 直排企业氨氮排放浓度

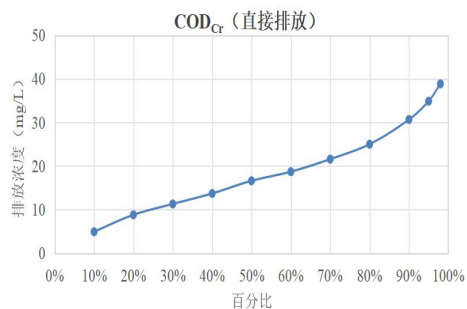


图 4-6 直排企业化学需氧量排放浓度

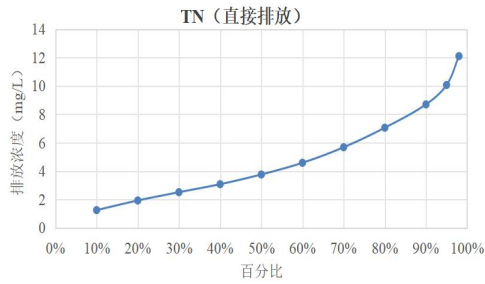


图 4-7 直排企业总氮排放浓度

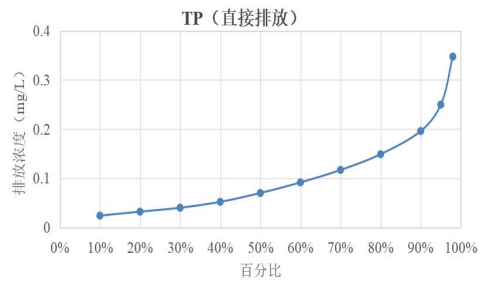


图 4-8 直排企业总磷排放浓度

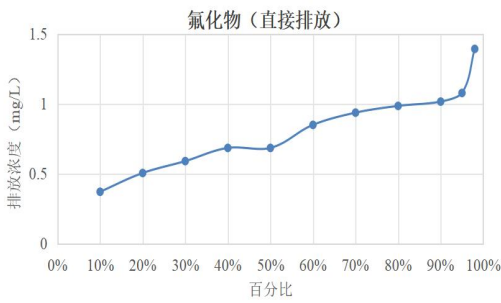


图 4-9 直排企业氟化物排放浓度

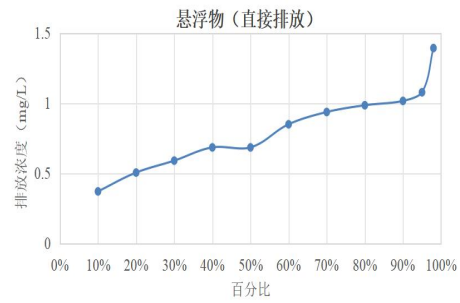


图 4-10 直排企业氟化物排放浓度

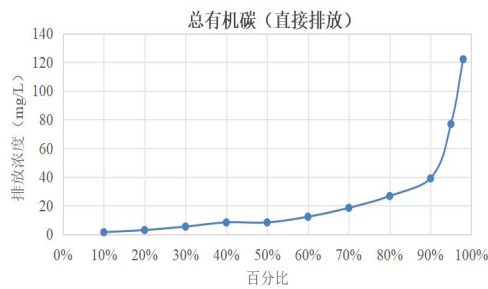


图 4-11 直排企业总有机碳排放浓度

## (2) 间排企业

对于间接排放企业，氨氮、 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 、总氮、总磷、氟化物及总有机碳 6 项污染物控制项目未规定间接排放限值，氟化物及挥发酚的达标率均高于 98%（图 4-12~19）。

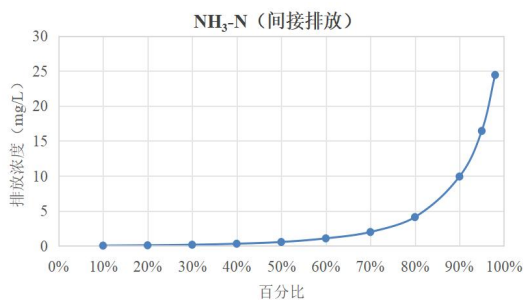


图 4-12 间排企业氨氮排放浓度

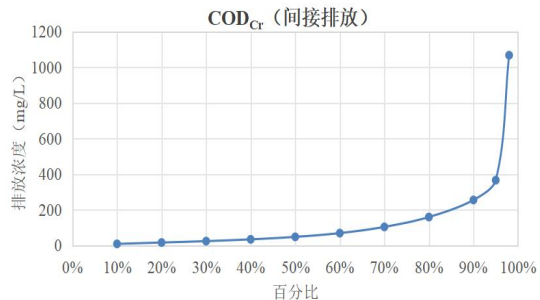


图 4-13 间排企业化学需氧量排放浓度

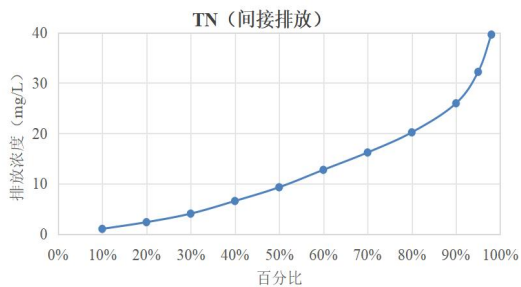


图 4-14 间排企业总氮排放浓度

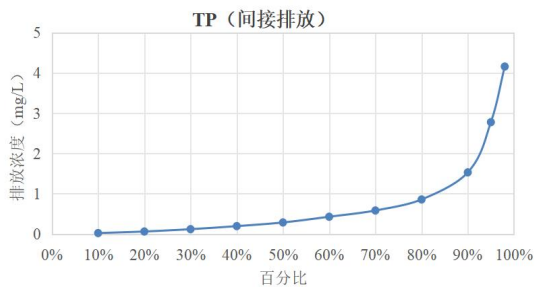


图 4-15 间排企业总磷排放浓度

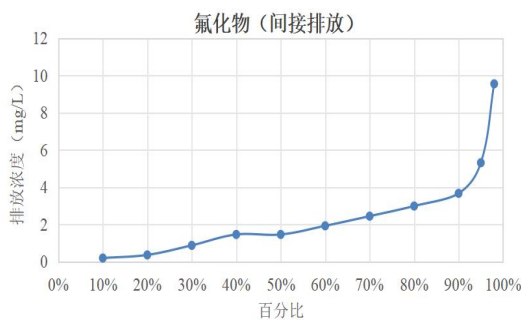


图 4-16 间排企业氟化物排放浓度

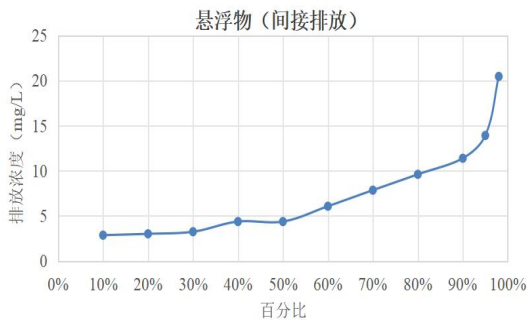


图 4-17 间排企业悬浮物排放浓度

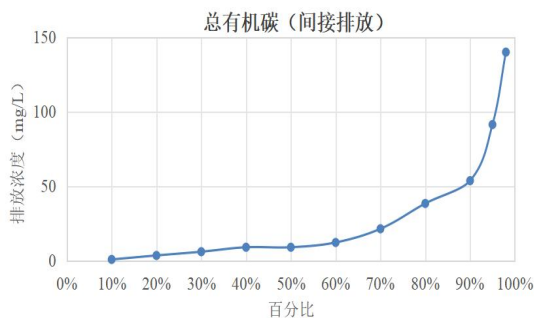


图 4-18 间排企业总有机碳排放浓度

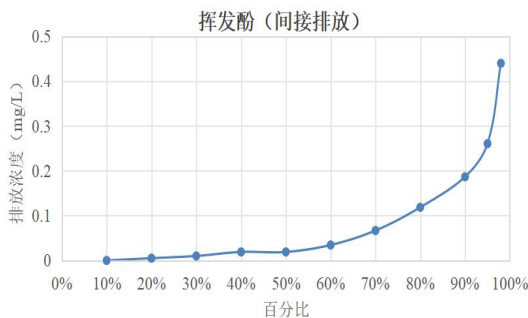


图 4-19 间排企业挥发酚排放浓度

### (3) 镍、总汞

镍及总汞在 GB 31571 中直接排放限值与间接排放限值一致，根据目前收集到的在线监测数据，两个指标的达标率均高于 99%（图 4-20~21）。

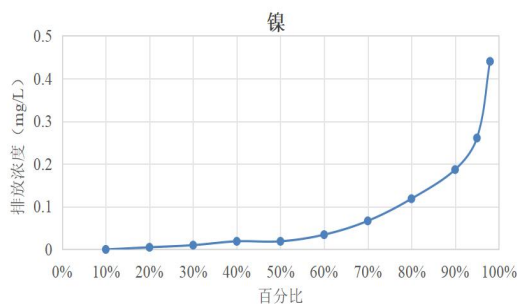


图 4-20 石化企业镍排放浓度

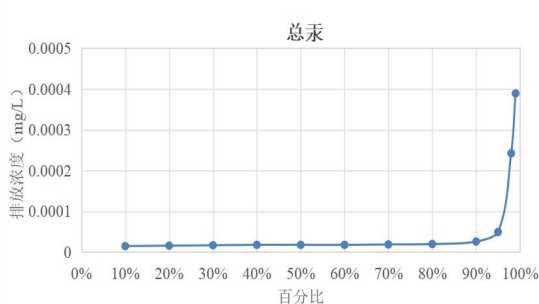


图 4-21 石化企业总汞排放浓度

### (4) 小结

通过对石化企业在线监测数据的分析，结果表明，常规污染物及部分重金属指标达标率相对较高，可达 98%及以上。有批量监测的数据中，总有机碳达标率相对较低，仅为 60%。

## 4.2 石化废水污染防治技术

石化企业废水常用污水处理技术有：

(1) 含硫含氨酸性水汽提技术：采用蒸汽汽提工艺处理炼油生产排出的含硫酸性水，回收酸性气（H<sub>2</sub>S，40%-80%；CO<sub>2</sub>，15%-55%；少量烃类），氨（99%），净化水中硫化物小于 20mg/L，氨氮小于 50mg/L。

(2) 碱渣湿式空气氧化技术：采用高温空气氧化，降解碱渣中的硫化钠和有机硫化物，使硫转化为硫酸根，中温工艺出水硫化物<5mg/L，COD<sub>Cr</sub>去除率约 40%；高温工艺出水硫化物<1mg/L，COD<sub>Cr</sub>去除率 70%-80%。

(3) 含油污水两级隔油、两级浮选处理技术：处理后污水中含油量 20mg/L-30mg/L；一级好氧生物处理技术（活性污泥法、接触生物氧化、氧化沟等）处理出水 COD<sub>Cr</sub>100mg/L-150mg/L，挥发酚 5mg/L，石油类 10mg/L，硫化物 2.0mg/L，氨氮 20mg/L-40mg/L；二级生物处理技术（接触生物氧化、BAF、活性污泥法、氧化沟等）处理出水 COD<sub>Cr</sub>60mg/L-80mg/L，挥发酚 1mg/L，石油类 5mg/L，硫化物 0.5mg/L，氨氮 5mg/L-10mg/L；三级生物处理技术（氧化塘、MBR、BAF 等）处理出水 COD<sub>Cr</sub><60mg/L，挥发酚 0.5mg/L，石油类<2mg/L，硫化物<1.0mg/L，氨氮<5mg/L。

(4) 生物法、膜法和热法处理石化行业高盐废水：目前常见生物法包括活性污泥法、序批式活性污泥法、生物滤池法、厌氧处理法、膜生物反应器法、接触氧化法等，通常用于处理盐浓度低于 1%含盐废水。反渗透是高盐废水的膜法处理中的核心技术，可利用半透膜的选择透过性，通过对高盐水溶液施加压力，使水分子透过半透膜至另一侧，同时截留水中溶质实现脱盐，是目前技术成熟的工业化脱盐手段；电渗析法可以将石化企业废水中的无机盐和有机物分离，其可以用在其他高盐废水处理方法的预处理工艺过程中。热法是采用加热的方式对高盐废水进行浓缩，目前国内外常见的热浓缩法有：多级闪蒸、机械蒸汽再压缩和多效蒸发技术等。高盐废水处理还可以将两种或两种以上的方法结合起来，使组成的混合工艺拥有每种方法的优点，实现高盐废水的有效处理，同时获取良好的经济效益。

(5) 吸附法、膜分离法及高级氧化法去除石化废水中全氟辛酸：吸附法是利用吸附材料表面的疏水作用、静电作用或氢键作用，将水中 PFOA 分子特异性捕获，实现固液分离，是当前处理低-中浓度 PFOA 废水最成熟、应用最广的技术。传统的吸附材料以颗粒活性炭（GAC）、粉末活性炭（PAC）或生物炭为核心材料。优势是材料易得、初期投资低、操作简单，但吸附容量易受石化废水中油类、大分子有机物竞争吸附，导致 PFOA 去除效率下降，且材料饱和后需频繁更换，饱和吸附剂属危险废物，处置成本高。新型高效的吸附材料以共价有机框架（COFs）、金属有机框架（MOFs）、改性离子交换树脂等为主。优势是吸附容量极高（COFs 材料可达 350mg/g 以上，较传统活性炭提升 4-5 倍），PFOA 去除率稳定达 95%以上，抗油类、有机物干扰能力强；且可通过温和溶剂（如甲醇、乙醇）再生，再生率>95%，可重复使用 30 次以上，大幅降低运维成本。目前上述方法在石化废水处置方面已有运用。

表 4-2 石化废水污染防治技术

类别	废水类型	可行技术
----	------	------

工艺 装置 预处理 污水	电脱盐工艺废水		破乳、除油
	含硫含氮酸性水		汽提
	碱渣废水		生化、湿式氧化
	酸碱废水		中和
	对苯二甲酸（PTA）工艺废水		沉淀、厌氧
	含腈废水		次氯酸钠或过氧化氢氧化
	纺丝过程含油剂废水		破乳、混凝、固液分离
	甲醇制烯烃（MTO）急冷塔塔底工艺废水		过滤、中和、厌氧
	苯酚丙酮工艺废水		酸化、萃取
	丁二烯装置工艺废水		溶剂回收
外排 或 回用 废水	工艺废水	含碱废水	预处理+生化处理+深度处理
		含硫含氮酸性水	预处理：隔油、气浮、混凝、调节等；
		含苯系物废水	
		含盐废水	
		含油废水	生化处理：活性污泥法、序批式活性污泥法（SBR）、厌氧/缺氧/好氧法（A2/O）、缺氧/好氧法（A/O）、氧化沟法、膜生物法（MBR）、曝气生物滤池（BAF）、生物接触氧化法、一体化微氧高浓缺氧/好氧法等；
		其他工艺废水	
	污染雨水		深度处理：混凝、过滤、臭氧氧化、超滤（UF）、反渗透（RO）
	生活污水		
	循环冷却水排污水		回用
	蒸气发生器排污水		
余热锅炉排污水			
化学水制水排污水		中和	
脱硫废水		过滤（沉淀）+氧化	

## 5 标准主要技术内容

### 5.1 主要修订要点

基于目前现行标准存在的问题，本次修订主要将《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中水部分内容进行拆分修改，替代原标准中水部分内容。本标准发布后，新建排污单位自标准发布之日起，现有排污单位自标准发布两年后开始按照本标准执行，不再执行《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中的相关规定，《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中水污染物排放相关规定同时废止。

本次修订的主要内容包括：

（1）扩大了标准适用范围，扩大了标准适用范围，将与本标准涵盖的生产设施相同的煤化学工业生产设施、石油化学工业污水集中处理设施的水污染物排放控制要求纳入管控范围；

(2) 调整了水污染物排放控制项目，增加了全盐量、全氟辛酸、斑马鱼卵急性毒性 3 项污染物项目及排放限值规定；

(3) 调整了可吸附有机卤化物、烷基汞、甲苯、氯苯及 1,2-二氯苯排放限值规定；

(4) 优化了水污染物间接排放控制要求；

(5) 补充了单位产品基准排水量；

(6) 更新了水污染物监测要求；

(7) 增加了污水排放口规范化要求。

## 5.2 适用范围

随着第三方治污模式的发展，部分污水集中处理设施仅处理石油化学工业企业废水，在不接收其他行业废水的情形下，为加强水环境风险防范，其废水排放去向应和石油化学工业企业执行相同的排放标准。因此，本次修订过程中，将石油化学工业污水集中处理设施纳入管控范围，在适用范围中规定“本标准也适用于石油化学工业污水集中处理设施的水污染物排放管理”。

## 5.3 术语和定义补充

### 5.3.1 行业及废水相关定义

对原标准中行业的定义及管控的工业废水进一步明确。

(1) 石油化学工业 **petroleum chemistry industry**

以石油馏分、天然气等为原料及其生产的有机化学品为原料，生产有机化学品、合成树脂、合成纤维、合成橡胶等的工业，有机化学品名录参见附录 A。本标准中的石油化学工业不包括合成树脂工业。

明确合成树脂工业不在本标准范围内，同时增加以其生产的有机化学品为原料生产相关化学品的行业都属于石化化学工业。

(2) 工艺废水 **process wastewater**

调整原标准中的术语表述，使表达更加精准，将其定义为：石油化学工业生产过程中从各生产设备排出的与物料直接接触后的废水。

### 5.3.2 污水集中处理设施相关定义

标准修订后拟允许石油化学工业排污单位与具备能力的污水集中处理设施及石油化学工业污水集中处理设施协商确定间接排放限值，因此在标准中区分排放去向增加污水集中处理设施、石油化学工业污水集中处理设施及综合工业污水集中处理设施的术语及其定义。本次标准中不再保留公共污水处理系统的定义，且与近期新发布的标准保持一致。

(1) “污水集中处理设施 **centralized wastewater treatment facilities**”

为两家及以上排污单位提供污水处理服务的污水处理设施，包括各种规模和类型的城镇污水集中处理设施、工业集聚区（经济技术开发区、高新技术产业开发区、出口加工区等各类工业园区）污水集中处理设施，以及其他由两家及以上排污单位共用的污水处理设施等。

(2) “石油化学工业污水集中处理设施 **centralized wastewater treatment facilities for petroleum chemistry industry**”

专门为两家及以上石油化学工业排污单位提供污水处理服务的污水集中处理设施。

(3) “综合工业污水集中处理设施 **centralized wastewater treatment facilities for integrated industry**”

处理两个及以上行业工业废水（执行不同的水污染物排放标准）的工业污水集中处理设施，城镇污水集中处理设施除外。

### 5.3.3 排水量相关定义

由于现阶段企业规范化程度不断提高，部分企业建有专业的职工生活区，存在生活污水不与生产废水混合，单独排放的情形，为避免排水量的统计偏高或不符合实际情况，本次修订将排水量定义进行修改，将厂内职工生活区的生活污水排除在外；同时，明确污染雨水不纳入排水量统计。参照近年来新发布标准，补充“单位产品基准排水量”的定义，与已发布的国家标准保持一致。

#### （1）“排水量 effluent volume”

排污单位或生产设施向其法定边界以外排放的污水的量，包括与生产有直接或间接关系的各种外排污水（含工艺废水、厂内生产区域生活污水、循环冷却水排污水、化学水制水排污水、蒸汽发生器排污水、余热锅炉排污水等，不含污染雨水、直流冷却水和厂内职工生活区的生活污水）。

#### （2）“单位产品基准排水量 benchmark effluent volume per unit product”

用于核定水污染物排放浓度而规定的生产单位产品的排水量上限值。

### 5.3.4 综合毒性相关定义

为加强废水风险管控，标准中增加了综合毒性管控要求，因此在标准中列明综合毒性相关的术语及定义，包括“斑马鱼卵急性毒性”“稀释倍数”“最低无效应稀释倍数”。“稀释倍数”及“最低无效应稀释倍数”术语定义与已发布的《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731—2020）、《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）中定义保持一致。对于综合毒性指标，为进一步加强与管控要求的衔接，将其定义明确为“斑马鱼卵急性毒性”。

#### （1）“斑马鱼卵急性毒性 acute toxicity to zebrafish embryos”

根据斑马鱼卵毒性测试评估表征的水的急性毒性。

#### （2）“稀释倍数 dilution ratio”

原水样占稀释后水样总体积分数的倒数，一般用 D 来表示。例如，水样未稀释，则稀释倍数 D=1；取 250mL 水样稀释至 1 000mL（即体积分数为 25%），则稀释倍数 D=4。

#### （3）“最低无效应稀释倍数 lowest ineffective dilution; LID”

测试中不产生测试效应的最低稀释倍数，本标准指不少于 90%的斑马鱼卵存活时水样的最低稀释倍数。

## 5.4 污染物控制项目

### 5.4.1 本标准新增污染物控制项目的考虑

#### （1）全盐量

石化废水中不仅含有大量难生物降解的有机污染物，且由于原油的重质劣质化趋势导致原料硫元素等杂质增加，加之石化行业复杂生产工艺中酸碱中和带来物质引入，因此，石化废水中无机盐浓度不可忽视。石化废水中的无机盐主要来自生产环节环烷酸盐类的配水，以及废水处理环节为调节 pH 或絮凝沉淀而投加的含盐药剂等。在石化生产过程中，多项工艺会产生酸性或碱性废水，如乙烯裂解装置产生的废碱液等，为避免对设备的腐蚀和对生化处

理等的危害，需进行大量中和处理；而硫酸和盐酸是其中最常用的低成本工业原料，因此，石化废水中  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{Cl}^-$  含量相对较高。根据 4.1 节“表 4-1 石油化工废水污染来源及污染物”，烯烃加工生产中的环氧乙烷乙二醇废液中含大量氯化钙、废石灰乳等污染物质，含盐量相对较高；碳四馏分加工过程中的公用工程产生的锅炉排液、冷却系统排液及水处理会产生大量溶解性总固体、磷酸盐、铬酸盐、氯化钙等物质，导致废水含盐量较高。

石化企业未经脱盐的高盐废水排放进入土壤和水中，其较高的盐浓度会抑制生物的活性，甚至致其死亡，同时，高盐废水因其成分复杂，钠盐、钙盐和铁盐浓度较高，会影响污水处理中微生物的活性，从而降低生物法处理废水的效率，所以不能与其他废水混合处理；且由于含盐量较高，高盐废水在处理过程中容易结垢，同时会腐蚀管道、设备等部件，使设备维护的成本增加。

综上，有必要将全盐量指标纳入标准管控。

## （2）全氟辛酸

《黄河保护法》第八十条提出“国务院生态环境主管部门和黄河流域县级以上地方人民政府及其有关部门应当加强对持久性有机污染物等新污染物的管控、治理”。《新污染物治理行动方案》提出“针对列入优先控制化学品名录的化学物质以及抗生素、微塑料等其他重点新污染物，制定‘一品一策’管控措施，开展管控措施的技术可行性和经济社会影响评估，识别优先控制化学品的主要环境排放源，适时制定修订相关行业排放标准”。

全氟辛酸（PFOA）具有潜在毒性、生物累积性和持久性，能长期存在并通过食物链积累，对生态环境和人类健康造成严重威胁，可能导致癌症、内分泌失调、免疫系统受损等问题。美国、欧盟、日本等均在饮用水标准中增加了 PFOA 的管控。我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）和正在制订的《饮用水水源地水环境质量标准》分别将 PFOA 作为参考指标和调查项目，限值均为  $0.00008\text{mg/L}$ 。中国是全球最大的 PFOA 生产国和使用国。近年来 PFOA 在我国地表水环境中广泛检出，尤其在长江三角洲、珠江三角洲和渤海湾等工业发达地区的浓度水平远高于全国平均水平。

尽管 PFOA 先后被列入我国《优先控制化学品名录（第二批）（2020 年）》《重点管控新污染物清单（2023 年版）》《中国严格限制的有毒化学品名录》（2023 年），已对其实施禁止或限制生产、加工使用、进出口等措施，但工业废水中仍有 PFOA 排放，主要因为：一是 PFOA 在生产和使用中存在豁免，导致部分行业废水中含有 PFOA；二是尽管部分企业已停止使用和生产 PFOA，但在生产设备中仍有大量残留；三是部分替代 PFOA 的新型全氟化合物（如氟调聚物、短链 PFAA 前体）在废水处理过程中可能发生生物转化或化学反应，生成 PFOA。

针对石化行业，部分企业会配套生产含氟聚合物（如聚四氟乙烯、氟橡胶等）或含氟溶剂、含氟表面活性剂等精细化学品，此类生产涉及到以 PFOA 及其盐类作为乳化剂或以全氟辛基磺酰氟等为原料，导致降解或随工艺废水进入废水处理系统。石化行业目前虽已普遍采用源头替代，但是由于生产设备及管道中的残留，导致废水中 PFOA 浓度依然保持在  $8000\sim 30000\text{ng/L}$  的浓度水平。若不加以管控，会造成下游受纳水体 PFOA 的升高，进而影响饮用水水源质量状况。

综合考虑 PFOA 毒理学效应及在我国水环境中的检出情况和风险水平，为落实有关法

律要求，推动 PFOA 源头替代、过程削减及末端治理的深入开展，减少工业源 PFOA 向环境水体的输入，有效防范环境风险，保护人体健康和水生生态系统安全，本次修订拟在石化企业加强工业废水 PFOA 的排放管控。

此外，由于 PFOA 有 7 个豁免使用用途，除豁免用途外，禁止生产和使用，且目前行业多已替代并不再使用。因此本次新增该控制项目后，仅列在表 2 有机特征污染物及排放限值中，排污单位应根据使用的原料、生产工艺过程、生产的产品和副产品，从表 2 中筛选并上报。

### （3）综合毒性

工业废水中含有种类复杂、对环境危害大的多种有毒有害污染物及代谢产物，根据美国化学学会相关报道，已知化学物质信息数据库收录了超过 1 亿种化学物质，其中大多数都属于有毒物质，随着生产技术的发展，不断有新型污染物产生，并且各项污染物之间可能存在联合毒性效应，鉴于现有的检测方法和毒理研究发展水平，无法识别出每一种污染物。

石化废水中多数污染物具有毒性，由于新产品、新工艺的不断产生，废水中新的污染物也不断出现。因此，可能存在即使废水中单项指标按照标准要求处理达标，水体的综合毒性状况仍不能满足水生态需求，因此应设置综合毒性指标，统一反映污水对水生生物和生态的综合影响。废水综合毒性指标适合于成分复杂的混合污水，以及虽然规定了污水中各有毒物质的限值，但有毒物质间的联合毒性效应尚不清楚的污水，因此可纳入石化标准进行管控。

发达国家如美国、德国等早在二十世纪七八十年代就已经开始实施废水综合毒性控制，并制定了相关毒性排放标准。我国在 2008 年发布化学合成类制药、发酵类制药等制药行业系列排放标准中对发光细菌规定了 0.07mg/L（以 HgCl<sub>2</sub> 毒性当量计）的排放限值，这是在我国排放标准中首次对废水毒性进行了控制，但是该指标仅从废水对发光细菌一个项目进行控制；《上海市污水综合排放标准》（DB31/199—2018）中针对“特殊保护水域”规定了鱼类急性毒性，要求 96h 内 100% 废水未达半数致死效应。2020 年初发布的《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731—2020）及 2024 年发布的《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）以斑马鱼卵急性毒性指标表征综合毒性，采用 LID 进行表示，对直接排放的企业及污水集中处理设施进行管控。以 HgCl<sub>2</sub> 当量表示的发光细菌急性毒性浓度限值和以“半数致死”或者“半数效应/损害”作为终点的急性毒性要求均存在一定的局限性：即采用 HgCl<sub>2</sub> 当量浓度无法给出具体值，只能给出大于等于某值的阈值范围，且发光细菌国标检测方法《水质 急性毒性的测定 发光细菌法》（GB/T 15441—1995）发布距今已超过 30 年，检测过程中还会用到剧毒试剂氯化汞。采用最低无效应稀释倍数（LID）对于毒性较小的废水，可以给出具体的数值，准确评价废水的综合毒性，适合作为排水基于生态安全的无效应终点。

基于以上背景，本标准拟选择斑马鱼卵的急性毒性来表征石油化学工业废水综合毒性；根据国际通用的方法，同时参考国内《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731—2020）、《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）、配套的监测方法《水质 急性毒性的测定 斑马鱼卵法》（HJ 1069—2019）等标准确定限值。

#### 5.4.2 其他控制项目

《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2）中明确提出“基于各类特征污染

物的污染防治技术水平、环境质量标准、监测方法和监测水平等，对于具备条件的特征污染物明确排放限值，不具备条件的特征污染物明确环境管理要求”。GB 31571 在制订时，对五氯丙烷、二溴乙烯、乙醛、丙烯醛、戊二醛、双酚 A、 $\beta$ -萘酚、苯甲醚、丙烯酸、二氯乙酸、三氯乙酸、环烷酸、黄原酸丁酯、邻苯二甲酸二乙酯、二(2-乙基己基)己二酸酯、水合肼、四乙基铅等 17 种当时暂无分析测试方法标准的有机特征污染物标注了待国家污染物监测方法标准发布后实施。

根据生态环境部已发布的分析方法监测标准，17 项污染物控制项目中，目前已有 11 项在 2015 年后陆续发布分析测试方法标准。

此外，其余 6 项指标也已分别立项，分别为：

五氯丙烷、二溴乙烯——《水质 卤代烃（一氯甲烷、一溴甲烷、氯乙烷、五氯丙烷、二溴乙烯）的测定 顶空气相色谱法》（2016-14）；

乙醛、戊二醛——《水质 16 种醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（2008-913）；

环烷酸——《水质 环烷酸的测定 分光光度法》；

二(2-乙基己基)乙二酸酯——《水质 二(2-乙基己基)己二酸酯的测定 液液萃取/气相色谱-质谱法》（2021-12）。

因此，本次通过梳理特征污染物新发布标准现状，暂时将已立项的标准列为特征污染物控制项目，待标准发布时根据分析测试方法标准推进情况决定最终是否纳入管控。

此外，已有分析测试方法标准的黄原酸丁酯，已发布的三项水质分析测试方法对该指标的命名均为“丁基黄原酸”，因此，在本次标准修订过程中，将该指标的标准名称修改为“丁基黄原酸”。

## 5.5 排放限值

### 5.5.1 全盐量

#### （1）全盐量排放限值确定的考虑

全盐量排放限值的确定，主要基于如下考虑：

#### a) 首次纳入石化行业进行管控

全盐量指标在《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）以及《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）中均未作要求。

#### b) 废水排放去向

废水的盐度对于环境的危害，与排放去向相关，本标准规定的全盐量限值仅适用于向地表水体排放的情形。

#### c) 含盐废水的处理方法

对含盐废水的处理方法主要有膜分离法、蒸发法、生物法等。企业通常选用蒸发浓缩装置来处理。直接蒸发析盐的能耗较高，一般选用多效蒸发系统来浓缩蒸馏，使废水中的无机盐和部分高沸点有机污染物以固体形式析出，作为危废交由相关资质单位进行处理。

#### d) 国家和地方标准

在国家涉水质量标准中，《农田灌溉水质标准》（GB 5084—2021）、《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）及《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）等3项标准对氯化物或全盐量或溶解性总固体进行规定，均规定了2项全盐量相关指标。农田灌溉水质标准

对氯化物要求为350mg/L，区分灌溉土地性质，要求全盐量分别为1000mg/L和2000mg/L；地下水质量标准根据水体不同用途分五类规定了溶解性总固体及氯化物等指标限值；生活饮用水卫生标准中针对饮用用途规定了氯化物及溶解性总固体指标限值。

在纳管标准及排放标准中，《污水排入城镇下水道水质标准》（GB/T31962—2015）中规定了氯化物及全盐量2项管控项目，《食品加工制造业水污染物排放标准》（GB 46817—2025）及《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）规定了全盐量1项管控项目，《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（GB 30486—2013）、《皂素工业水污染物排放标准》（GB 20425—2006）、《钒工业污染物排放标准》（GB 26452—2011）3项排放标准中仅规定了氯化物管控项目。

表 5-1 国家标准中对全盐量相关指标的管控情况

序号	标准名称	相关指标排放限值/（mg/L）	管控指标	标准类型
1	《农田灌溉水质标准》（GB 5084—2021）	350（氯化物） 1000（非盐碱土地区）/2000（盐碱土地区）	氯化物、全盐量	质量标准
2	《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）	300/500/1000/2000/>2000（溶解性总固体） 50/150/250/350/>350（氯化物）	溶解性总固体、氯化物	质量标准
3	《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）	250（氯化物） 1000（溶解性总固体）	氯化物、溶解性总固体	质量标准
4	《污水排入城镇下水道水质标准》（GB/T31962—2015）	1500/2000/2000（溶解性总固体） 500/800/800（氯化物）	溶解性总固体、氯化物	纳管标准
5	《食品加工制造业水污染物排放标准》（GB 46817—2025）	10000（全盐量）	全盐量（仅针对泡菜、榨菜制造业）	排放标准
6	《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）	10000（全盐量）	全盐量	排放标准
7	《制革及毛皮加工工业水污染物排放标准》（GB 30486—2013）	3000/4000（氯离子）	氯离子	排放标准
8	《钒工业污染物排放标准》（GB 26452—2011）	300（氯化物）	氯化物	排放标准
9	《皂素工业水污染物排放标准》（GB 20425—2006）	300（氯化物）	氯化物	排放标准

对23项地方水污染物排放标准进行梳理，22项标准均仅管控了氯化物、溶解性总固体或全盐量其中一项控制项目。具体为：重庆榨菜，四川泡菜、水污染物排放标准，辽宁、贵州污水综合排放标准及湖北府河流域等6项标准规定了氯化物管控项目，其中湖北府河流域专门出台氯化物排放标准；北京污水综排、城镇污水处理厂，上海污水综排及河南化工行业水污染物间接排放标准等4项标准对溶解性总固体或可溶性固体总量进行管控；山东5项流域标准，江苏、安徽、河南的3项南四湖流域标准，江苏化学工业，四川化工园区，山西污水综排及新疆印染等共12项标准对全盐量进行管控。四川页岩气水污染物排放标准管控氯化物、溶解性总固体2项控制项目。

## (2) 全盐量排放限值的确定

### a) 评估对环境的影响

为确保排放后全盐量浓度不对受纳水体盐度产生明显提升,参照其他国家对全盐量的控制要求,即直排环境水体的月平均浓度增加不超出常年浓度的1 ppt (1000 mg/L),则排入水体后全盐量浓度为1050 mg/L,稀释倍数按照《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2)中保守稀释倍数10倍计算,则废水中直接排放浓度计算后约为10000 mg/L。若排放后水体用于农灌,参考农灌水质标准中的限值1000 mg/L(非盐碱土地地区)、2000 mg/L(盐碱土地地区)进行换算,则石化废水排放浓度应分别低于10000 mg/L和20000 mg/L。

对于间接排放,全盐量间接排放限值的确定主要考虑对后续生化处理工艺的影响。目前,石化企业对蒸发除盐等处理后的废水,基本要进入生化处理工艺进行进一步处理。查阅相关标准规范对含盐量的要求,《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)中规定溶解性总固体的A/B/C级限值分别为1500/2000/2000 mg/L。《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015)编制说明中指出,污水中过高的盐量(达到3500 mg/L以上)对城镇下水道有腐蚀作用,同时影响城镇污水的再生利用(城市杂用水、工业用水和农田灌溉用水),且在现有再生处理工艺(絮凝、沉淀/澄清、过滤/超滤/微滤、消毒)技术条件下很难经济地去除。当石化废水排向城镇污水处理厂时,按照石化废水占排入城镇污水处理厂废水总量的最小稀释倍数2倍测算,当规定排放限值为3000mg/L时,可以达到GB/T 31962中1500 mg/L的要求。

当石化废水排入园区污水处理设施时,主要考虑对生化处理工艺的影响。同济大学提出了用不同生物处理工艺处理有机废水所允许的最高盐浓度,对活性污泥处理工艺允许的最高盐浓度为0.8%-0.9%(8000-9000 mg/L)、对生物滤池处理允许的最高盐浓度为1.0%-4.0%(10000-40000 mg/L)、对接触氧化处理法允许的最高盐浓度为2.5%-3.5%(25000-35000 mg/L),含盐废水经处理后进入污泥后对污泥处理也有影响,对污泥处理允许的含盐废水最高盐浓度为0.5%-1.0%(5000-10000 mg/L)。根据含盐废水处理相关案例,含盐量浓度高于5000 mg/L时对后续生物处理活性有影响;在生化系统中未培养耐盐菌的情况下,进水全盐量浓度≤6000 mg/L方能保证生化系统的稳定运行。因此,考虑下游污水处理厂接纳上游不同企业各种废水,水质复杂,污染物浓度变化较大等情况,为保证生化处理工艺的处理效率,将全盐量间接排放限值确定为6000 mg/L以保证下游污水处理厂微生物处理的活性和效率。与农药废水排向城镇污水处理厂以外的工业污水集中处理设施和其他污水集中处理设施限值保持一致。

### b) 企业实际排放浓度

根据实地调研,部分园区内个别企业全盐量废水浓度较高,可达20000mg/L,但行业普遍浓度在10000mg/L以下。根据获取的全国排污许可管理信息平台数据,199家有在线监测数据的企业中,仅收集到甘肃1家间接排放的石化相关企业氯离子在线监测数据,在工况正常的情况下,氯离子浓度在1000mg/L~2000mg/L的范围。根据2024年监督执法数据统计,在检查的409家企业中,有11家监测了全盐量或氯离子(其中1家监测两次全盐量,1家监测全盐量、氯离子),11家企业均为间接排放企业,全盐量浓度范围为535~3240mg/L,其中浓度为3240mg/L的企业排放去向为工业污水集中处理设施;氯离子浓度范围为

39mg/L~1670mg/L。

c) 参考现有国家标准

国家农药行业及食品加工制造业排放标准规定的全盐量的直接排放限值均为10000mg/L，间接排放限值根据排放去向分别确定为3000mg/L和6000mg/L。

结合考虑国家和地方标准中直接排放限值及对全盐量排放限值的推导计算结果，以引导行业全盐量减排为导向，推动企业有序升级，在兼顾全盐量排放对水环境影响及实际排放浓度的情况下，将全盐量直接排放限值确定为8000 mg/L，间接排放区分排放去向分别规定为3000mg/L和6000mg/L。

(3) 技术经济可行性分析

a) 技术可行性分析

目前石化行业高盐废水通常采用的技术有生物法、膜法和热法，相应技术已成熟。此外，石化行业依托园区污水集中处理设施进行高盐废水处理时，园区污水处理设施通常通过实施污废水分类收集、按需调配、分质处理、再生回用等措施，显著削减污染物排放，提高资源利用效率。例如，作为国家重点规划布局的七大石化产业基地之一的连云港石化产业基地，为有效解决排水企业水量水质特征差异显著，以及由此带来的污废水处理难度高和建设运行成本增加等问题，综合考虑排放标准、污废水处理单元技术特点、处理效率、建设运行成本等因素，对污废水处理项目进行了优化调整，将上游排水企业生产污水分为“常规线”“高碱度线”“高COD线”“高盐线”“高氮线”5条处理线，将生产废水分为“高硬度线”“低硬度线”2条处理线，实现化工废水分类收集、分质处理、稳定达标排放。

b) 经济可行性分析

针对全盐量指标涉及的经济投入主要分为三种情形，一是直接排放企业废水全盐量浓度高于8000mg/L且排放去向为地表水体（非排海）的情形，需建设除盐装置；二是间接排放企业全盐量浓度高于间接排放管控限值且未成功协商的情形；三是园区污水集中处理设施排向地表水体时设置高盐废水处理线。

针对情形一：石化行业直排企业比例约为6%。地方调研结果显示，约1/10的企业废水全盐量浓度偏高。同时，根据排污许可平台数据，排海去向与排向地表水体的比例约为1:3。按此比例核算，约25家石化企业需增加除盐装置，以推动企业达标排放。

针对情形二：根据目前已有监督执法数据，8家监测全盐量企业的间接排放浓度限值均满足3000/6000mg/L的要求。按照约5%的企业浓度超过标准要求且不与下游污水集中处理厂协商间接排放的情况，这些企业需进一步改造。按上述比例核算，约275家间接排放的企业需增加废水除盐设施。

针对情形三：结合情形二所涉及情况，按照污水处理减污降碳协同处理的总体思路进行管理，由园区统一增加除盐装置进行废水处理。截至2025年6月，全国含石油化学或以石油化工企业为主导的园区共197家，按照排海去向与排向地表水体比例约为1:3，20%的园区中企业未自行除盐核算，约30家石化工业园区需增设除盐装置。

总体来说，约300家企业需增加废水除盐设施，约30家石油化学工业园区污水集中处理厂需增设除盐设施。

参照化工行业设施投资水平，按单个企业除盐设施约1000万元进行核算，总体固定资产投资

约30亿元；参考已有案例，石化园区1万吨/天的除盐设施固定资产投资约2亿元，30家石化工业园区需固定成本投资为60亿元。吨水处理成本约为60~80元/吨。根据相关统计数据，2024年石油化学工业利润总额为7897.1亿元，按此比例，除盐设施的固定资产投资约为行业利润额的1.1%，总体经济可行。

综合考虑以上情况，直接排放全盐量限值为8000mg/L，但该限值仅适用于向河湖等地表水排放的情形，不包括排向海洋、入海河口等情况。对于间接排放，当企业排向城镇污水处理厂时执行间接排放限值3000mg/L；排向工业园区污水处理厂等其他污水处理厂时，考虑到一定的安全余量和企业实际排放情况，将全盐量间接排放限值定为6000mg/L，优先协商，未协商时执行间接排放限值。

### 5.5.2 全氟辛酸

《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2—2018）中规定，确定水污染物直接排放限值时，有毒有害水污染物的排放限值，应基于保护公众健康和生态环境的水环境质量要求，采用《制订地方水污染物排放标准的技术原则与方法》（GB 3839—83）中规定的方法或稀释倍数法（稀释倍数一般不超过20倍），依据《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）等水环境质量标准和环境基准计算允许排放限值，并综合考虑上述因素的要求确定。在确定水污染物间接排放限值时，对于毒性强、环境危害大、具有持久性和易于生物富集的有毒有害水污染物，其间接排放限值与直接排放限值相同。

#### （1）以水源地水环境质量标准倒推

根据《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2），有毒有害水污染物的排放限值，应基于保护公众健康和生态环境的水环境质量要求，采用 GB3839 中规定的方法或稀释倍数法（稀释倍数一般不超过20倍）。在限值制订过程中以保护水源地水环境质量为目标，参考一般环境水体排入水源地取相对保守的稀释倍数5，企业排放口排向环境水体取稀释倍数10，以此推导企业端排放浓度为0.004mg/L。

#### （2）以保护水生生物基准值倒推

根据《中华人民共和国生态环境法典》，国务院环境保护主管部门应根据国家水环境质量标准和国家经济、技术条件，制定国家水污染物排放标准。当前我国《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中缺乏PFOA管控项目及限值，仅《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）和正在制订的《饮用水水源地水环境质量标准》分别将PFOA作为参考指标和调查项目，基于保护人体健康的需要将限值确定为0.00008mg/L，缺乏保护水生生物的标准限值。美国EPA2024年9月发布了保护水生生物的急性基准值为3.1mg/L，慢性基准值为0.1mg/L。中国环境基准与风险评估国家重点实验室研究推导的PFOA急性及慢性基准值分别为46.1mg/L及5.46mg/L，相比美国基准值相对宽松。以保护下游受纳水体的水生生物为目标，选取美国慢性基准值0.1mg/L的基准值，按照GB 3839中推荐的稀释倍数法选取稀释倍数为10，可推导出排放口的PFOA浓度为1mg/L。

#### （3）实际排放浓度

对19家石油化学工业相关企业进行调研，其中7家企业从未使用过PFOA相关产品或未检测过PFOA，其余12家企业均在2023年前完成源头替代。在使用过PFOA相关助剂的企业

中，在不经特殊处理的情况下，废水中PFOA浓度约在8000~30000ng/L，部分开展处理的企业可将含氟废水中PFOA处理至7000~8000ng/L，与其他水混合后可降至2000ng/L，另有两家企业排放的废水中PFOA的检出浓度低于80ng/L。

#### (4) 最终浓度

以满足保护目标最严格需求为原则，结合企业实际排放浓度水平，初步确定PFOA的排放浓度为4000ng/L。由于PFOA难降解，且为持久性有机污染物，对于间接排放限值考虑与直接排放限值保持一致。

#### (5) 经济技术可行性

根据调研数据，目前全国仅有30余家企业从事PFOA生产及PFOA使用，应用领域主要涵盖半导体制造、氟化工生产、表面处理等行业。调研的石油化学工业企业中，目前对PFOA相关助剂的使用均已替代，废水排放浓度中含PFOA的，均为曾经使用PFOA但未彻底清理而导致的设备、管道、沟渠等PFOA残留，残留浓度高或替代助剂情况不明确可能仍含有PFOA。

上述情形所涉及的石油化学工业企业数量相对较少，相关企业在废水处置过程中一般选取吸附法或膜分离法去除PFOA，传统的吸附材料包括颗粒活性炭、粉末活性炭及活性胶等，理想状态下去除率可达99%。按约20家企业需要增加活性吸附塔等相关设备计，每家投入100万元，则需总固定投入2000万元。部分开展处理的企业通过吸附法，可将含氟废水中PFOA处理至7000~8000ng/L，与其他水混合后可降至2000ng/L，吨水费用约5元。

### 5.5.3 综合毒性

#### (1) 综合毒性排放限值确定的考虑

综合毒性排放限值的确定，主要基于如下考虑：

##### a) 已有管控现状

综合毒性指标在《电子工业水污染物排放标准》（GB 39731—2020）中首次作为指导性指标列入标准管控要求，在《农药工业水污染物排放标准》（GB 21523—2024）中，首次作为必测项目纳入管控。工业废水中含有种类复杂、对环境危害大的多种有毒有害污染物及代谢产物，且各项污染物之间可能存在联合毒性效应，鉴于现有的监测方法和毒理研究发展水平，无法识别出每一种污染物。石油化学工业相关行业废水成分复杂，且新污染物项目层出不穷，现阶段标准中管控的项目不能满足控制要求，水环境风险防范能力有待提升。根据《国家水污染物排放标准制订技术导则》（HJ 945.2—2018）：对于排放有毒有害水污染物种类较多的行业，应考虑设置综合毒性指标，反映排放污水对生态环境的综合影响。尽管目前石化标准已管控了86项指标，但仍不能保证囊括所有污染物，因此有必要通过综合性指标统一管控。

##### b) 排放去向考虑

综合毒性是根据水生生物或微生物毒性测试评估表征的水的毒性，主要是为考核废水直接排入环境水体对微生物、植物、无脊椎动物和脊椎动物的急性或慢性毒性，因此仅对废水直接排放的企业或专门处置石油化学工业污水集中处理设施进行管控。

##### c) 国家和地方标准

目前国家排放标准中，仅电子、农药设置了斑马鱼卵急性毒性指标，限值均为6，管控

的均为直接排向环境水体的工业企业和专业型污水集中处理设施。地方新发布的排放标准中，在废水成分复杂的行业标准也陆续将斑马鱼卵综合毒性指标纳入管控，限值与国家标准保持一致，均为6。

表 5-2 国内标准中综合毒性指标设置情况

标准层级	标准名称	急性毒性指标及限值	管控对象/监控位置
国家标准	《农药工业水污染物排放标准》 (GB 21523—2024)	斑马鱼卵急性综合毒性， 限值≤6	含原料药生产的排污单位及农药工业污水集中处理设施
	《电子工业水污染物排放标准》 (GB 39731—2020)	斑马鱼卵急性综合毒性， 限值≤6（指导性指标）	企业废水总排口
	《纺织工业水污染物排放标准（征求意见稿）》	斑马鱼卵急性综合毒性， 限值≤6	染整（不含物理整理）、纺织工业污水集中处理设施 污水总排出口
	《发酵类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21903—2008)	现行标准中管控项目为： 急性毒性（HgCl <sub>2</sub> 毒性当量），限值0.07 目前均拟用斑马鱼卵急性综合毒性，限值≤6替代。	企业废水总排出口；直接排向环境水体
	《化学合成类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21904—2008)		
	《提取类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21905—2008)		
	《中药类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21906—2008)		
《生物工程类制药工业水污染物排放标准》 (GB 21907—2008)			
地方标准	《电镀水污染物排放标准》(DB34/4966—2024)（安徽）	斑马鱼卵急性综合毒性， 限值≤6	专门处理电镀废水的集中式污水处理厂运营单位

## （2）斑马鱼卵综合毒性限值确定

### a) 企业实际浓度

筛选 8 家石化企业及两个园区的污水处理厂出水，开展斑马鱼卵综合毒性的分析测试，结果表明，8 家企业的斑马鱼卵稀释倍数范围为 3~8，对于污水处理厂部分工段进出水斑马鱼卵综合毒性指标进行分析，结果表明，污水综合毒性伴随水处理流程可有效降低，总出水可保持在 6 以下。通过文献调研的 3 家有机化工园区污水集中处理设施废水中综合毒性的指标，稀释倍数分别在 1~4 倍，可达到标准的要求。

### b) 参考现有国家标准

参考国家农药行业及电子行业标准，基于废水排入环境水体所规定造成的影响保持一致的考虑，规定限值为6。

## （3）经济可行性分析

直接排放的企业与园区污水集中处理设施需要监测斑马鱼卵综合毒性，监测一次约需 2000 元，1 年 2 次，共需 0.4 万元。按照直接排放企业 500 家，含石油化学或以石油化工企业为

主导的分园区共197家计算，全国共697家企业（园区）污水集中处理设施需监测斑马鱼卵急性毒性指标，每年费用约278.8万元。

#### 5.5.4 烷基汞

烷基汞包括甲基汞（methylmercury）、乙基汞（ethylmercury）、二甲基汞、二乙基汞、丙基汞等多种有机形态汞。其中甲基汞是目前国内外最受关注的有机汞形态，其生理毒性、生物富集性、环境中的浓度水平以及其曾经引起的污染事件（日本水俣病）相较其他烷基汞更为突出，涉及的相关分析方法也最为成熟。甲基汞和乙基汞均会对人的中枢神经系统、肾脏和免疫系统造成危害。

##### （1）已有管控现状

烷基汞是我国部分涉汞行业废水和生活污水排放标准的重要监测指标，现行多项国家和地方污水排放标准均对烷基汞作出要求。其中国家层面《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）、《城镇污水处理厂污染物排放标准》（GB 18918—2002）和工业废水排放标准中的《化学合成类制药工业水污染物排放标准》（GB 21904—2008）、《油墨工业水污染物排放标准》（GB 25463—2010）、《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570—2015）、《石油化学工业污染物排放标准》（GB 31571—2015）、《合成树脂工业污染物排放标准》（GB 31572—2015）均限定烷基汞不得检出（所用分析方法中甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为10 ng/L和20 ng/L）。此外，部分省份地方标准中对污水排放也要求烷基汞不得检出（分析方法均采用《水质烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204—93），甲基汞和乙基汞的方法检出限分别为10 ng/L和20 ng/L），如上海市制定的《污水排入城镇下水道水质标准》（DB 31/199—2009）和《上海市污水综合排放标准》（DB 31/199—2009）、广东省制定的《水污染物排放限值》（DB 44/26—2001）、江苏省制定的《化学工业主要污水排放标准》（DB 32/939—2006）、北京市制定《水污染物排放标准》（DB 11/307—2005）和山东省制定的《流域水污染物综合排放标准 第4部分：海河流域》（DB 37/3416.4—2025）。

在水环境质量标准中，《地表水环境质量标准》（GB 3838）及目前正在制订的《饮用水水源地水环境质量标准》中，其限值均为1ng/L。

表 5-3 水环境质量标准中烷基汞管控要求

标准名称	限值	引用标准	检出限
《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）	1ng/L	《环境 甲基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 17132-1997）	0.01ng/L
《饮用水水源地水环境质量标准（征求意见稿）》	1ng/L	《水质 烷基汞的测定 吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（HJ 977）	检测下限：0.08ng/L
		《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268）	0.32ng/L（甲基汞）；0.4ng/L（乙基汞）

##### （2）限值确定的考虑

GB 31571 中对于烷基汞规定的是不得检出，引用的监测方法标准为《水质 烷基汞的测定 气相色谱法》（GB/T 14204），对应检出限为 10ng/L。随着监测分析方法的发展，2018 年及 2022 年生态环境部分别发布《水质 烷基汞的测定吹扫捕集/气相色谱-冷原子荧光光谱法》（HJ 977—2018）及《水质 甲基汞和乙基汞的测定 液相色谱-原子荧光法》（HJ 1268—2022），两种方法对烷基汞的检出限分别为 0.08ng/L 及 0.32~0.4ng/L，在此情形下标

准中对于烷基汞规定不得检出显然已不能满足企业实际监测及管理需要。因此，本次修订将烷基汞的限值确定为 10ng/L，与此前分析测试方法检出限一致。

同时，为保护饮用水水源地，在排放标准规定限值为 10ng/L 的情况下，即从企业排放口到水源地共稀释 10 倍，总体来说稀释倍数选取相对保守，可满足下游水源地的保护需求。

### （3）经济技术可行性

将烷基汞排放限值由不得检出调整为 10ng/L，与现阶段管控要求一致，且纳入新的分析监测方法，经济技术可行。

#### 5.5.5 可吸附有机卤化物

废水中的可吸附有机卤化物（AOX，Adsorbable Organic Halides）是水环境中持久性、生物累积性、高毒性的特征污染物。在石化行业中，原油预处理、催化裂解/加氢精制、产品精制及分离环节均会引入氯代溶剂，同时由于工艺复杂，石化废水中卤代烃以氯代烷烃、氯代芳烃为主，部分含多氯联苯等持久性有机污染物，常规去除效率较低。此外，有机卤化物常伴随高浓度油类、酚类、氨氮、硫化物，这些物质会抑制 AOX 降解微生物活性，增加处理难度。下游集中式污水处理厂较少有对该指标设置可有效去除的工艺，因此较宽松的间接排放管控要求可能导致通过稀释排放使该指标在下游污水处理厂达标的情形，从而使排向环境水体的可吸附有机卤化物增加，基于以上考虑，对该指标进行调整。

根据 2024 年废水执法监测数据，收集到 37 家执行间接排放标准企业的 42 个可吸附有机卤化物数据，结果表明，可吸附有机卤化物的浓度在 0~0.985mg/L 的范围内，且仅有 1 家的监测数据高于 0.6mg/L。为加强水环境风险防控，将可吸附有机卤化物的间接排放限值调整为 1mg/L，与直接排放限值一致，在此情形下，根据 2024 年监测执法数据，37 家企业均可达标。

#### 5.5.6 表 1 及表 3 中 8 项污染物项目

在标准整体允许协商间接排放管控方式的情形下，为避免企业未协商时难以确定限值的情形，本次修订为 8 项控制项目明确了间接排放限值。总体来说，8 项常规污染物限值与《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）及《污水排入城镇下水道水质标准》（GB 31962—2015）保持一致。由于标准虽规定了 8 项污染物控制项目的间接排放管控要求，但在排向除城镇外的污水集中处理设施时均允许协商确定间接排放管控要求，因此与原标准相比，未增加企业负担。表 3 中特别排放限值主要目的为管控排向水环境的污染物的量，因此主要对直接排放限值较表 1 加严，间接排放限值与表 1 一致。

#### 5.5.7 表 2 特征有机污染物

对 GB 31571 中所列有机特征污染物限值与《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）、《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）以及《饮用水水源地水环境质量标准》（征求意见稿）中相关指标限值进行对比，对严于饮用水限值的指标限值进行调整，调整至与饮用水限值持平或饮用水限值 10 倍的水平。对拟调整限值的甲苯、氯苯及 1,2-二氯苯水生生物急性毒性数据查询，根据美国 EPA 的基准值数据，甲苯的淡水水生生物急性毒性对应的基准值为 17500μg/L，即 17.5mg/L，且尚无淡水水生生物的慢性毒性数据；氯苯的淡水水生

物急性毒性对应的基准值为 0.25mg/L，目前也尚无淡水水生生物的慢性毒性数据；二氯苯淡水水生生物的急性毒性和慢性毒性对应的浓度值分别为 1.12mg/L 及 0.763mg/L。调整后，相应限值不仅能保护人体健康也可保护水生生物。由于多氯联苯指标由于已发布的标准中并未明确限值，因此限值暂不调整。

表 5-4 特征有机污染物指标限值规定情况

序号	本标准	标准限值 (mg/L)	生活饮用水卫生标准 (GB 5749—2022)	地表水环境质量标准 (GB 3838—2002)	饮用水水源地水环境质量标准 (征求意见稿)	拟调整限值
1	甲苯	0.1	0.7	0.7	0.7	0.7
2	氯苯	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
3	1,2-二氯苯	0.4	/	1	1	1
4	多氯联苯	0.000 2	/	/	0.0005 (总量)	不作调整

## 5.6 间接排放管控要求

### 5.6.1 水污染物分类及间接排放管控要求确定原则

#### (1) 水污染物分类

从水污染物对下游污水集中处理设施的影响和被去除状况角度，间接排放的水污染物可以分为四类：

- 一是对排水管网和下游污染集中处理设施具有安全危险的污染物；
- 二是对下游污水集中处理设施运行造成干扰的污染物；
- 三是不能被污水集中处理设施有效去除而发生“穿透”排入环境水体的污染物；
- 四是能够被污水集中处理设施有效去除的污染物。

应对不同类别的污染物，建立间接排放控制原则，确定污染物间接排放控制要求。

#### (2) 间接排放管控要求确定原则

2018 年，生态环境部出台《国家水污染物排放标准制订技术导则》(HJ 945.2—2018)，对于水污染物间接排放限值确定原则中明确，要根据水污染物类别、排放源后续污水集中处理设施的不同，实施不同的间接排放管控要求，对于其他水污染物，如果排向城镇污水集中处理设施以外的其他污水集中处理设施，应根据行业污水特征、污染防治技术水平以及污水集中处理设施处理工艺水平确定间接排放限值。2020 年，生态环境部出台《关于进一步规范城镇（园区）污水处理环境管理的通知》(环水体〔2020〕71 号)，鼓励园区污水处理设施运营单位与纳管企业在责任明晰的基础上，可以对工业污水协商确定纳管浓度，一方面通过签订委托处理合同，约定监测监控、信息共享、应急响应、违约赔偿等内容，另一方面报送生态环境部门并依法载入排污许可证后，作为监督管理依据。因此，随着我国工业园区的发展进步，分类专业化废水治理模式逐步成熟，对于处理和监测到位的园区，在满足排放量不增加情况下，实施灵活的协商间排限值可以成为一种选择。

基于以上情形，对四类污染物管控要求的确定遵循以下原则：

对于第一类水污染物，间接排放与直接排放限值应一致，不允许协商排放；

对于第二类 and 第三类水污染物，应严格控制其排放，间接排放限值一般与直接排放限值

相同；

对于第四类水污染物，理论上可以给出两种间接排放控制要求，选择其一执行：1) 基于污水集中处理设施主要为生化处理工艺（与城镇污水处理厂类似），设定明确的间接排放限值，如目前多数标准中所规定；2) 当园区污水处理厂是针对园区内企业废水进行专业化分类集中治理设计和建设时，允许企业与园区污水处理厂协商确定间接排放浓度限值，这种间接排放管控要求较现行排放标准中相关要求更为灵活，可以体现对专业化分类废水治理的适用性，同时保障环境管理目标的实现。

### 5.6.2 石化标准特征污染物性质分析

#### (1) 污染物可生化性

石化行业废水处理工艺中生物处理是重要一环，所以通过研究特征污染物的可生化性，可以初步判断污染物在处理过程中的处理难度。通过数据库查询及文献检索等方式对标准中特征污染物可生化性开展研究，通过查询欧洲化学品管理局化学物质信息数据库（ECHA）、文献污水 BOD<sub>5</sub> / COD<sub>Cr</sub> 值、污染物生化工艺去除率等情况查询，最终得出石化行业 69 种污染物的可生化性分类结果，其中环氧氯丙烷、二氯甲烷等 27 种物质属于易生物降解物质；1, 1, 1-三氯乙烷、1, 2-二氯乙烷等 6 种物质属于可生物降解物质；三氯甲烷、三溴甲烷等 36 种物质属于不易生物降解物质。

#### (2) 污染物可处理性分析

污水处理工艺影响到污染物是否可协同处理。基于处理工艺，我国的污水处理厂主要分为两大类：第一种以生化为主要/唯一工艺；第二种为专业化分质分类类型。针对污水处理厂处理工艺类型以生化为主要/唯一工艺的情况，对于生化处理性良好的污染物可以允许初步进行协商，最终根据污水处理厂的实际运维能力确定能否协商。针对污水处理厂处理工艺类型为专业化分质分类类型设计，无需过多考虑污染物的可生化性质，只需关注污水处理厂配备的污染物处理工艺对污染物的去除能力，是否将其列为可协商污染物需结合污水处理厂的实际运维能力确定。

为支撑石化行业开展协同处理提供支撑数据，对石化企业及园区污水处理厂预处理、生化处理、深度处理常用的生化降解、活性炭、臭氧氧化、光解/光催化等几种典型工艺对 GB 31571 表 3 中 60 种有机特征污染物的理论去除率进行研究。通过文献以及数据库检索，共检索出 45 种物质去除率的相关研究，其中有 42 种物质存在理论去除率大于 80% 的处理工艺—二氯甲烷等 26 种污染物采用生化处理工艺即可达到 80% 以上的去除率；二氯甲烷等 13 种污染物采用活性炭吸附可达到 80% 以上的去除率；苯等 16 种污染物采用臭氧氧化可达到 80% 以上的去除率；一氯二溴甲烷等 10 种物质采用光解/光催化等工艺可达到 80% 以上的去除率；苯胺类、二噁英类、三氯乙醛有检索到的数据去除率在 1%~45% 之间。

#### (3) 可协同处理分类

将石化标准中 60 种特征污染物可生化性及去除率进行整合，综合区分为五类，第一类是易生物降解污染物；第二类为可生物降解，且去除率 > 80% 的污染物；第三类是可生物降解，但去除率低于 80% 或未检索到去除率数据的污染物；第四类是不易生物降解但去除率 > 80% 的污染物；第五类为不易生物降解，且去除率低于 80% 或未检索到去除率数据的污染物。对于石油化学工业行业普遍存在的污染物控制项目，虽然可生化性较差，但对于排向

专业型污水集中处理设施的仍允许协商间接排放，苯胺类属于此种情形。根据调研数据，某化工园区筛选 10 家企业进行监测，均检出苯胺类污染物。五类污染物根据下游污水集中处理设施类型的不同，分别规定管控要求。

——排向城镇污水处理厂的，应达到标准规定的直接排放限值；

——排向石油化学工业污水集中处理设施的，特征指标中第一、二、四类，以及第五类中的苯胺类污染物可由企业与污水集中处理设施运营单位协商约定间接排放限值；

——排向综合工业污水集中处理设施的，第一、二类特征污染物可协商确定间接排放限值。

#### (4) 最终间接排放管控要求

对于本标准新增的全盐量，允许协商确定间接排放限值；对于 PFOA，由于目前没有针对性地处理设施，暂不允许协商确定间接排放限值。

为加强标准文本的规范性，便于企业在执行过程中进行对照选择，在标准修订过程中对上述污染物的排序按类别进行调整。

最终确定的管控要求如下：

——排向城镇污水集中处理设施的：

新建排污单位的污水不得排入集中处理设施；现有排污单位的污水排入城镇污水处理设施的，应开展评估，经评估允许排入的，除全盐量执行表 1 规定的间接排放限值外，其他污染物项目（斑马鱼卵急性毒性除外）执行表 1 和表 2 规定的直接排放限值。

——排向石油化学工业污水集中处理设施的：

表 1 中第 1-17 项污染物项目和表 2 中第 1-50 项污染物项目，可由排污单位与污水集中处理设施运营单位协商约定排放限值。

——排向综合工业污水集中处理设施的：

对于经评估能够处理石油化学工业污水并能实现达标排放的综合工业污水集中处理设施，表 1 中第 1-13 项污染物项目及表 2 中第 1-31 项污染物项目，可由排污单位与污水集中处理设施运营单位协商约定排放限值。

### 5.5.3 协商的可操作性

可以通过将协商约定的限值，依法被载入排污许可证或全国排污许可证管理信息平台填报的排污登记表，加强限值的执行约束。同时进行科学评估，包括约定不造成管网腐蚀和淤积堵塞、污水集中处理设施进水满足设计处理能力和确保达标排放、污水集中处理设施排放污染物的量不得高于上游所有排污单位按其适用的排放标准计算的该污染物排放量，污水集中处理设施进水浓度低于其监测方法标准检出限的污染物不允许协商等条件。最后还应加强监测，协商约定的污染物项目，企业自行监测数据应当及时共享至生态环境主管部门和污水集中处理设施运营单位；此外，污水集中处理设施运营单位应按 HJ 978 开展进水和出水自行监测，HJ 978 规定自行监测频次大于每周一次的，应保证至少每周监测一次，并按 4.2.4 核算污染物排放量并达到相应要求。石油化学废水成分复杂，对于实施协商制的工业园区，需要较高的管理水平，而对于专业的石化园区，石油化学工业污水集中处理设施的管理技术水平较高，通常由专业的技术团队或者第三方运行公司负责污水处理业务。

### 5.7 特别排放限值

随着水生态环境质量持续改善，目前我国标准在管控限值上已处于国家相对较严格水平，地方标准根据水环境管理的需要蓬勃发展。未来国家标准将由加严管控向支撑精准、科学治污转变，趋向于由国家统一给出底线要求，地方结合实际需求制订差异化的管控要求转变。2008年，生态环境部发布公告，要求自2008年9月1日起在太湖流域执行13项国家排放标准的水污染物特别排放限值。2008年至2016年期间，发布的35项国家水污染物排放标准均规定了特别排放限值。根据地方实际调研结果，湖南等省份仍存在企业执行特别排放限值的情形，若本标准特别排放限值取消后，在地方未制定行业排放标准的情形下，部分企业将无执行的排放标准。为保证相关行业污染防治工作顺利推进，暂不删除特别排放限值相关规定。

## 5.8 基准排水量

为防止稀释排放，支撑排污许可管理，实施精准治污，根据《排放源统计调查产排污核算方法和系数手册》（公告2021年第24号），对行业编号2614有机化学原料制造行业、2652合成橡胶制造行业、2653合成纤维单体制造行业增加相关产品基准排水量。本次共增加42项产品的单位产品基准排水量。未在表4中进行规定的产品，单位产品基准排水量以生产设施环保验收确定的水量作为基准排水量。

## 5.9 分析测试方法标准

### 5.9.1 标准替代及废止

GB 31571发布后，有8项分析测试方法由GB或HJ/T标准修订为HJ标准，新替换的标准检出限及测定范围均符合标准管控要求。

2026年2月，国家标准化管理委员会发布《关于对〈水质 苯胺类化合物的测定 N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法〉等74项国家标准复审结论废止进行公示的通知》，共废止74项国家分析测试方法标准，其中GB 31571共涉及其中的11项。

表 5-5 已修订、替代或废止标准情况

污染物控制项目	原标准	现标准	适用范围	检出限	测定范围或下限（未经稀释）
pH	GB/T 6920	HJ 1147	地表水、地下水、生活污水和工业废水	/	0~14
化学需氧量	GB/T 11914	HJ 828	地表水、生活污水和工业废水	4mg/L	16~700mg/L
氨氮	HJ/T 195	HJ 195	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.02mg/L	0.08mg/L
硫化物	HJ/T 200	HJ200	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.005mg/L	0.02mg/L
硫化物	GB/T 16489（废止）	HJ 1226	地表水、地下水、生活污水、	0.01/0.003mg/L	0.04/0.012mg/L

			工业废水和海水		
可吸附有机卤化物	GB/T 15959(废止)	HJ 1214	地表水、生活污水和工业废水	0.007mg/L	0.028mg/L
苯 甲苯 邻二甲苯 间二甲苯 对二甲苯 乙苯 苯乙烯 异丙苯	GB/T 11890	HJ 1067	地表水、地下水、生活污水和工业废水	2~3μg/L	8~12μg/L
吡啶	GB/T 11890	HJ 1072	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.03mg/L	0.12mg/L
<b>已废止标准</b>					
污染物控制项目	原标准	标准名称			
总钒	GB/T15503	水质 钒的测定 钼试剂(BPHA)萃取分光光度法			
总锌	GB/T 7472	水质 锌的测定 双硫腭分光光度法			
苯并[a]芘	GB/T 11895	水质 苯并(a)芘的测定 乙酰化滤纸层析荧光分光光度法			
总铅	GB/T 7470	水质 铅的测定 双硫腭分光光度法			
总镉	GB/T 7471	水质 镉的测定 双硫腭分光光度法			
总镍	GB/T 11910	水质 镍的测定 丁二酮肟分光光度法			
总镍	GB/T 11912	水质 有机磷农药的测定 气相色谱法			
烷基汞	GB/T 14204	水质 烷基汞的测定 气相色谱法			
总铬	GB/T 7466	水质 总铬的测定			

### 5.9.2 污染物控制项目新增监测方法

GB 31571 中原有已列分析测试方法的污染物控制项目中,有 16 项污染物控制项目发布了新标准(除替代国家标准外),共有 18 项分析监测方法标准。标准的检出限及测定范围均可满足控制项目监测需求(表 5-6)。

表 5-6 已有分析方法的控制项目新增分析测试方法

污染物控制项目	新增标准	适用范围	检出限	测定范围或下限 (未经稀释)
总氮	HJ 199	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.05mg/L	0.2mg/L
氨氮	HJ 1448	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.08mg/L	0.32mg/L
	HJ 1449	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.07mg/L	0.28mg/L
硫化物	HJ 824	地表水、地下水、生活	0.004mg/L	0.016~2mg/L

		污水和工业废水		
挥发酚	HJ 825	表水、地下水、生活污水和工业废水	0.002mg/L	0.008~0.2mg/L
总铜、总锌、总铅、总镉、总砷、总镍、总铬	HJ 776	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.009~0.1 mg/L	0.036 ~0.39 mg/L
总铜、总铅、总镉、总镍、总铬	HJ 1453	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.9 μg/L、0.7 μg/L、0.09 μg/L、1 μg/L和 0.6 μg/L	3.6 μg/L、2.8 μg/L、0.36 μg/L、4 μg/L和 2.4 μg/L
总铬	HJ 757	水和废水	0.03mg/L	0.12mg/L
总氰化物	HJ 659	地下水、地表水、生活污水和工业废水	0.009 mg/L	/
	HJ 823	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.001/0.002mg/L	0.004 ~0.10 mg/L 0.008 ~0.50 mg/L
苯并[a]芘、多环芳烃	HJ 1423	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	2.2~20 ng/L	8.8~80 ng/L
烷基汞	HJ 977	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.02ng/L	0.08ng/L
	HJ 1268	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.08ng/L (甲基汞) 0.1ng/L (乙基汞)	0.32ng/L (甲基汞) 0.4ng/L (乙基汞)
六价铬	HJ 908	地表水、地下水和生活污水	0.001 mg/L	0.004~0.6 mg/L
	HJ 1450	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.01mg/L	0.04mg/L
丙烯腈	HJ 806	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.003 mg/L	0.012 mg/L
苯胺类	HJ 822	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.05~0.09μg/L	0.2~0.36μg/L
	HJ 1048	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.1~3μg/L	0.028~0.4μg/L

### 5.9.3 新增控制项目及原未列分析测试方法的项目标准

新增全盐量、全氟辛酸、综合毒性三项指标，分别有一项分析测试方法标准，见表 5-7。

原标准表 3 中共 17 项污染物控制项目无分析测试方法标准，自 GB 31571 发布后有 11 项污染物控制项目发布新标准，具体情况如表 5-7。此项共涉及 16 项分析监测方法标准，除 HJ 756 的检测下限不能满足限值要求外，其他新标准的适用范围及标准检测水平均能满足现有指标监测的需求。

此外其余 6 项指标也已分别立项，具体如下：

五氯丙烷、二溴乙烯——《水质 卤代烃（一氯甲烷、一溴甲烷、氯乙烷、五氯丙烷、二溴乙烯）的测定 顶空气相色谱法》（2016-14）；

乙醛、戊二醛——《水质 16 种醛、酮类化合物的测定 高效液相色谱法》（2008—913），；

环烷酸——《水质 环烷酸的测定 分光光度法》；

二（2-乙基己基）乙二酸酯——《水质 二（2-乙基己基）己二酸酯的测定 液液萃取/

气相色谱-质谱法》（2021-12）。

表 5-7 新增控制项目及原未列分析测试方法的项目相关标准

污染物项目	限值/(mg/L)	标准名称	标准编号	标准适用范围	标准检出限
全盐量	10000	水质 全盐量的测定 重量法	HJ 51	地表水、地下水、生活污水和工业废水	25 mg/L
全氟辛酸	0.008	水质 全氟辛基磺酸和全氟辛酸及其盐类的测定 同位素稀释/液相色谱-三重四极杆质谱法	HJ 1333	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.5ng/L
斑马鱼卵综合毒性	6(稀释倍数)	水质 急性毒性的测定 斑马鱼卵法	HJ 1069	地表水、地下水、生活污水和工业废水	/
丙烯醛	1	水质 丙烯腈和丙烯醛的测定 吹扫捕集/气相色谱法	HJ 806	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.003 mg/L
双酚 A	0.1	水质 9 种烷基酚类化合物和双酚 A 的测定 固相萃取/高效液相色谱法	HJ 1192	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.04μg/L
β-萘酚	1	水质 萘酚的测定 高效液相色谱法	HJ 1073	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	2μg/L
苯甲醚	0.5	水质 苯甲醚和甲基叔丁基醚的测定 吹扫捕集/气相色谱—质谱法	HJ 1363	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	0.4μg/L
丙烯酸	5	水质 丙烯酸的测定 离子色谱法	HJ 1288	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.08mg/L
二氯乙酸	0.5	水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法	HJ 1050	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.005mg/L
邻苯二甲酸二乙酯	3	水质 6 种邻苯二甲酸酯类化合物的测定 液相色谱-三重四极杆质谱法	HJ 1242	地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水	1μg/L
水合肼	0.1	水质 肼和甲基肼的测定 对二甲氨基苯甲醛分光光度法	HJ 674	地表水和工业废水	0.003mg/L
四乙基铅	0.001	水质 四乙基铅的测定顶空/气相色谱-质谱法	HJ 959	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.02μg/L
三氯乙酸	1	水质 氯酸盐、亚氯酸盐、溴酸盐、二氯乙酸和三氯乙酸的测定 离子色谱法	HJ 1050	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.01mg/L

丁基黄原酸	0.01	水质 丁基黄原酸的测定 吹扫捕集/气相色谱-质谱法	HJ 896	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.04μg/L
	0.01	水质 丁基黄原酸的测定 液相色谱-三重四极杆串联质谱法	HJ 1002	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.2μg/L
	0.01	水质 丁基黄原酸的测定紫外分光光度法	HJ 756	地表水、地下水、生活污水和工业废水	0.004mg/L

### 5.10 与相关环境管理要求的衔接

水污染物项目的监测分析方法持续更新，为避免分析测试方法的局限性，本标准实施后发布的国家污染物监测方法标准，如适用性满足要求，同样适用于本标准相应污染物的测定。

为保障水环境安全，实现精准、科学、依法治污，标准对于实行协商间接排放的排污单位提出数据共享等要求。对于新增的全盐量、全氟辛酸及斑马鱼卵急性毒性指标，明确监测频次要求。

根据《环境保护图形标志—排放口（源）》（GB 15562.1）等文件、标准要求以及地方排污口规范化管理经验，标准规定了污水排放口规范化要求。

## 6 国内外标准对比

### 6.1 间接排放管控方式

#### 6.1.1 国外

对美国、欧盟、德国等国家或地区的水污染物间接排放管控制度与要求进行调研分析。发现国外关于间接排放管控存在两种模式，一种是基于后续污水集中处理为固定工艺进行管控的统一模式。其预处理标准体系由排放禁令、行业预处理标准和公共污水处理厂限定的进水限值组成，其中行业预处理标准主要是基于后续污水集中处理为二级生化处理的情形而制定的。另一种是依据后续污水集中处理工艺设计要求进行管控的灵活模式。一方面，对于排入市政污水处理厂的，实施统一的间排要求。另一方面，鼓励实施专业化工业废水分类集中处理，根据其工艺要求，限定排入废水的预处理要求。德国勒沃库森、比利时安特卫普和美国休斯敦等知名石化工业区采用的也是废水处理“一体化”模式。

#### 6.1.2 国内

对我国现行 65 项水污染物排放标准中间接排放控制要求进行系统梳理，分析了相关规定的五种类型：

（1）无间排要求—7 项，《船舶水污染物排放控制标准》（GB 3552—2018）及 2008 年之前发布的 6 项排放标准；

（2）仅规定了排向城镇污水处理厂的间排要求且以三级标准形式规定的间排限值—9 项，《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）及 2008 年之前发布的 8 项行业排放标准；

（3）仅规定了排向城镇污水处理厂的间排要求且根据协商确定间排限值—2008 年发

布的 12 项排放标准；

(4) 规定了排向公共污水处理系统的间排要求且按有毒污染物间排与直排相同、一般污染物间排为直排的 1.3-2 倍的原则确定间排限值—2010 年及之后发布的 34 项排放标准；

(5) 区分排向城镇污水处理厂和工业园区污水处理厂两种情况，前者间排限值与直排相同，后者一般污染物间排限值根据协商确定、有毒污染物间排限值基本与直排相同，少量取 1.3-5 倍—《石油化学工业污染物排放标准》(GB 31571—2015) 和《合成树脂工业污染物排放标准》(GB 31572—2015)。

(6) 区分排向城镇污水处理厂和专业化工业污水集中处理设施及其他污水集中处理设施的情况，排向城镇污水处理厂时执行间接排放限值要求；排向行业专业型污水处理设施时，常规污染物可协商排放，有毒有害污染物在能做到分类收集、专管专送及分质集中预处理时，也可协商排放；排向其他污水集中处理设施时，常规指标可协商排放，有毒有害物质执行间接排放标准—2 项，《农药工业水污染物排放标准》(GB 21523—2024) 及《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731—2020)。

因此，我国现行水污染物间接排放控制要求在适用的废水间排去向、间排限值确定方法等方面存在适用情形不全面、原则方法不一致等问题。分析发现，我国水污染物排放标准中的间排控制要求主要是基于环境风险防范，不区分间排去向和后续污水集中处理方式（一律假定后续污水集中处理采用与城镇污水处理工艺相似的情形），行业实施统一的间排限值，未能充分考虑后续污水集中处理实际存在的更多处理方式，如工业园区针对园区内企业废水特点设计的分类集中专业化治理，因而在这一类园区实施时遇到设计与管控要求的矛盾。

## 6.2 新增指标的管控限值

### 6.2.1 国外

#### (1) 美国

美国针对 59 个大行业类别（约 500 个子行业）制定了 59 项水污染物排放标准，覆盖的行业类型既包括了典型的制造业，如农药制造、水泥制造等，还包括了服务业，如集中废物处理、填埋业等。根据美国废水排放限制指南及标准数据库，该国家在废水排放管控方面未规定全盐量、全氟辛酸、斑马鱼卵综合毒性相关管控限值。

#### (2) 欧盟

IPPC 指令要求欧盟各成员国建立工业行业及特征污染物的 BAT 制度，包括制定排放限值与推广污染治理技术。BAT 是指处理技术中最先进的水平，能减少污染物排放对环境的影响，为环境实现最有效的保护，且满足工业发展需求、成本经济与技术可获得等条件，同时为排放限值核定提供参考。

根据 IPPC 指令要求，欧盟发布了 33 个行业的最佳可行技术参考文件（reference document），涉及了氯碱、化工、食品、纺织等行业，文件给出了行业可应用的最佳可行技术及相应的排放控制水平。经统计，欧盟 BAT 中共包含通用核心指标 57 项，包括化学需氧量、生化需氧量、悬浮物等常规污染物，镉、铅、铊等重金属，以及苯系物、AOX 和多环芳烃等项目。57 项指标中包括氯及其化合物（Chlorine and its compounds），但是在大规模有机化学品生产及有机精细化学品中均未明确氯化物的排放限值，同时也未规定全氟辛酸相关管控要求。该标准中规定了综合毒性相关指标，包括鱼类急性毒性（LID<sub>F</sub>）、水蚤急性毒

性 (LID<sub>D</sub>)、藻类急性毒性 (LID<sub>A</sub>)、发光细菌急性毒性 (LID<sub>L</sub>)，最低无效应稀释率分别是 2、4、8、16。且在可行技术参考文件中指出，最低无效应浓度的测试不需要响应浓度关系，比 EC<sub>50</sub> 的检测更加方便，且目前鱼类急性毒性正在逐步被鱼卵急性毒性所取代。由于文件中并未直接给出斑马鱼卵急性毒性指标，因此暂无可比性。

### (3) 德国

德国《污水排放管理条例》于 1997 年发布，2016 年最新修订，规定了向公众水域排放废水的最大允许量；该条例由 7 个条款和 57 个附件组成，其中第 2 条规定了与条例中使用的各种术语有关的定义条款，而第 3 条规定了污水处理的一般原则。57 个附件规定了对居民生活、农业、工业和服务业等领域的 57 个具体行业规定了污水排放最低标准要求。指标项目包括化学需氧量、生化需氧量、总氮、总磷、砷等重金属、有机污染物（含氯农药、多氯联苯、多环芳烃碳氢化合物等）等。此外，在废水性质比较复杂的有机化工、钢铁、印染等行业的水污染物排放标准中引入了综合毒性指标，包括鱼类毒性、浮游动物毒性、藻类毒性、发光细菌毒性和致突变性等，规定的限值分别为 2、8、16、32、1.5。

### (4) 新加坡

新加坡工业废水排放执行《污水及排水（工业废水）规例》，该条例自 1999 年发布后至 2025 年共修订 17 次。针对本次标准修订新增的三项指标，新加坡仅对氯化物有所要求，要求排入下水道的氯离子浓度为 1000mg/L，排入水体的为 600mg/L，排入控制水体的为 400mg/L。与本标准规定的全盐量相比较严。

### (5) 世界卫生组织

世卫组织关于石油化学工业的水污染物排放标准仅规定了 pH 值、生化需氧量、化学需氧量、悬浮性总固体、油及油脂、镉、六价铬、铜、苯酚、苯、氯乙烯、硫化物、氮及温度上升共 13 项指标。对于本次标准修订新增的三项指标，均未管控。

## 6.2.2 国内

### (1) 全盐量

国家层面，本标准规定的全盐量直接及间接排向限值与此前发布的农药/食品标准限值保持一致，宽松于《污水排入城镇下水道水质标准》(GB/T 31962—2015) (表 6-1)。与国内地方综合型标准或流域标准相比，总体相对宽松，体现了国家标准作为行业污染物排放底线的定位。

### (2) 全氟辛酸

当前国家层面仅《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022) 和正在制订的《饮用水水源地水环境质量标准》分别将 PFOA 作为参考指标和调查项目，基于保护人体健康的需要将限值确定为 0.00008mg/L；国家排放标准中尚未规定 PFOA 排放限值。

地方标准中，仅四川省发布《四川省化工园区水污染物排放标准》(DB51/3202—2024)，规定了企业间接排放 PFOA 的限值为 50000ng/L，园区集中污水处理厂直接排放限值为 15000ng/L。本标准规定的 PFOA 限值以保护下游水源地为目标，与地方标准相比较严格。

### (3) 综合毒性

斑马鱼卵综合毒性指标与目前国内已有管控要求的电子、农药标准中管控限值一致。

### 6.2.3 限值对比

对限值情况进行列表分析，结果表明新增的全盐量、全氟辛酸及综合毒性三项指标仅全盐量与个别国家相比相对宽松，其他两项指标无对比性；烷基汞指标国外多规定不得检出，但部分国家未明确分析测试方法检出限，因此也不具有可比性。与国内相比，全盐量的间接排放管控要求及综合毒性指标与国家已发布标准一致，全氟辛酸严于个别地区已发布标准，全盐量的直接排放限值主要考虑本行业实际情况，与其他已有管控行业相比限值相对较严；烷基汞指标目前地方标准均规定不得检出，对应方法检出限为 10ng/L，因此目前规定与地方标准一致。对于表 1 新增间接排放管控限值的指标，基本与国内《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）三级标准限值一致。

表 6-1 补充间接排放限值项目相关行业限值对比 单位：mg/L，pH 值除外

新增指标	我国排放限值 (mg/L)	国际限值 (mg/L)
pH 值 (无量纲)	6~9	6~9
悬浮物	70~400	130~400
化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	100~500	600
五日生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	60~300	64~400
氨氮	20~50	/
总氮	25~140	/
总磷	1~30	/
总有机碳	60~200	/
AOX	0.1~15	5~15 (欧盟: 若无处理工艺需达到直排)

表 6-2 新增项目排放限值对比

新增指标	本标准	国际限值	地方限值
全盐量 (mg/L)	8000	600/400 (饮用水源) 氯离子	10000
全氟辛酸 (ng/L)	4000	无	15000
斑马鱼卵综合毒性(稀释倍数)	6	2~16 倍 (藻类、斑马鱼等)	6

### 6.3 小结

在间接排放管控模式上，本次修订与国际上废水一体化的管控思路基本一致，整体调

整有利于推动石油化学工业污水集中处理行业升级。在具体排放限值上，目前新增的全盐量、全氟辛酸及综合毒性三项指标仅全盐量与个别国家相比相对宽松，其他两项指标无对比性；与国内相比，全盐量间接排放限值与综合毒性指标与国家已发布标准一致，全盐量直接排放限值严于其他行业国家标准，全氟辛酸严于个别地区已发布标准。

## 7 典型案例研究

### 7.1 某石化工业园区及其污水治理概况

某石化工业园区以石油和天然气化工为重点，发展合成新材料、精细化工等石油深加工产品，构建乙烯、异氰酸酯、聚碳酸酯等产品系列，形成了较为完整的上、中、下游产品链。在污水处理方面，该石化工业园区吸取了国际知名石化工业区的先进经验，采用废水处理“一体化”管理模式处理园区废水，对园区内企业排放的工业废水进行分类集中处理，园区污水处理厂与企业商定接收废水的水质水量要求，并签订合同。企业废水在确保车间排放口第一类污染物达标并达到协商的水质要求后，排入园区污水处理厂。

### 7.2 按照本标准计算得到的园区污水处理厂排放限值

按照“水污染物排放量不增加”原则，对该石化工业园区企业检出的 36 种污染物进行分析，结果表明其中 30 种污染物可作为集中处理的污染物。在本标准拟允许的运行模式下，包括甲醛在内的 28 种污染物企业无需自行处理，可直接排放至污水集中处理设施进行处理；排放可吸附有机卤化物和 1,2-二氯乙烷的企业需先将这两种物质分别预处理至一定浓度后，再由园区废水集中处理设施进行处理。说明此方法既能发挥集中处理的技术经济优势，又能防范环境风险，基本可行。

### 7.3 成本效益分析

与企业自行处理的方式相比，废水集中处理可使企业节约污水处理的费用约 0.4 亿元/年，减少建设投资 13.2 亿元，同时保障污染物去除效率，仅电能方面有利于可减少污水处理过程中的碳排放约 20 万吨/年。但在废水集中处理过程中，一定要充分评估企业排放的水质特征以及废水集中处理设施的处理能力，确保污水集中处理设施安全运行，且污染物得到有效处理。

## 8 标准实施建议

一是配合标准的发布实施，开展标准宣贯，做好标准内容的宣传与解读工作，特别是与现行标准的变化之处，为下一步环境执法创造条件。

二是配套新发布排放标准的新增或修改内容，尽快推进石油化学工业的排污许可证变更工作。

三是促进各地积极实施石油化学工业废水处理的协商间接排放控制要求，进一步推进石油化学工业水污染物处理减污降碳的力度。

## 9 标准第一次征求意见稿技术审查和公开征求意见情况

### 9.1 标准第一次征求意见稿技术审查情况

2018 年 11 月 23 日，生态环境部水生态环境司组织召开《石油化学工业污染物排放标

准》（GB 31571-2015）修改单（征求意见稿）技术审查会，与会专家听取了标准编制单位关于征求意见稿的主要技术内容、编制工作过程等情况汇报，经讨论，一致同意通过修改单征求意见稿技术审查。

## 9.2 标准公开征求意见情况

2019年1月14日~2月21日，生态环境部以环办标征函〔2019〕1号向有关单位征求意见。共征求98家单位意见，反馈意见共87条。原则采纳及部分采纳率为85.9%，未采纳率为14.1%。

## 9.3 主要反馈意见内容及处理情况

经梳理汇总，反馈意见主要集中在以下几个方面：

一是关于适用修改单的水污染物范围的意见。上海市生态环境局、中国石化工程建设有限公司等提出标准中已规定可以协商间接排放限值的8种污染物不应适用于修改单。本次修订过程中对8项水污染物补充间接排放限值，并针对不同去向，明确管控要求。

二是关于修改单提出的协商确定间接排放模式适用园区和污水处理厂范围的意见。海南省生态环境厅、中国石油和化学工业联合会建议将“园区污水处理厂”修改为“公共污水处理系统”。对此未采纳，主要考虑石化废水可能含有多种特征污染物，环境风险隐患较高，通常城镇污水处理厂主要针对生活污水进行工艺设计，不具备石化废水特征污染物的处理能力，因此修订过程中分别根据污染物排放去向明确管控要求。北京市环境保护科学研究院建议将“省级及以上工业园区”改为“工业园区”，对此意见采纳，本次修订过程中不再明确工业园区级别。

三是关于企业废水应通过单独的排水管网排入园区污水处理厂的含义问题。吉林省生态环境厅、泉港石化工业园区等单位提出应明确此表述含义，从节约成本和实际情况来看，建议企业废水应通过单独的排水管排入园区污水干管即可。对此予以采纳，目前标准修订过程中已经修改相关表述。

四是关于执行协商间接排放限值时污染物监测的相关要求的意见。如吉林省生态环境厅建议明确企业监测责任和联网时间期限，对此予以采纳或部分采纳。已按照近几年发布标准的统一要求进行规定。

## 10 标准送审稿第一次技术审查情况

2019年8月20日，生态环境部法规与标准司在北京主持召开标准送审稿技术审查会，并通过审查。

## 11 标准第二次征求意见稿技术审查情况

2026年2月5日，生态环境部水生态环境司在北京主持召开标准征求意见稿技术审查会，并通过审查。