

河南省造纸行业排污核算方法分析

庞 龙^{1,2}, 王旭青³, 叶长明^{1,2}, 周 军^{1,2}, 牛晓霞^{1,2}, 方少明^{1,2}

(1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 郑州 450001; 2. 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心, 郑州 450001; 3. 大河纸业有限公司, 郑州 450001)

摘 要:针对河南省造纸行业生产类型和产排污特征,结合目前污染源排污核算方法的优点和不足,对比分析物料衡算法、排污系数法和监测数据法在造纸企业排污核算中的应用.以河南省代表性造纸企业为例进行验算,分析各核算方法的优缺点及其适用条件,提出一种能够准确和公平的反映造纸企业污染物排放量的核算方法,为科学建立排污权交易制度提供支撑.

关键词:造纸行业;排污权交易;排放量;核算方法

中图分类号:X323

文献标志码:A

随着《中共中央关于全面深化改革若干重大问题的决定》《国务院关于支持河南省加快建设中原经济区的指导意见》(国发[2011]2号)和《财政部 环境保护部 发展改革委关于同意河南省开展主要污染物排污权有偿使用和交易试点的复函》(财建函[2012]116号)等指导性意见的出台,进一步加快推进了河南省排污权交易制度的建立.排污权交易制度是通过经济手段解决环境污染问题的一种重要途径,是依靠市场杠杆作用优化调节环境资源配置的一种有效方式^[1-4].对现有污染源进行准确的排污核算是保障交易一级市场和二级市场正常运转的重要环节,只有准确核算出污染物排放量,才能掌握企业排污权指标的使用情况,为排污权交易的开展奠定基础^[5-6].污染源核算方法依据不同的环境管理制度,所采用的排污核算方式、技术方法、统计口径和核算主体也不相同^[7-8].污染源排污核算方法主要有物料衡算法、排污系数法、监测数据法和类比法等.笔者根据河南省造纸企业生产类型和产排污特征,以典型企业为例,针对造纸废水中的化学需氧量和氨氮,以及废气中的二氧化硫和氮氧化物,对比分析各种核算方法的优点和不足,以期提供一套准确、公平且能够反映造纸行业特征的污染物核算方法,为河南省造纸行业排污权交易制度的建立提供参考.

1 河南省造纸行业生产类型及产排污特征

截至 2013 年,河南省制浆造纸企业共 253 家,生产原料以废纸、杨木枝丫材和麦草为主.造纸原料以废纸、杨木(枝丫材)和麦草为主.其中,废纸制浆造纸企业 160 余家,木浆造纸企业 42 家,麦草等非木材制浆造纸生产企业 8 家,年造纸产量分别为 410 万 t、257 万 t 和 55 万 t.造纸工艺主要有废纸脱墨法和非脱墨法制浆工艺,碱性过氧化氢化机法制浆工艺和烧碱法制浆工艺^[9].在前期调研中,根据造纸企业的生产类型、主要原料、生产工艺及规模,针对性地选择具有代表性的造纸企业,并对其生产信息进行了统计(见表 1).

制浆造纸企业生产过程排放的污染物主要是废水和废气,不同企业排放的废水量及水质不同,其中以商品浆为原料生产纸制品的企业,废水主要来源于纸机白水,经白水塔收浆后可大大降低废水中有机质含量,因此该类企业排放的废水中化学需氧量较低.制浆企业废水主要来源于制浆阶段,废水中含有高质量浓度的

收稿日期:2015-05-11;修回日期:2015-08-16.

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项子课题(2015ZX07210-002-003);河南省环境保护厅(豫财竞谈 2013-248);郑州轻工业学院博士科研基金项目(2013BSJJ023);郑州市科技局科技攻关项目(141PPTGG412).

第 1 作者简介:庞 龙(1983-),男,河南许昌人,郑州轻工业学院讲师,博士;研究方向为环境监测和环境化学.

通信作者:方少明,地址:河南省/郑州市/高新技术开发区/科学大道 166 号;E-mail:mingfang@zzuli.edu.cn.

木质素、纤维素和树脂酸盐等难以被微生物降解的成分,化学需氧量极高. 另外,采用麦草制浆的企业在洗草过程中也会排放高质量浓度有机废水,是造成废水中化学需氧量升高的一个重要因素之一. 制浆和造纸联合生产企业同时拥有制浆和造纸生产线,其废水产排污特征与上述两种类型企业类似,废水中化学需氧量主要来源于制浆阶段. 废水中氨氮的排放主要与制浆工艺有关,目前河南省造纸企业无亚铵法制浆工艺,在生产过程中氨氮质量浓度很低. 据统计,2013 年河南省造纸企业化学需氧量排放总量 2.54 万 t, 占全省排放总量的 1.88%;氨氮排放总量为 1112.8 t, 占全省排放总量的 0.77%^[10]. 造纸企业排放的废气主要来源于企业内部供热燃煤锅炉和自备电厂,产生的主要污染物为二氧化硫、氮氧化物和烟尘. 据统计,河南省造纸企业有脱硫设施 30 余套,但尚没有企业装配脱销设备. 2013 年河南省造纸行业二氧化硫和氮氧化物排放总量分别为 3.02 万 t 和 0.93 万 t, 分别占全省工业企业二氧化硫总量的 2.73%和 0.90%^[10].

表 1 河南省代表造纸企业生产信息

序号	企业类别	名称	生产规模/10 ⁴ t	主要原料	生产工艺	产量/10 ⁴ t
1	废纸制浆和造纸联合生产企业	邓州一鑫	6	混合废纸	脱墨法制浆	5.10
2		银鸽二基地	30	废纸	非脱墨法制浆	33
3		舞钢海明	15	废纸	脱墨法制浆	10
4		新乡鸿泰	10	混合废纸 稻麦草	脱墨法制浆 碱法蒸煮制浆	7.58
5		鹤壁惠协	5	混合废纸	脱墨法制浆	1.50
6		河南飞达	10	废纸	非脱墨法制浆	8.20
7	其他制浆和造纸联合生产企业	新乡新亚	80	稻麦草 杨木木片 废纸	烧碱法制浆 碱性过氧化氢机法制浆 非脱墨法制浆	69.84
8		白云纸业	30.4	稻麦草	碱法蒸煮+ECF 漂白制浆	25.60
9		濮阳龙丰	15	枝桠材	碱性预处理热磨机械制浆	10.80
10		新乡兴泰	6.8	稻麦草	碱法蒸煮制浆	2.80
11	制浆企业	河南瑞丰	15	杨木枝桠材	碱性过氧化氢机法制浆	15
12	造纸企业	卫辉协和	1.5	/	/	<1.0

2 排污核算方法在造纸企业中的应用

污染源排污核算方法主要有物料衡算法、排污系数法和监测数据法. 根据河南省造纸行业生产类型和产排污特征,对各核算方法的优缺点进行对比分析. 以表 1 中某代表企业为例,采用不同核算方法分别对化学需氧量、氨氮、二氧化硫和氮氧化物分别进行验算.

2.1 排污核算方法

2.1.1 造纸企业废水中主要污染物的核算方法

2.1.1.1 物料衡算法

根据物质不灭定律,在生产过程中投入系统的物料总量等于产生的产品总量与物料流失量的总和. 其计算通式如下:

$$\sum G_{投入} = \sum G_{产出} + \sum G_{流失}.$$

式中: $\sum G_{投入}$ — 投入系统的物料总量, t;

$\sum G_{产出}$ — 产出的产品量, t;

$\sum G_{流失}$ — 为物料流失量, t.

造纸行业生产工艺复杂,中间环节多,采用物料衡算法核算废水污染物比较困难. 物料衡算法一般用于单一物质的核算,而化学需氧量为混合物,一般不采用物料衡算法进行核算.

2.1.1.2 排污系数法

排污系数法也称经验算法,根据在正常技术经济、污染治理水平及管理条件,生产某单位产品所排放的污染物数量的统计平均值,乘以产品产量得出污染物排放量的方法. 造纸企业生产过程包括制浆和抄造两

个环节,采用排污系数法核算时应包括两个阶段污染物排放量之和,计算公式表达如下:

$$G_i = \sum_{i=1}^n A_i K_i + \sum_{i=1}^n B_i J_i.$$

式中: G_i ——第 i 个造纸企业污染物排放量, t/a;

A_i ——第 i 个制浆生产线纸浆产量, t/a;

K_i ——第 i 个制浆阶段化学需氧量排污系数, g/t 浆;

B_i ——第 i 个抄造生产线纸制品产量, t/a;

J_i ——第 i 个抄造阶段化学需氧量排污系数, g/t 纸.

第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册中根据制浆造纸企业的生产原料、工艺、规模、产品和末端治理措施分别给出了化学需氧量和氨氮的产排污系数^[11]. 由于造纸企业原料种类多、工艺多样、产品类型繁多且装备水平相差较大,需在详细掌握企业生产情况的条件下才能得出较为真实的结果. 另外,产排污系数范围宽泛,也会对核算结果的准确性造成影响.

2.1.1.3 监测数据法

监测数据法是通过实际监测污染源排污基本参数的方法计算污染源排污情况,代表性方法有在线监测法和定期监测法,主要实测参数有污染物的质量浓度、流量和时间等,计算公式可以表达为:

$$G_i = Q \times C \times T \times 10^{-6}.$$

式中: G_i ——污染物排放量, t/a;

Q ——单位时间废水排放量, m³/h;

C ——污染物排放浓度, mg/L;

T ——排放时间, h.

监测数据法直接选用废水、废气污染物监测的浓度值(质量浓度)及流量进行核算,不受治污设施变化的影响,治污设施的变化直接体现在质量浓度的变化中,故监测数据法并不依赖于治污设施本身来核算污染物排放量. 监测数据来自分析仪器,在质量得到保证的前提下,数据最为可靠. 监测数据主要来源有环境保护主管部门提供的在线监控数据,企业提供的日常监测数据和具有相关资质的第三方检测机构提供的委托监测数据. 在线监测数据由环保部门监督管理,可信度最高,结果也最为可靠,但在线监控设施尚未完全普及,同时为保证在线监控系统的正常运行,需要投入大量的人力、财力和物力. 日常监测数据来自于企业内部对排污情况的日常监控,由企业负责抄报,数据的可靠性与企业日常管理水平和对监测设备的维护程度相关,可信度较低. 委托监测由具有相关资质的分析测试公司进行监测,数据可信度高,但监测频次有限,只能反映实际工况条件下的污染物排放情况(见表 2).

2.1.2 造纸企业废气中主要污染物的核算方法

2.1.2.1 物料衡算法

物料衡算法用于核算废气中二氧化硫和氮氧化物的公式表达如下^[12]:

$$G_{\text{SO}_2} = 2 \times B \times F \times S \times (1 - N). \quad (1)$$

式中: G_{SO_2} ——二氧化硫排放量, kg;

B ——燃料煤(油)消耗量, kg;

F ——二氧化硫转化率, %;

S ——燃料中的含硫量, %;

N ——脱硫效率, %.

$$G_{\text{NO}_x} = 1.63 \times B \times (N \times \beta + 0.000\ 938). \quad (2)$$

式中: G_{NO_x} ——氮氧化物排放量, kg;

B ——燃料煤(油)消耗量, kg;

β ——燃料中氮的转化率, %;

N ——燃料的含氮量, %.

2.1.2.2 排污系数法

目前国家和地方尚没有规定造纸企业二氧化硫和氮氧化物产排污系数,即不能采用排污系数法核算造纸企业废气中污染物排放量。

2.1.2.3 监测数据法

对制浆造纸企业废气中污染物的监测数据同样来源于环保部门的在线监控数据、企业内部日常监测数据和委托监测数据,其中以在线监控数据可信度最高,最能反映企业实际污染物排放量,但不足之处在于受人力、财力、物力限制,环保部门仅对部分重点监控企业安装了在线监控设备。

表 2 排污核算方法在造纸行业中的应用对比

污染物	物料衡算法	排污系数法	监测数据法
化学需氧量 氨氮	造纸企业生产工艺复杂,影响因素多,一般不用于化学需氧量和氨氮排放量的核算。	应用广泛,使用方便,需要根据企业的实际生产情况确定排污系数,部分系数与实际偏差较大,需重新修订。	相对精确,数据可靠.受监测设备的维护、管理、人员的操作水平以及监测频次影响较大,不同来源的监测数据有差异。
二氧化硫 氮氧化物	在掌握企业详细生产情况的前提下,核算结果较为可靠。	没有规定排污系数,不宜用于造纸企业二氧化硫和氮氧化物排放量的核算。	

2.2 排污核算方法对比分析

2.2.1 二氧化硫和氮氧化物的核算

例 1:某造纸企业 2014 年产量 69.84 万 t,燃煤 44.25 万 t,煤炭含硫量 0.53%,总烟气量 42.48 万 m³,脱硫设施 7 套,脱硫效率 85%,求二氧化硫和氮氧化物年排放总量。

采用物料衡算法进行核算:

根据公式(1): $G_{SO_2}=1.6\times 442\,480\times 0.53\%\times 0.15\,t\approx 562.83\,t$

造纸企业供热锅炉一般采用层燃炉,含氮量为 1.5%,氮氧化物转化率为 50%,根据公式(2): $G_{NO_2}=1.63\times 442\,480\times (1.5\%\times 50\%+0.000\,938)\,t\approx 6086.56\,t$ 。

采用监测数据法进行核算,结果见表 3。

表 3 造纸企业二氧化硫和氮氧化物监测数据 t/a

企业名称	在线监测		日常监测		委托监测	
	二氧化硫	氮氧化物	二氧化硫	氮氧化物	二氧化硫	氮氧化物
企业 A	/ ^a	/	660	1857	917.74	646.77

注:^a无 2014 年在线监控数据

物料衡算法和监测数据法核算得到的二氧化硫排放量较为一致,氮氧化物差别较大。日常监测数据与委托监测数据相差较大。在掌握造纸企业实际生产情况的前提下,物料衡算法可以较为准确地核算出企业二氧化硫和氮氧化物的排放量,并可以与监测数据法相互验证。

2.2.2 造纸企业化学需氧量和氨氮的核算

造纸企业化学需氧量和氨氮的排放量与制浆原料、生产工艺、生产类型和末端治理技术相关。目前,我省制浆原料主要有废纸、麦草和杨木(枝丫材),相应的采用的制浆工艺有废纸脱墨/非脱墨制浆、烧碱法制浆和碱性过氧化氢化机法制浆工艺。从生产类型上又可以分为制浆企业、制浆和造纸联合生产企业以及无制浆生产线,通过购买商品浆进行生产的造纸企业。

针对河南省造纸行业总体特征,本文举例进行说明。

采用排污系数法进行核算:

根据手册,制浆造纸企业化学需氧量和氨氮排放量为制浆阶段和抄造阶段排放量之和,两部分排放量应分别进行核算。对于大中型制浆生产线,2000 年后投产的生产线化学需氧量和氨氮取低值,1990—2000 年投产的生产线排污系数取中值,1990 年以前投产的生产线排污系数取高值;化学浆制浆生产线应调查是否有碱回收设施分别选取排污系数。根据表 4 中所列企业信息,企业 A 和 B 属大型企业,生产线为 2000 年后投产运行,排污系数应取低值,同时企业 A 化学浆生产线有碱回收设施,按手册中“有碱回收设施”情况计算排污系数。企业 C 属小型造纸企业,无制浆生产线,复写纸采用涂布工艺,工艺中生产用水以刷洗和冷却为主,

因此排污系数取中值^[11],排污系数和核算结果见表 4. 制浆和造纸联合生产企业 A、制浆企业 B 和造纸企业 C 化学需氧量年排放总量分别为 6578 t、643.75 t 和 6 t;氨氮年排放总量分别为 81.95 t、2.88 t 和 0.26 t.

根据表 4 和表 5 可知,排污系数法与监测数据法核算结果有较大差距. 排污系数来源于第一次全国污染源普查,是根据当时的全国造纸行业生产状况统计得到的经验系数. 由于近年来造纸行业,尤其是大型企业工艺革新、装备水平和污染物治理水平不断提高,单位产品污染物排放量不断降低,造成排污系数法核算结果偏大. 另一方面,在线监控、日常监测和委托监测数据也存在一定差异. 虽然在线监控数据可靠性最高,但尚未全面普及. 企业内部日常监测数据缺乏有效监管,可靠性较差. 受监测频次和实际工况的影响,委托监测数据也难以准确反映企业全年污染物排放量.

表 4 制浆造纸企业废水中 COD 和 NH₃-N 排污系数法核算结果

企业名称	排污环节	原料	产量/10 ⁴ t	工艺	COD		NH ₃ -N	
					排污系数(g/t, 产品)	核算量/t	排污系数(g/t, 产品)	核算量/t
企业 A	制浆阶段	废纸浆	12.0	脱墨法	2380	285.6	52	6.24
		草浆	22.3	烧碱法	19750	4404.25	192	42.82
		木浆	16.7	APMP	6250	1043.75	28	4.686
	抄造阶段	产品	产量/10 ⁴ t	工艺	排污系数(g/t, 产品)	核算量/t	排污系数(g/t, 产品)	核算量/t
		瓦楞纸	18.3	抄纸	1050	192.15	25	4.585
		文化纸	32.5	抄纸	1450	471.25	41	13.33
企业 B	制浆阶段	原料木浆	产量/10 ⁴ t	工艺名称 APMP	排污系数(g/t, 产品)	核算量/t	排污系数(g/t, 产品)	核算量/t
			10.3		6250	643.75	28	2.88
企业 C	抄造阶段	产品无碳复写纸	产量/10 ⁴ t <1.0	工艺抄纸	排污系数(g/t, 产品) 600	核算量/t 6	排污系数(g/t, 产品) 26	核算量/t 0.26

注:企业 A 为制浆和造纸联合生产企业,企业 B 为制浆企业,企业 C 为造纸企业,APMP 为碱性过氧化氢化机法制浆工艺

表 5 造纸企业化学需氧量和氨氮监测数据

t/a

企业名称	在线监测		常规监测		委托监测	
	化学需氧量	氨氮	化学需氧量	氨氮	化学需氧量	氨氮
企业 A	883.02	/ ^a	100.45	9.99	109.06	13.31
企业 B	—	27.35	69.01	1.19	206.41	10.3
企业 C	—	—	13.09	0.41	—	—

注:企业 A 为制浆和造纸联合生产企业,企业 B 为制浆企业,企业 C 为造纸企业;^a 无 2013 年在线监测数据.

3 结 论

对以上 3 种排污核算方法的基本原理及其优缺点进行对比分析,再以代表性造纸企业为例进行验算,可以看出监测数据法能够直接反映企业主要污染物排放量,所得到的数据最为直接,可信度最高;物料衡算法是根据企业一些基本生产信息对污染物排放量做出的推算,是一种间接的方法,核算结果受企业工况条件影响较大;排污系数法是在掌握企业详细生产信息的前提下,采用经验系数进行测算的间接方法,具有时间局限性. 因此,针对制浆造纸企业,在选择使用排污核算方法时,应遵循以下原则:

(1)以监测数据法为主要核算方法. 监测数据法的数据来源优先采用环保部门依法校验且运行正常的在线检测设备提供的监测数据. 没有安装在线监测设备的企业,可委托具有相关资质的第三方检测公司,定期对企业污染物排放量进行监测. 企业内部日常监测数据可信度最低,仅可作为参考.

(2)若企业没有安装在线监测设备,同时委托监测频次较少,应在详细掌握企业生产信息的前提下,采用物料衡算法进行排污核算. 排污系数手册颁布时间较早,具有时间局限性,排污核算数据较大,应根据现阶段河南省造纸行业特点和产排污特征进行修正. 有地方流域排放标准的地区,造纸企业应优先执行地方流域排放标准中规定的排水量及污染物排放浓度.

(3)根据造纸行业特点及产排污特征,没有监测数据来源的造纸企业,其废水中化学需氧量和氨氮可采用排污系数法进行核算,废气中二氧化硫和氮氧化物可采用物料衡算法进行核算。

(4)监测数据法所得的核算结果应与物料衡算法或排污系数法相互对照和验证,结果相差较大时,应在分析具体原因后,以最大值作为污染物的排放量数据。

参 考 文 献

[1] 王 强,姜 瑞,曾红云,等.中国污染物排污权交易发展及问题探析[J].环境科学与管理,2014,39(6):77-81.

[2] 吴 健,马 中,网 潇.我国排污权交易若干问题的思考与展望[J].环境保护,2014(18):24-27.

[3] 杜群飞.当前排污权交易市场化机制的问题及对策研究[J].生态经济,2015,31(1):103-108.

[4] 张永亮,俞 海,丁杨阳,等.排污权有偿使用和交易制度的关键环节分析[J].环境保护,2015(10):40-42.

[5] 冯元群,康 颖,童国璋,等.排污权交易中污染源排污核算技术方法的分析[J].环境污染与防治,2009,31(7):92-96.

[6] 蒋洪强,王金南,葛察忠.中国污染控制政策的评估及展望[J].环境保护,2008(12):15-19.

[7] 蒋洪强,王金南,葛察忠.中国污染控制政策的评估及展望[J].环境保护,2008(12):15-19.

[8] 李 铁.污染物排放量的基本计算方法解析[J].考试周刊,2013(36):196.

[9] 中国造纸学会.2013 年中国造纸年鉴[M].北京:中国轻工业出版社,2014.

[10] 河南省环境保护厅.2013 年河南省环境统计[M].郑州:河南省环境保护厅,2013.

[11] 第一次全国污染源普查资料纂委员会.第一次全国污染源普查工业污染源产排污系数手册[M].北京:中国环境科学出版社,2011.

[12] 国家环境保护总局.排污收费制度[M].北京:中国环境科学出版社,2003.

Analysis of Pollution Emissions Accounting Methods for
Paper Making Industry in Henan Province

PANG Long^{1,2}, WANG Xuqing³, YE Changming^{1,2}, ZHOU Jun^{1,2}, NIU Xiaoxia^{1,2}, FANG Shaoming^{1,2}

(1. Department of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
2. Collaborative Innovation Center of Environmental Pollution Control and Ecological Restoration, Zhengzhou 450001, China;
3. Da he Paper Limited Company, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Based on the production types and characteristics of pollutant generation and discharge, material balance algorithm, measurement and experience factor, which are commonly used in currently were applied on paper making industries in Henan province with the comparison of advantages and disadvantages of each method. Using typical paper making enterprises as example, the advantages and disadvantages, as well as their application conditions were analyzed. This paper aimed to provide research foundation for proposing an accurate and fair accounting method fitting for the characteristics of paper making industry in Henan province, and also providing valuable reference to the establishment of emission trading system.

Keywords: paper making industry; emission trading; discharge amount; accounting method