



引用格式: 庞龙, 庞榕, 袁壹婷, 等. 河南省造纸行业污染物排放状况与废水治理措施[J]. 轻工学报, 2016, 31(5): 30-35.

中图分类号: X793 文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1553.2016.5.006

文章编号: 2096-1553(2016)05-0030-06

河南省造纸行业污染物排放状况与废水治理措施

The pollutants emissions and wastewater treatment techniques of papermaking industry in He'nan Province

庞龙¹, 庞榕², 袁壹婷¹, 叶长明¹, 方少明¹
PANG Long¹, PANG Rong², YUAN Yi-ting¹, YE Chang-ming¹, FANG Shao-ming¹

- 1. 郑州轻工业学院 材料与化学工程学院, 河南 郑州 450001;
- 2. 黄河科技学院 医学院, 河南 郑州 450000
- 1. College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;
- 2. College of Medicine, Huanghe Science and Technology College, Zhengzhou 450000, China

关键词:
造纸行业; 废水治理;
排放总量确认

Key words:
paper making industry;
wastewater treatment;
total emission
identification

摘要: 河南省造纸及纸制品企业主要分布在淮河、海河、黄河和长江及其支流河系沿岸, 污染物排放主要集中在淮河流域. 造纸及纸制品企业制浆原料主要有杨木(枝桠材)、麦草、龙须草和废纸. 制浆工艺主要包括碱性过氧化氢化机法制浆、烧碱法制浆和废纸制浆. 企业污染物治理普遍采用的末端治理技术是物理+厌氧+好氧生物处理+深度化学处理组合工艺.

收稿日期: 2016-01-07

基金项目: 河南省环境保护厅招标项目(豫财竞谈2013-248); 环境污染治理与生态修复河南省协同创新中心开放基金项目(XTCX-010); 郑州轻工业学院博士科研基金项目(2013BSJJ023)

作者简介: 庞龙(1983—), 男, 河南省许昌市人, 郑州轻工业学院讲师, 博士, 主要研究方向为环境污染化学.

Abstract: The papermaking industry in He'nan Province is distributed mainly along the Huaihe River, Haihe River, Yellow River, Yangtze River and its tributaries, and the pollutants emissions are mainly concentrated in the Huaihe River. Cotton wood (branch material), wheat straw, binate, and waste paper are the main raw materials for papermaking enterprises in He'nan Province. The pulping technique includes alkaline peroxide mechanical pulping, alkaline decomposition, and wastepaper pulping. The commonly used final treatment technology by papermaking enterprises is a combination technology, which is usually constituted by physical treatments, anaerobic and aerobic biological treatment, and advanced treatment by chemical method.

0 引言

河南省造纸行业历史悠久,企业数量众多,但大部分企业规模较小,且设备陈旧,技术落后,清洁生产水平普遍不高,污染治理压力大,导致产品附加值低,缺乏市场竞争力。近年来,随着《国家环境保护“十二五”规划》《节能减排“十二五”规划》《河南省“十二五”主要污染物排放总量控制规划》《河南省“十二五”节能减排综合性工作方案》等相关政策的出台,河南省造纸行业面临的压力空前巨大,亟需通过产业结构调整、提高生产装备水平、改进污染治理措施等手段,使该行业得以持续健康发展。环境经济手段是解决环境问题的一种重要途径:依靠市场杠杆作用优化调节环境资源配置,从而起到消减污染和保护环境的作用^[1]。排污权交易制度是优化配置环境容量资源、促进产业结构调整 and 污染物减排、推动经济增长方式转变、实现环境与经济协调发展的有效市场手段^[2-3]。在排污权交易制度实施过程中,总量控制是前提和基础。科学的初始排污权指标核定与分配方法是保障交易一级市场和二级市场可靠运作的重要环节,也是交易实施最重要的基础性工作与前置性条件^[4-5]。虽然国内外对污染物排放总量确认技术与方法的研究已有一些报道,但这些方法都还不成熟,还有待进一步研究和探索。河南省在2012年制定了《河南省主要污染物排污权有偿使用和交易试点方案》(豫政函[2012]1号),并报送国家环境保护部。随后,财政部、环保部和国家发展改革委员

会三部委同意在河南省全省境内开展排污权有偿使用和交易试点工作。为加快推进排污权交易制度在河南省的实施,并为后续推行排污权交易制度奠定理论基础及技术支持,河南省环境保护厅决定先期开展火电、水泥和造纸三个行业主要污染物排放总量确认技术研究。

郑州轻工业学院承担了“河南省造纸行业排污单位主要污染物排放总量确认技术与方法研究”课题。通过查阅文献资料、现场调研和专家咨询等方式,课题组详细分析了国内外造纸行业污染物排放总量确认技术的进展,继而河南省造纸行业发展概况、行业特点、产排污特征,以及污染治理水平进行深入调研。按照相关要求,本文以2013年为基准年,对2011—2013年河南省造纸行业污染物排放状况及废水治理措施进行分析,以便为构建一套符合河南省造纸行业特征的污染物排放总量确认技术与方法奠定基础。

1 河南省造纸行业概况

河南省统计局提供的数据显示,2013年河南省规模以上造纸及纸制品企业共380家,机制纸及纸板产量826.11万吨,占全国总产量的8.17%,比2012年减少10.4%;主营业务收入、利润、利税分别为900.91亿元、74.10亿元和101.72亿元,在河南省工业增加值、利润总额、利税总额中分别占比5.64%,3.59%和3.72%。比2012年分别减少2.36%,14.26%和10.72%;从业人数约10.78万人,较2012年同期下降6.83%。由此可见,河南省造纸行业无

论是产量还是经济效益,较之往年均出现不同程度的下滑趋势。同时,造纸及纸制品行业在河南省工业生产总产值中所占比重较小,反映了我省造纸行业数量多、规模小、装备水平落后、生产产值不高的结构性缺陷^[6-7]。

根据河南省环境保护厅提供的资料,造纸及纸制品企业在全省 18 个地市均有分布(见图 1),但主要集中在郑州、新乡、焦作和安阳,约占河南省造纸及纸制品企业总数的 60%,其中郑州 68 家,新乡 40 家,焦作 29 家,安阳 15 家。虽然数量众多,但规模以上造纸及纸制品企业相对较少。截至 2013 年底,年生产能力 50~100 万吨企业 2 家,30~50 万吨企业 5 家,30 万吨以下企业 203 家。年生产能力超过 10 万吨的企业仅有 28 家,其年产量却占到了河南省 2013 年机制纸及纸板产量的 65% 以上^[8]。

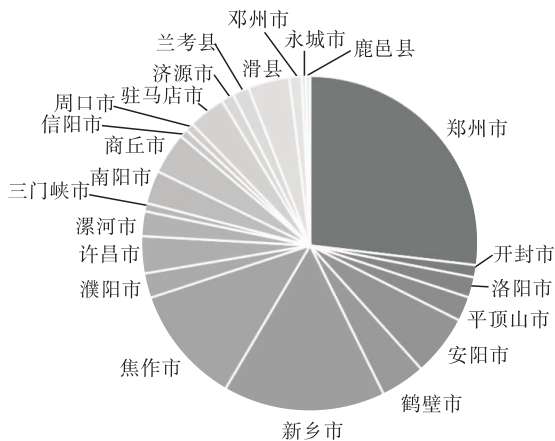


图 1 河南省造纸企业分布示意图

Fig. 1 Distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

长期以来,河南省造纸及纸制品企业生产原料主要以麦草为主,废水治理难度大,环境污染问题突出。近年来,环保监管力度不断加强,客观上推动了造纸行业原料结构调整。2013 年,河南省以麦草等非木材为原料的化学、半化学制浆造纸企业 8 家,纸产量约为 55 万吨,约占全省纸制品产量的 7.8%;木浆造

纸企业约 42 家,产量为 257 万吨,约占全省纸制品产量的 33.8%;废纸制浆造纸企业 160 余家,产量为 410 万吨,约占全省纸制品产量的 58.4%。以麦草为原料的制浆造纸企业所占比重大幅下降,而废纸制浆造纸和木浆造纸企业所占比重加大。原料结构的优化调整有利于缓解环境保护的压力,对河南省造纸及纸制品行业的可持续发展起到了积极作用^[8-9]。

2 河南省造纸行业污染物排放状况

2.1 河南省造纸行业污染物排放流域分布

河南省造纸及纸制品企业主要分布在淮河、海河、黄河和长江及其支流河系沿岸。其中,117 家分布在淮河流域,年废水排放量、化学需氧量(COD)和氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)排放量分别占全省造纸企业排放总量的 48.85%,52.54% 和 61.57%;39 家分布在黄河流域,年废水排放量、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 13.21%,12.43% 和 14.78%;83 家分布在海滦河流域-海河流域,年废水排放量、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 28.11%,28.53% 和 19.54%;13 家分布在长江流域,年废水排放量、COD 和 $\text{NH}_3\text{-N}$ 排放量分别占全省造纸企业排放总量的 6.40%,4.80% 和 4.19%。数据显示,淮河流域造纸行业污染物排放最为集中(见表 1)。

表 1 2013 年河南省造纸企业流域分布及主要污染物排放情况

Table 1 He'nan Province watershed distribution and discharge of pollutants in 2013

所在流域	造纸企业/个	废水排放量/(万吨·a ⁻¹)	COD 排放量/(万吨·a ⁻¹)	$\text{NH}_3\text{-N}$ 排放量/(t·a ⁻¹)
淮河流域	117	9 790.25	1.86	677.28
海河流域	83	5 633.14	1.01	214.96
黄河流域	39	2 646.71	0.44	162.60
长江流域	13	1 282.50	0.17	46.07

2.2 造纸及纸制品行业污染物排放情况

2013 年河南省 COD 排放总量为 135.42 万吨,其中工业源排放量 17.07 万吨,造纸和纸制品业 COD 排放量为 3.54 万吨,分别占全省排放总量和工业源排放量的 1.88% 和 14.88%。与 2012 年和 2011 年相比,COD 排放量分别消减 35.37% 和 52.52%。随着近几年河南省造纸及纸制品企业产品产量逐年递减,COD 排放量也呈现递减趋势。2011—2013 年,河南省造纸及纸制品企业 COD 排放量平均递减率约为 18.24% (见表 2)。河南省造纸行业分布范围广,呈现出污染广泛、相对集中的特点。新乡、郑州、平顶山、驻马店造纸及纸制品企业 COD 排放量位居前列,分别为 7 016.29 t,4 206.43 t,4 822.15 t 和 4 125.59 t,占全省 COD 年排放总量的 56.94% (见图 2)。

2013 年,河南省 NH₃—N 排放量 14.42 万吨,

其中工业源排放量 1.23 万吨。造纸和纸制品行业 NH₃—N 排放量为 1 112.80 t, 占全省工业源 NH₃—N 排放量的 9.05%。与 2012 年和 2011 年相比,2013 年河南省造纸及纸制品企业 NH₃—N 年排放总量分别下降 14.83% 和 40%。从地区分布来看,平顶山、驻马店和新乡造纸及纸制品企业 NH₃—N 排放量位居前列,分别为 178.84 t,173.73 t 和 148.67 t,占全省造纸及纸制品企业 NH₃—N 排放总量的 45% (见表 2 和图 3)。

3 造纸及纸制品行业废水治理措施

制浆和造纸的不同生产环节,其废水排放量、污染物组成不同,需采用相应的废水处理措施^[11-12]。目前,河南省造纸及纸制品行业制浆原料主要有杨木(枝桠材)、麦草、龙须草和废纸。制浆工艺主要包括碱性过氧化氢化机法制浆、烧碱法制浆和废纸制浆(见表 3)。本文按照

表 2 2011—2013 年河南省造纸行业 COD 和 NH₃—N 排放量

Table 2 COD and NH₃—N emission of paper making industry in He'nan province during 2011—2013

项目	2011 年			2012 年			2013 年		
	机制纸	纸板产品	纸浆产量	机制纸	纸板产品	纸浆产量	机制纸	纸板产品	纸浆产量
造纸行业纸与纸浆总产量/万吨	902.62	279.76	725.90	723.56	194.41	614.73	681.63	171.47	560.83
造纸行业纸与纸浆产量递减率/%	—	—	—	19.84	30.51	15.31	5.79	11.80	8.77
造纸行业 COD 总排放量/t	53 541.12			39 306.82			35 422.19		
造纸行业 COD 总排放量递减率/%	—			26.59			9.88		
造纸行业 NH ₃ —N 总排放量/t	1 854.52			1 306.57			1 112.80		
造纸行业 NH ₃ —N 总排放量递减率/%	—			29.54			14.83		

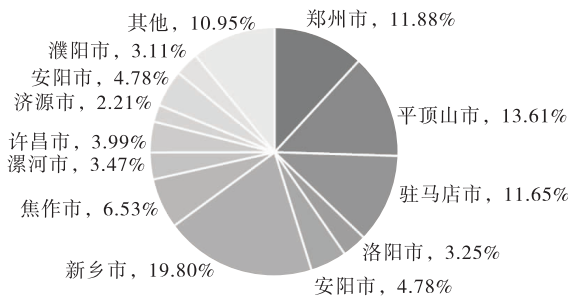


图 2 河南省造纸行业 COD 排放量分布示意图

Fig. 2 COD emissions distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

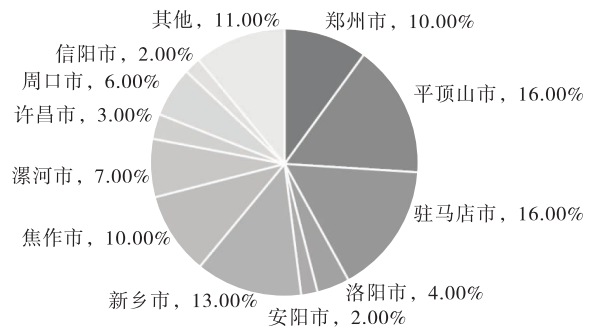


图 3 河南省造纸行业 NH₃—N 排放分布图

Fig. 3 NH₃—N emissions distribution diagram of paper making industry in He'nan Province

制浆工艺类型分别对造纸及纸制品企业污染治理措施进行归纳。

3.1 化学法制浆

河南省造纸及纸制品企业普遍采用碱法制浆,其废液几乎集中了制浆造纸过程中 90% 的污染物,包含大量木质素、半纤维素、色素、残碱及其他溶出物.物理 + 厌氧 + 好氧生物处理 + 深度化学处理组合工艺是目前普遍采用的末端治理技术.此外,污染物还包括洗草废水、中段水、纸机白水和办公生活废水.洗草废水中含有大量草屑、泥沙等固体悬浮物,增加了废水中 COD 含量,一般采用厌氧处理 + 好氧处理 + 三级处理工艺.中段水和办公及生活污水污染负荷相对较低,处理措施直接采用好氧处理 + 三级处理,典型的工艺流程见图 4.

表 3 河南省造纸行业主要制浆工艺

Table 3 The pulp technology of paper making industry in He'nan Province

产品	原料	制浆工艺	代表企业
化学机械浆	杨木 (枝桠材)	碱性过氧化氢化机法	焦作瑞丰纸业有限公司
化学浆	麦草	烧碱法	新乡新亚纸业集团有限公司 驻马店市白云纸业有限公司
	龙须草		淅川县造纸厂
废纸浆	混合纸	脱墨法	河南新乡鸿泰纸业有限公司 邓州市一鑫实业有限公司
	旧箱板纸	非脱墨法	漯河银鸽实业集团有限公司 河南飞达技术产业股份有限公司

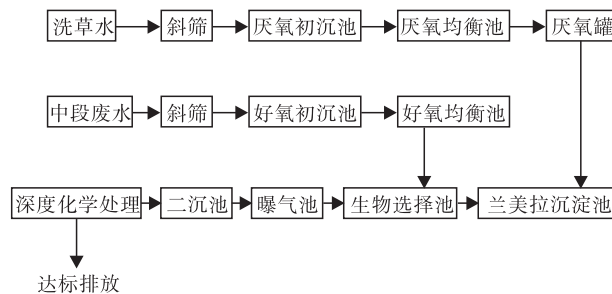


图 4 化学法制浆企业废水治理技术示意图

Fig. 4 Waste water treatment technology diagram of chemical pulping enterprise

3.2 化学机械法制浆

河南省化学机械法制浆工艺普遍采用碱性过氧化氢化机法制浆,制浆废水主要来自于木片洗涤、化学与处理残液和浆料的洗涤、筛选等生产环节,主要成分为木素降解产物、多糖类和有机酸类等.末端处理技术包括高浓度化机浆废水预处理、厌氧处理、低浓度水预处理、好氧处理、沼气处理、污泥处理等.深度处理系统采用催化氧化技术,工艺流程图见图 5.

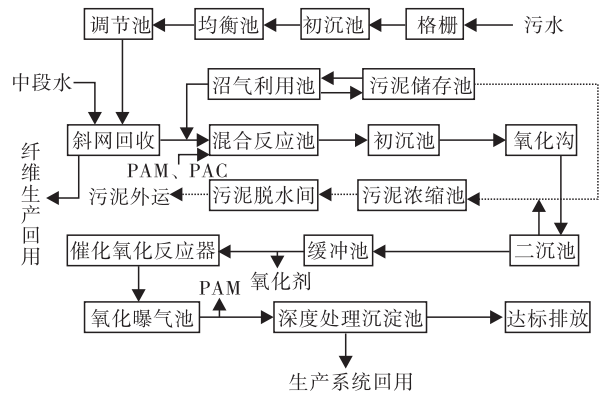


图 5 化学机械制浆企业废水治理工艺流程图

Fig. 5 Waste water treatment process flow diagram of chemi-mechanical pulping enterprise

3.3 废纸制浆

废纸制浆产生的废水主要来自废纸的碎解和疏解,废纸浆的洗涤、筛选、净化,废纸的脱墨、漂白以及抄造过程.废水中的悬浮物主要是纤维、矿物填料、油墨微粒、胶体状有机物或无机物.有机物组分主要是碳水化合物,来自纤维素、半纤维素或木质素的降解及淀粉.废纸制浆废水排水量及 COD 排放负荷均明显小于化学法制浆和化学机械法制浆工艺,并且比较容易由生物法处理,一般采用物理 + 好氧生物处理技术(见图 6).

4 结语

在国家和地方相关政策法规的推动下,河南省造纸及纸制品行业近年来装备水平得到较

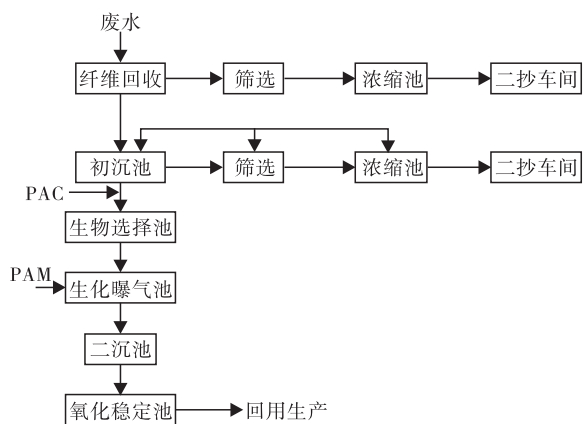


图6 废纸制浆企业废水治理工艺流程图

Fig. 6 Waste water treatment process flow diagram of wastepaper pulping enterprise

大提高,清洁生产水平不断完善,污染治理技术不断进步.但企业因生产规模普遍较小,生产装备相对落后,原料结构不合理.从环境保护角度上分析,建议河南省造纸行业优先扶持重点企业,进一步改善原料结构,合理调整企业布局,严格限制造纸企业建设项目的审批权限.

参考文献:

[1] 朱皓云,陈旭.我国排污权交易企业参与现状与对策研究[J].中国软科学,2012(6):15.
 [2] 王广起,张德升,吕贵兴,等.排污权交易应用研究[M].北京:中国社会科学出版社,2012.
 [3] 史岩松.污权交易对环境保护的作用浅析——以山西省排污权交易为例[J].资源节约与

环保,2014(11):131.

[4] 任艳红,周树勋.基于总量控制的排污权交易机制改革思路研究[J].环境科学与管理,2016,41(3):19.
 [5] 周树勋,任艳红.排污权核定及案例[M].杭州:浙江人民出版社,2014.
 [6] 河南省统计局.2012年河南省统计年鉴[EB/OL].(2015-04-20)[2016-01-01].
<http://www.ha.stats.gov.cn/hntj/lib/tjnj/2013/indexch.htm>.
 [7] 河南省统计局.河南省统计年鉴[EB/OL].(2015-04-20)[2016-01-01].
<http://www.ha.stats.gov.cn/hntj/lib/tjnj/2014/indexch.htm>.
 [8] 河南省环境保护厅.2013年河南省环境统计年报[EB/OL].(2014-08-14)[2016-01-01].
<http://www.hnep.gov.cn/tabid/435/Infoid/12813/Default.aspx>.
 [9] 中国造纸学会.2012年中国造纸年鉴[M].北京:中国轻工业出版社,2012.
 [10] 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,2013.
 [11] 刘秉钺,高扬,刘秋娟,等.造纸工业污染控制与环境保护[M].北京:中国轻工业出版社,2006:64-159.
 [12] 刘秉钺,王双飞.制浆造纸污染控制[M].北京:中国轻工业出版社,2011.