

# 炼油污水厂 COD 分析仪使用中存在的问题及对策

## Problems and Countermeasures Existing in the Use of COD Analyzer in Oil Refinery and Sewage Plant

吕卓

Zhuo Lv

中国石油宁夏石化公司质检中心 中国·宁夏 银川 950026

China Petroleum Ningxia Petrochemical Company Quality Inspection Center, Yinchuan, Ningxia, 950026, China

**摘要:** 化学需氧量 (COD) 指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂氧化 1 升水样中还原性物质所消耗重铬酸钾相对应的氧的质量浓度, 以氧的 mg/L 来表示。COD 反映了水中受还原性物质污染的程度, COD 作为有机物相对含量的指标之一, 是中国实施污染物排放总量控制的重要指标, 也是各个水质监测部门的主要监测指标, 重铬酸钾滴定法哈希 CODmaxII 分析仪它具有量程范围宽, 量程自动切换, 抗氯离子能力强、氧化率高、使用寿命长、故障智能自诊断功能、操作简便, 结果准确等优点。宁夏石化公司炼油厂总共有 4 套 COD 分析仪分别安装在 401 单元入口小屋, 回用水小屋 (两套) 401 外排出口小屋。但仪表实际运行和日常的维护中会出现一些问题, 既影响设备正常运行, 又对仪表寿命产生影响, 并且使工艺不能得到准确新鲜的样品水 COD 指标。随着 COD 分析仪的重要性和普及性不断增长。中国工业生产中大部分企业逐渐加大 COD 分析仪的使用力度, 以达到监测污水处理情况, 保护环境的目的。

**Abstract:** Chemical Oxygen Demand (COD) refers to the mass concentration of oxygen corresponding to potassium dichromate used as an oxidant to oxidize a reducing substance in 1 liter of water sample under strong acid and heating conditions, expressed in mg/L. COD reflects the degree of pollution caused by reducing substances in water. As one of the indicators of the relative content of organic matter, COD is an important indicator for China's implementation of total pollutant discharge control and also a major monitoring indicator for various water quality monitoring departments. The potassium dichromate titration hash CODmaxII analyzer has a wide range, automatic range switching, strong resistance to chloride ions, high oxidation rate, long service life, and intelligent fault diagnosis function. The advantages of simple operation and accurate results. There are a total of 4 sets of COD analyzers installed in the inlet cabin of Unit 401 and the outlet cabin of Unit 401 for recycled water (two sets) in the refinery of Ningxia Petrochemical Company. However, there may be some problems in the actual operation and daily maintenance of the instruments, which not only affect the normal operation of the equipment but also affect the lifespan of the instruments, and prevent the process from obtaining accurate and fresh COD indicators of the sample water. With the increasing importance and popularity of COD analyzers. Most enterprises in China's industrial production are gradually increasing the use of COD analyzers to monitor wastewater treatment and protect the environment.

**关键词:** 炼油污水厂; COD; 频繁故障; 对策处理; 改造创新; 日常维护

**Keywords:** refinery wastewater treatment plant; COD; frequent malfunctions; countermeasure handling; transformation and innovation; daily maintenance

**DOI:** 10.12346/eped.v1i4.8790

### 1 仪器的原理与分析

哈希 CODmaxII 分析仪基本原理: 水样、重铬酸钾、硫酸银溶液 (催化剂使直链芳香烃化合物氧化更充分) 和浓硫

酸的混合液在消解池中被加热到 175° C, 在此期间铬离子作为氧化剂从 VI 价被还原成 III 价而改变了颜色, 颜色的改变度与样品中有机化合物的含量成对应关系, 仪器通过比

【作者简介】吕卓 (1992-), 中国山东人, 本科, 助理工程师, 从事环境保护及化工装置烟气外排研究。

色换算直接将样品的COD显示出来。分析仪试剂总共有5瓶，分别是重铬酸钾、硫酸汞、浓硫酸、零标液、标准溶液。

## 2 测量步骤

①测试前仪器自动抽取新鲜的样品清洗进样管道、测量试管和消解试管，确保样品具有代表性。②仪器使用全新的活塞泵技术进样，活塞泵并不与样品、试剂直接接触，进样的体积由光学测量系统控制。③与进样品相同，试剂（硫酸汞、重铬酸钾、浓硫酸）也通过活塞泵吸入，也有光学测量系统控制吸入的体积。④通过鼓泡的方式混合样品和试剂。⑤仪器关闭消解管的两端的阀门后，由加热丝电阻丝将样品和试剂的混合溶液迅速地加热至175℃。⑥测量系统按照仪器参数的设定值自动控制消解时间。⑦溶液冷却后，由活塞泵排出溶液。同时显示屏显示测量出的COD值。

## 3 运行中常见的故障、问题及应对措施

四套COD分析仪在我厂实际运行中，当遇到工艺样品水超标，试剂用尽，部件损坏或者操作不当时，会出现运行故障，导致分析仪停止运行或者COD测定数据异常。仪器中心处理器会通过仪器内部的传感器识别故障，并将故障信息显示出来：

①如CODmax报警“没有样品”请首先检查进样管线是否堵塞，采样电磁阀是否动作（电磁阀正常动作会有声音和向里动作），401单元入口小屋、回用水小屋请看仪表柜后的蓄水池，里面是否有样品。或者管路是否漏气，检查活塞泵是否正常工作。

②试剂问题，CODmax报警没有XX试剂。首先打开仪表柜门，检查各试剂是否够用，取样毛细管是否到达试剂液面，如果相应的试剂用完请及时添加，添加试剂时，请一定小心，戴好劳保着装，弄清楚试剂类型和危害，再更换试剂，如果过程中不小心接触到试剂，请立即用大量水冲洗，并且及时就医。

③硫酸阀和重铬酸钾电磁阀经常会动作不到位，导致抽取不上浓硫酸和重铬酸钾，不过一般多是浓硫酸抽取不上，一般显示屏上会显示没有浓硫酸试剂，如果排除了试剂瓶里有浓硫酸，管路也没有堵塞，其他电磁阀都可正常动作，注射器也正常动作，功能测试浓硫酸仍然吸不上来，就可判断硫酸阀损坏，一般都是硫酸阀内的膜片被硫酸长期腐蚀变形，有新的电磁阀可以更换新的，如果没有，可以找细铁丝，从电磁阀毛细管进样口处捅进去，反复几次，让膜片可以复位。

电磁阀也可继续使用（各电磁阀可以从对应的试剂瓶来判断是什么用途）。

④注射器问题，如果仪表报警没有样品。在排除了采样器正常，各电磁阀正常，有试剂，管路也没有堵塞，但还是吸不上来样品。就可拆下注射器检查。可手动测试，堵住注

射器下口，拨动注射器活塞杆，如轻松拔起，就可判断注射器漏气，需要更换。如果没有新的柱塞头，也可向柱塞头上方倒入一点水，也可起到相同作用。

⑤有时仪表会报计量放大错误，观察计量管内，是否有结垢，如果有结垢用柠檬酸清洗后就可正常使用（一般这种情况401总进COD出现多，其他地方很少）。

⑥放大器定位报警，一是由于测量试管的高低信号值太低造成，二是由于排液管堵塞和消解入口阀打不开造成。有时测量中，测量值偏低，或者为0，有以下几个问题。试剂更换后没有及时校正，所以更换试剂后要及时校正。还是就是工艺过来的样品本来就低，还有就是水样中氯离子含量超过5g/L，也可导致测量偏低。

⑦有时测量偏高，突然一次或者几次高，可能是水样较脏，仪器一般没有问题，如果测量一直都高，可能是取水样时，取进异物附着在消解试管壁上，清洗后就正常。一般选择自动清洗，把管路、试管、用热浓硫酸清洗一遍，再用标液标定。

⑧消解管温度报警大于200℃，在没有线路故障的情况下，一般就是消解管坏了，需要更换。

⑨当遇到，抽取不上试剂，检查完各电磁阀都动作正常，但依然抽不上试剂，可能是由于电磁阀模块的进出口堵塞，需要用细铁丝从排液阀上面的接口处伸入，直到计量管可以看到铁丝伸出来。疏通完成后，可以再手动操作，电磁阀和柱塞泵，看能否抽取上试剂。

⑩还有一种情况测量为0时，可能是样品水是死水，不流通，这种情况一般只出现在401入口COD，可以看机柜后方的蓄水池，把蓄水池下方的排放阀打开，把水箱里水放掉，看是否有新的样品流进蓄水池，如果没有，就是前置过滤器堵塞，需将过滤器清洗就好了<sup>[1]</sup>。

## 4 针对以上经常出现的故障进行技术改造

401入口分析小屋是炼油污水处理厂的第一个监测关口，上游主装置送过来的水，都先经过总进COD分析仪进行测量，来判断工艺水源的指标，如果有超标水样会立即把有问题的水排入事故水池，保障外排出口不会把有问题的废水排出厂外，造成环保事故，但是实际运行中因为上游送来的水质太脏，分析仪经常2天就会堵塞报错，故障率太高，无法长周期运行，而此表是用来监测外排污水合格的中间监测设备，每次环保季度有效性审核都要涉及此表，经常出错就会影响工艺安全操作也不符合环保要求。为了解决这些问题以401入口分析小屋作为试点进行了以下改造：

①针对上游装置送来的水样差、杂质多等问题，首先在分析小屋内的采样水箱里增加了一个自制的过滤器，让水慢慢地通过滤网渗透进过滤器内，这样可以把一些大的杂质过滤掉，不会堵塞分析仪的毛细管，然后把COD分析仪的取样毛细管插入过滤器内，抽取过滤后的水样，这样改造虽然

减少了一些故障，但是遇到超标水样时，还是不能完全地保障分析仪正常运行。

② 401 入口分析小屋的取样水箱是一进一出的形式，也有流通慢，水样不能及时更新等原因。我们首先选取了带有定时功能的智能插座，这个智能插座可以定时开关停送电，然后又配置了一个智能的网关，通过智能网关发送指令给智能插座。然后在水箱的下方排放口安装了一个微型的电动球阀，通过智能插座的停送电来控制球阀的开关，实现自动排水功能，设置好排水时间，在两分钟水箱排净后，电动阀自动关闭。水箱自动进水，一天二十四小时不间断 6 次全自动换水，确保有问题的样品水不会在水箱停留太久，导致管线堵塞和仪表报错，同时也可以更准确地反映出水样的真实情况，不会出现死水的情况。

经过这两项改造，总进的 COD 分析仪从 4 月份改造完成后运行至今，再没有出现任何的仪表故障，就是检修停车期间水质最差的时候，COD 基本在 5000 以上都没有出现任何的仪表故障，实现了 COD 分析的长周期稳定运行的目的，同时也大大缓解了岗位人员的工作强度，平时基本两三天就要清洗计量管、消解池等部件，一个月更换一次毛细管，改造完成后大大减少了人工的维护量。经过 401 入口小屋的成功改造经验，我们对三化肥入口小屋和回用水分析小屋也进行了同样的改造，达到了全厂 4 套 COD 分析仪长期运行的目的，也为后面可以实现全智能自动化分析小屋打下了基础<sup>[2]</sup>。

## 5 COD 分析仪日常的维护和注意事项

为保证仪器正常运行，及时发现故障隐患，延长仪器的

运行寿命，还应该定期对仪器进行系统的检查：

①定期检查整个系统，看看是否有部件损坏。②定期检查试剂的使用情况，制定好更换周期。③因为分析仪是全天候做样，会加速管线的老化，定期更换仪表毛细管。④观察计量管的使用情况，有结晶时，应该拆下清洗。⑤为保障自身安全和仪器运行环境整洁，定期收取处理过的废液和试剂瓶。⑥自动清洗，可以定期操作分析仪进行自动清洗。⑦遇到连续下雨天时，空气潮湿，分析仪的湿度传感器会经常误报错，认为有试剂泄漏，导致仪表紧急停止，而且传感器不能马上恢复干燥。可以用塑料袋加上食品干燥剂来使湿度传感器加快干燥，分析仪能马上恢复正常<sup>[3]</sup>。

## 6 结语

随着中国经济快速发展，化工行业也在快速蓬勃地发展，由此产生的水污染问题也越来越多。但是，我们不能因为对经济的追求而忽略了对环境的保护和治理，所以对污水的分析就显得尤为重要。而 COD 分析仪可以精确地分析污水中的有机物的含量，我们可以通过 COD 分析仪的分析结果对污水进行监测和处理，从而达到污水处理的目的。

## 参考文献

- [1] 杨光.水质COD在线分析仪运行管理中几个问题的讨论[J].水资源保护,2006(2):74-75.
- [2] 胡彬,向军,龙麟.COD测定仪使用中的几个问题[J].环境监测管理与技术,2005,17(4):43.
- [3] 王少勇,张继锋.石油化工自动化仪表标准化检修[D].北京:中国石化出版社有限公司,2019.