

Research on the Contributing Substances of Chemical Oxygen Demand in Refining Wastewater

Lujing Qu Huixian Chen

Petrochina Yunnan Petrochemical Co., Ltd., Kunming, Yunnan, 650300, China

Abstract

Chemical Oxygen Demand (COD) refers to the amount of oxidant consumed for the oxidation and decomposition of reductive substances in water when treating water samples with strong oxidants under strictly specified conditions. It is usually expressed as the mass of oxygen consumed per unit volume of water sample (mg/L). It is an important comprehensive indicator for evaluating the degree of organic pollution in water bodies. In response to the persistent problem of COD exceeding the standard in the wastewater discharged from the catalytic flue gas desulfurization device, through systematic literature review, in-depth analysis of the oxidation reaction mechanism, and combined with a large number of laboratory tests and water quality analysis, the main material components that contribute significantly to COD were finally identified, including residual reductive inorganic ions and some refractory organic substances. This research result provides a reliable basis for the subsequent optimization of process parameters, adjustment of operating conditions or introduction of advanced treatment measures, which is conducive to the effective control of COD in wastewater and its compliance with discharge standards.

Keywords

Catalytic flue gas removal; Chemical Oxygen Demand (COD); contributing substances

炼油废水化学需氧量贡献物质的研究

曲鲁静 陈会仙

中石油云南石化有限公司, 中国 · 云南 昆明 650300

摘 要

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 是指在严格规定的条件下, 利用强氧化剂处理水样时, 水中还原性物质被氧化分解所消耗的氧化剂的量, 通常以单位体积水样消耗的氧的质量表示 (mg/L)。它是评价水体受有机物污染程度的重要综合性指标。针对催化烟脱硫装置外排废水 COD 持续超标的问题, 通过系统查阅文献资料、深入分析氧化反应机理, 并结合大量实验室测试与水质分析, 最终识别出对 COD 贡献较大的主要物质组分, 包括残留的还原性无机离子、部分难降解有机物等。这一研究结果为后续优化工艺参数、调整操作条件或引入深度处理措施提供了可靠依据, 有助于实现废水 COD 的有效控制与达标排放。

关键词

催化烟脱; 化学需氧量 COD; 贡献物质

1 引言

化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 是评价水体受有机及还原性物质污染程度的关键性指标。其定义是指: 在强酸性及加热条件下, 以重铬酸钾 ($K_2Cr_2O_7$) 作为氧化剂, 处理水样时所消耗的氧化剂量, 折算成相对应的氧的质量浓度, 单位为毫克/升 (mg/L)。该指标综合反映了水体中可被化学氧化的溶解性物质和悬浮物总量, 是污水达标排放的核心约束性指标之一, 对于评估水体环境质量与污染负荷至关重要。

在国家“双碳”战略和环保执法加强的背景下, 石油炼制行业面临严格的环保合规要求。为满足 GB31570-2015 中对催化裂化烟气 SO_2 的排放限值, 湿法脱硫技术广泛应用, 虽高效脱除 SO_2 , 却产生难处理的脱硫废水。该废水成分复杂, 含高浓度钠盐、有机胺、催化剂粉末等, 导致 COD 显著偏高。而随着 Q/SH 0796-2022 将外排 COD 限值降至 50mg/L, 传统“物化+生化”组合工艺面临挑战, 高盐废水严重抑制微生物活性, 造成处理系统运行不稳定。因此, 开发兼顾达标排放与经济可行的废水处理技术, 已成为行业亟需突破的关键难题。

催化烟气脱硫装置的排水能否稳定达标, 直接关系到企业环保合规与运行绩效。目前, 该装置面临的核心问题是排水 COD 持续偏高, 难以满足严苛的排放标准, 对企业构成

【作者简介】曲鲁静 (1987-), 女, 中国山东烟台人, 本科, 工程师, 从事水质环保研究。

系统性环保风险。监测数据表明,排水 COD 长期超出设计控制值,严重影响稳定运行。然而,现行标准方法 HJ 828-2017(重铬酸盐法)虽能准确测定 COD 总量,却难以有效支撑污染溯源。因其测定的是水样中所有可被重铬酸钾氧化的物质(包括有机物和还原性无机离子)所消耗氧的总当量,无法区分各类还原性物质的具体贡献。这种“总和表征”的检测特性,导致环保技术人员在进行故障诊断与治理决策时陷入双重困境:难以判断高 COD 结果中,究竟有多少比例源于真正需要关注的有机污染物,又有多少比例是由共存的无机还原性物质(干扰项)贡献的;无法指明造成 COD 升高的具体是哪些种类的有机物或无机物。

深入解析 COD 构成成分的迫切性体现在三个维度:从工艺优化角度,需明确主要贡献因子是否源于装置运行参数偏移导致的副产物累积;从处理技术角度,需判定现有生化或物化处理单元对特定污染物的去除效率;从源头控制角度,需追溯污染物是否来自原料携带、反应副产或设备腐蚀。这种多层次的成因分析需求,要求建立超越常规检测的技术诊断体系。破解这一技术难题需要构建多维度的分析策略:首先应通过特征污染物筛查锁定异常组分;其次需结合在线监测数据与工艺参数进行关联分析,挖掘 COD 波动与工况变化的对应关系;最后应引入高级氧化实验等模拟手段,通过控制变量法验证不同污染物的降解特性。只有通过这种系统化的技术攻关,才能突破传统检测方法的局限性,实现 COD 构成解析的技术突破,为装置优化运行提供精准的决策依据。

2 数据统计、查阅文献、学习工艺流程初步推断 COD 贡献物质

2.1 外排废水数据 COD 统计

催化裂化烟脱装置外排废水 COD 指标为 $\leq 120\text{mg/L}$,自3月以来,该装置排水多次出现 COD 超标的现场,更为严峻的是超标并非偶发,其 COD 数值持续维持在高位水平,未能有效回落至达标范围,为了深入分析此问题,系统收集并整理了该装置近6个月排水的 COD 监测数据。3月至9月期间,装置排水的 COD 浓度持续偏高,未能有效降低。其数值波动也较大,最高值为 499mg/L ,最低值也达到 60.0mg/L ,值得注意的是,这六个月的平均 COD 值为 134mg/L ,已明显超出设定的 120mg/L 控制指标。

2.2 查阅文献

通过系统查阅相关环境科学与水质分析领域的文献资料,对化学需氧量这一关键水质指标的认知得到了深化。文献明确指出, COD 值实质性地表征了水体受还原性物质污染的综合程度。这一指标之所以重要,在于它通过强氧化剂(如重铬酸钾)在特定条件下的氧化作用,量化了水中可被化学氧化的物质总量。值得注意的是,这些消耗氧气的还原性物质来源复可大致区分为无机组分与有机组分两大类。无

机组分方面,文献中普遍提及并强调了几类典型污染物:亚硝酸盐(NO_2^-)、硫化物(S^{2-} 或 H_2S)以及亚铁盐(Fe^{2+})^[1]。这些物质在水体中同样具有较强的还原能力,会显著贡献于 COD 的测定值。然而,水体中更大比例、通常更受关注的还原性物质是种类繁多的有机物。文献广泛涉及了多种有机污染物类别。这一认识对本课题的后续研究具有明确的指导意义。它清晰地揭示了 COD 作为污染负荷综合指示剂的本质,并系统梳理了其贡献者——既包含特定的无机还原物,更涵盖了极为广泛的有机污染物谱系。

2.3 装置工艺流程及原理

装置通过处理使烟气中的大部分 NO_x 和 SO_2 被脱出。烟气中的氮氧化物与碱液反应,当碱过量时生成亚硝酸盐;当氮氧化物过量时生成亚硝酸盐和硝酸盐,亚硝酸盐不稳定,能被空气氧化成硝酸盐,但氧化效果不好,亚硝酸盐未被氧化完全,即亚硝酸盐是贡献 COD 的来源。烟气中的 SO_2 与碱液反应,当碱过量时生成亚硫酸盐;当 SO_2 过量时,生成亚硫酸氢盐。亚硫酸盐和亚硫酸氢盐不稳定,能被空气氧化成硫酸盐。但若氧化效果不好,亚硫酸盐未被氧化完全,亚硫酸根也是贡献 COD 的来源^[2]。

对炼油装置排水3月至9月的分析项目的数据进行统计,求出这6个月数据的平均值统计结果,其中具有还原性的项目中二价铁的含量仅为 0.32mg/L ,对 COD 贡献值影响不大,可以忽略其影响;而无机还原离子亚硫酸根 321.6mg/L 、亚硝酸根 58.63mg/L 的含量较大,对 COD 的贡献值较大;总有机碳含量 21.8mg/L ,也对 COD 值有贡献。

通过上述方法进行研究分析,初步推断对 COD 有贡献的可能是亚硝酸根、亚硫酸根、总有机碳等还原性物质。

3 COD 的各种组分的具体贡献值研究

3.1 无机组分对 COD 的贡献值

3.1.1 亚硝酸根对 COD 的贡献值 (mg/L)

实验室使用亚硝酸根标准物质配制 25、50、100、200、500mg/L 的标准溶液来测试亚硝酸根对 COD 的贡献值,实验结果统计如表 1,根据表 1 内的统计数据数据进行曲线拟合, $y=3.7472x-3.4308$,相关系数 $R^2=0.9996$ 。

表 1 亚硝酸根对 COD 的贡献值 (mg/L)

亚硝酸根浓度 (mg/L)	0	25	50	100	200	500
COD 测试值 (mg/L)	0	8	13	28	55	138

由表 1 的数据统计可以看出,亚硝酸根对 COD 的贡献值呈直线上升的趋势,且线性较好,相关系数达到 0.9996,亚硝酸根对 COD 的贡献值约为 3.75 个亚硝酸根贡献 1 个 COD 值。

3.1.2 亚硫酸根对 COD 的贡献值 (mg/L)

实验室使用亚硫酸根标准物质配制 100、500、800、1000mg/L 的标准溶液来测试亚硫酸根对 COD 的贡献值,实验结果统计如表 2,根据表 2 内的统计数据数据进行曲线拟合,

$y=5.3566x+25.759$ ，相关系数 $R^2=0.9967$ 。

表 2 亚硫酸根对 COD 的贡献值 (mg/L)

COD 测试值 (mg/L)	0	12	85	140	187
亚硫酸根浓度 (mg/L)	0	100	500	800	1000

由表 2 的数据统计可以看出，亚硫酸根对 COD 的贡献值呈直线上升的趋势，且线性较好，相关系数达到 0.9967，亚硫酸根对 COD 的贡献值约为 5.36 个亚硫酸根贡献 1 个 COD 值。

3.2 有机组分对 COD 的贡献值

根据相关文献描述，在没有无机还原性物质存在的情况下，同一稳定水体总有机碳（简称 TOC）与 COD 具有较好的线性关系，大致是 1:2.6。为此，我们也开展了相应的实验。实验室使用 TOC 标准物质配制 5、10、25、50mg/L 的标准溶液来测试 TOC 对 COD 的贡献值，实验结果如表 3，根据表 3 内的统计数据进行曲线拟合， $y=2.5988x-0.1779$ ，相关系数 $R^2=0.9997$ 。

由表 3 的数据统计可以看出，TOC 对 COD 的贡献值呈

直线上升的趋势，且线性较好，相关系数达到 0.9997，TOC 对 COD 的贡献值约为 1 个 TOC 贡献 2.60 个 COD 值。

表 3 TOC 对 COD 的贡献值 (mg/L)

TOC 浓度 (mg/L)	0	5	10	25	50
COD 测试值 (mg/L)	0	12	27	64	130

4 COD 理论估算与实际对比

根据数据分析，烟气脱硫废水中的 COD 主要来源于三种物质：亚硝酸根 (NO_2^-) 约占 10%，亚硫酸根 (SO_3^{2-}) 贡献约 55%，总有机碳 (TOC) 约占 30%，三者合计接近 100%，印证了它们是该废水 COD 的绝对主体来源。其中，亚硫酸根离子的贡献率毫无疑问地成为影响该废水 COD 水平最关键因子，其浓度变化对最终 COD 值具有主导性影响。这一基于实际检测数据的定量解析结果，清晰地揭示了不同物质对 COD 的贡献权重^[3]。明确识别出亚硫酸根是最大的贡献源，为后续针对性地优化烟气脱硫工艺、特别是调控与亚硫酸盐生成或转化相关的关键操作参数，提供了直接且可靠的数据支撑。

表 4 COD 理论估算值

COD	亚硝酸根			亚硫酸根			TOC			
COD 实际测试值 (mg/L)	亚硝酸根实际测试值 (mg/L)	亚硝酸根对 COD 的理论贡献值	亚硝酸根对 COD 的理论贡献比例 (%)	亚硫酸根实际测试值 (mg/L)	亚硫酸根对 COD 的理论贡献值	亚硫酸根对 COD 的理论贡献比例 (%)	TOC 实际测试值 (mg/L)	TOC 对 COD 的理论贡献值	TOC 对 COD 的理论贡献比例 (%)	理论贡献值占实际数据百分比 (%)
279	54.34	14.49	5.19	849.2	158.43	56.79	25	65.00	23.30	85.28
233	56.02	14.94	6.41	726.5	135.54	58.17	23.8	61.88	26.56	91.14
185	57.46	15.32	8.28	576	107.46	58.09	25.9	67.34	36.40	102.77
176	58.72	15.66	8.90	501	93.47	53.11	24.1	62.66	35.60	97.61
155	59.2	15.79	10.18	445.2	83.06	53.59	22.3	57.98	37.41	101.18

5 结语

通过系统性的试验分析与数据比对，我们成功明确了该炼油装置排水中化学需氧量（COD）的主要来源构成。实验数据清晰表明，亚硝酸盐 (NO_2^-)、亚硫酸盐 (SO_3^{2-}) 以及总有机碳 (TOC) 对应的可氧化组分，是构成排水 COD 的关键贡献物质。我们将实际检测获得的 COD 数据，与基于这三种物质化学特性进行的理论耗氧量估算值进行了交叉验证。对比结果具有高度说服力：亚硝酸盐、亚硫酸盐和 TOC 三者对实测总 COD 的综合贡献占比范围在 85% 至 103% 之间。这一显著占比意味着它们几乎构成了该排水 COD 的全部主体。这一结论并非单一数据点支撑，而是源

于详实的实验数据与严谨理论计算的相互印证，因此具有充分的可靠性。它为后续催化烟气脱硫装置的工艺参数优化与运行调整，提供了至关重要的基础性依据。明确主要贡献因子，将有助于我们更精准地控制源头排放，提升装置的环保运行效能。

参考文献

[1] 曹臣等，废水处理生物出水中COD构成的解析-以焦化废水为例【J】.环境化学，2012,31（10）：1494-1501
[2] 李宁,催化裂化烟气脱硫脱硝装置废水COD超标原因分析及应对措施【J】.石油炼制与化工，2021,52（01）：126-130
[3] 李琦等，白洋淀典型水域COD的组成及各组分贡献【J】.环境化学，2023,44(09):4915-4926