

芬顿氧化法处理熄焦水试验研究

杜松^{1,2}, 金文标¹, 郝继锋², 董卫果², 王亚强², 段锋²

(1. 哈尔滨工业大学 深圳研究生院, 深圳 518055;

2. 煤炭科学技术研究院有限公司, 煤化工研究分院, 北京 100013)

摘要:为考察熄焦前后熄焦水中污染物的变化规律, 以及芬顿(Fenton)氧化法对熄焦水的处理效果和对焦炭质量的影响, 基于熄焦水的水质特征, 研究了熄焦前后水中化学需氧量(COD_{Cr})、悬浮物(SS)浓度的变化规律, 并探讨了芬顿氧化法的处理效果和水中 SO₄²⁻、Na⁺、Fe²⁺浓度的变化。结果表明:熄焦后水中 COD_{Cr}和 SS 浓度均增加, COD_{Cr}、SS 的平均增量分别为 47.6、32.6 mg/L;在投加量为 1%氧化剂, 水力停留时间为 1 h 时的最佳反应条件下, 熄焦水 COD_{Cr}去除率达到 55.55%~70.02%。芬顿氧化法处理熄焦水会导致出水中的 Na⁺和 SO₄²⁻浓度增加, Fe²⁺浓度降低;Na⁺具有一定的累积效应, 因此采用芬顿氧化法处理熄焦水时应注意控制 Na⁺的累积量。

关键词:熄焦水; 芬顿氧化法; 废水处理; 焦炭质量

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2018)04-0222-05

Study on coke quenching wastewater treatment with Fenton Oxidation Method

DU Song^{1,2}, JIN Wenbiao¹, HAO JiFeng², DONG Weiguo², WANG Yaqiang², DUAN Feng²

(1. Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China;

2. Coal Chemistry Research Institute, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China)

Abstract: In order to study the variation of pollutants in coke quenching water before and after coke quenching, the treatment effect and the impact on coke quality when using Fenton Oxidation Method to treat quenching water, this paper analyzed the water quality characteristics of coke quenching water, investigated the changes of COD_{Cr} and SS concentration in water before and after quenching, and discussed the effects of Fenton oxidation treatment and the changes of SO₄²⁻, Na⁺ and Fe²⁺ concentrations in water. The results show that the concentrations of COD_{Cr} and SS increase after quenching, the average increasement of COD_{Cr} and SS are 47.6 mg/L and 32.6 mg/L respectively. Under the optimal reaction conditions when the dosage of 1% oxidant and hydraulic retention time with 1 h, COD_{Cr} removal rate reaches 55.55%~70.02%. It is found that the treatment of coke quenching water by Fenton oxidation will lead to the increasement of Na⁺ and SO₄²⁻ concentration and the decrease of Fe²⁺ concentration in effluent. When Fenton Oxidation Method is used to treat coke quenching water, Na⁺ concentration had a certain cumulative effect. Therefore, Na⁺ accumulation amount should pay attention to control.

Key words: coke quenching wastewater; Fenton Oxidation Method; wastewater treatment; coke quality

0 引言

湿法熄焦是一种传统的熄焦方式, 因具有成本低, 技术要求低等优点, 被广泛应用于我国焦化企业。通常焦化企业将净化工段的蒸氨废水、酚氰废水以及混合厂区生活污水经过生化处理后用

于熄焦, 以减少企业外排压力^[1]。但调查发现, 大多数焦化企业在用未经处理达标的废水进行熄焦, 导致废水中的污染物通过蒸发转移至大气, 造成周围环境污染^[2], 如环保部在山西临汾督察时, 发现某企业熄焦水的挥发酚、化学需氧量(COD)、氨氮分别超标 495 倍、5 倍和 13 倍, 造成熄焦塔二

收稿日期: 2017-12-08; 责任编辑: 代艳玲 DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2018.04.035

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFB0602304); 深圳市科技计划资助项目(JCYJ20150529114024234)

作者简介: 杜松(1987—), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 助理研究员, 博士研究生。通讯作者: 金文标, 教授, E-mail: 13828830095@139.com

引用格式: 杜松, 金文标, 郝继锋, 等. 芬顿氧化法处理熄焦水试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(4): 222-226, 207.

DU Song, JIN Wenbiao, HAO Jifeng, et al. Study on coke quenching wastewater treatment with Fenton Oxidation Method[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(4): 222-226, 207.

氧化硫、氮氧化物等超标排放。目前,国内外有关熄焦水的研究尚显不足,大多数研究要么聚焦于废水熄焦对焦炭质量的影响,要么只关注熄焦水处理技术的研究,如张千等^[3]开展了含氨氮的熄焦水对焦炭性能影响试验,结果表明含氨氮浓度较高的熄焦水对焦炭的热性能、反应性及反应后强度均有不同程度的影响;郭爱红等^[4]利用电解池对熄焦循环水 COD 进行去除,结果发现废水被稀释 1 倍以后,更有利于 COD 的去除,且在最佳去除条件下 COD 去除率达到 80%。然而,较少研究关注熄焦水水质和熄焦前后污染物变化,且目前常用的熄焦水处理技术成本高或者较难达到循环使用标准。熄焦水水质较为特殊,如水温高(可达 70~80 ℃)、流量大、流速快、悬浮物 SS 浓度高且不易沉降,因此无法采用生物法,而物化方法中的絮凝沉淀法对 SS 处理效果较差^[5-6],且臭氧溶解度极低,氧化率较差^[7-9],较难达到处理标准。芬顿氧化法是通过 H_2O_2 和 Fe^{2+} 作用产生具有强氧化力的自由基($\cdot\text{OH}$),从而引发和传播自由基链反应,以加快有机物和还原性物质的氧化,适用于高浓度有机废水的处理。基于此,笔者以山西省临汾市某国有焦化厂的熄焦水为例,通过对该厂熄焦水长周期监测,综合分析了熄焦水的水质特性,探索了熄焦前后水中 COD 和悬浮物 SS 浓度的变化规律。同时采用芬顿氧化法处理该熄焦水,并在已有研究成果的基础上,确定了最佳反应条件,考察了该条件下芬顿氧化法对熄焦水的处理效果,以期对熄焦水循环利用过程中污染物的变化研究和处理技术提供支持。

1 试验材料与方法

1.1 样品采集

试验所用水样取自山西省临汾市某国有焦化厂的熄焦池,熄焦前后的采样点如图 1 所示,熄焦前水样取自 5 号熄焦池,熄焦后水样取自熄焦水排水沟。试验过程连续 8 d 对熄焦前后的水质进行采样,且每次熄焦前后各采集一次样,并标记为一组,每天采样 5 组,并在不同时段进行采样,以保证样品的相对有效性,共采集 40 组,依次编号为 N1—N40。

1.2 试验装置

芬顿试验装置使用自主研制的 5 L/h 间歇式芬顿反应器,如图 2 所示,主要由反应室、进水口、出水口(取样口)、氧化剂加药室、催化剂加药室以及曝

气风机室等组成。

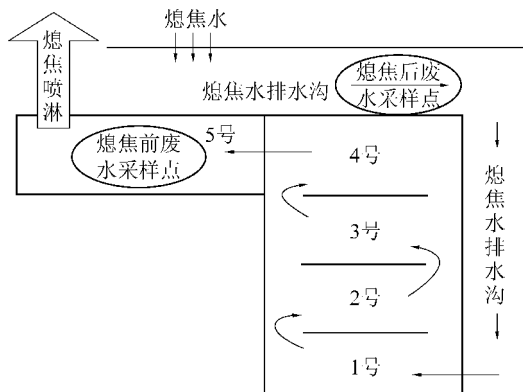


图 1 熄焦池取样点示意

Fig.1 Sampling site from quenching wastewater pond

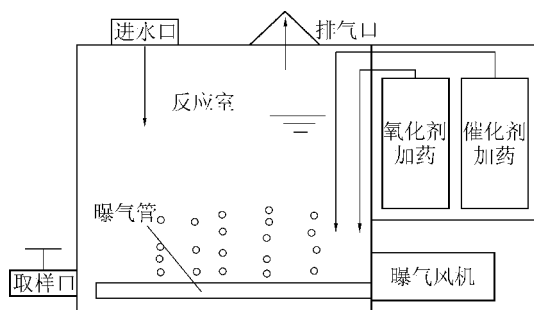


图 2 5 L/h 间歇式芬顿反应器

Fig.2 5 L/h intermittent Fenton reactor

1.3 水质分析方法

熄焦水水质测试指标及方法如下: COD_{Cr} 浓度采用 GB 11914—1989《重铬酸盐法》测定,氨氮浓度采用 HJ 535—2009《纳氏试剂分光光度法》测定, pH 采用 GB/T 6920—1986《玻璃电极法》测定; SS 浓度采用 GB 11901—1989《水质 悬浮物的测定 重量法》测定; Na^+ 、 Fe^{2+} 浓度采用 HJ 776—2015《电感耦合等离子体发射光谱法》测定; SO_4^{2-} 浓度采用 HJ/T 84—2001《离子色谱法》测定; 焦炭反应性 CRI 、反应后强度 CSR 采用 GB/T 4000—2008《焦炭反应性及反应后强度试验方法》测定。

2 熄焦水水质特点及污染物含量变化

2.1 水质分析结果

该焦化厂熄焦水水质分析结果见表 1。由表 1 可知,熄焦水主要污染物为 SS 和 COD_{Cr} , 根据相关资料查阅和长期监测结果,发现该熄焦水中的氨氮和氰化物都不易超标,故重点对熄焦水中 COD_{Cr} 、SS 浓度进行研究。

表 1 熄焦水水质测定结果

Table 1 Water quality indexes of coke quenching wastewater

项目	pH	质量浓度/(mg·L ⁻¹)			
		SS	COD _{Cr}	NH ₃ -N	氰化物
熄焦废水	6~9	≤200	≤450	≤10	≤1.0
达标要求	6~9	≤70	≤150	≤25	≤0.2

2.2 污染物含量变化分析

2.2.1 COD_{Cr} 浓度变化分析

通过现场取样对熄焦前后水中 COD_{Cr} 浓度进行检测,结果如图 3 所示。由图 3 可知,熄焦前 COD_{Cr} 质量浓度平均值为 230.4 mg/L,而熄焦后 COD_{Cr} 质量浓度平均值升高至 278.0 mg/L,数据统计发现 COD_{Cr} 质量浓度最大增量为 89 mg/L,最小增量为 13 mg/L,平均增量达 47.6 mg/L。熄焦水在熄焦后 COD_{Cr} 浓度明显增加,且在熄焦过程中熄焦水水质波动较大,COD_{Cr} 质量浓度最小值为 120 mg/L,最大值接近 400 mg/L。

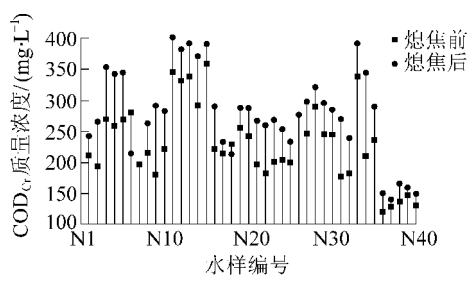


图 3 熄焦前后熄焦水 COD_{Cr} 浓度变化

Fig.3 COD_{Cr} concentration change of wastewater before and after quenching

由于熄焦塔的蒸汽会带出有机污染物以及焦炭对有机物的吸附作用^[10],通常认为熄焦后水中的有机污染物浓度会降低,但该试验结果却表明,熄焦后熄焦水中的 COD_{Cr} 浓度增大,与赵海霞^[11]研究熄焦循环水熄焦前后熄焦水的 COD 变化规律相一致。查阅相关资料和实际调研,认为造成熄焦水熄焦后 COD_{Cr} 浓度增大有以下 2 方面原因:①每次熄焦过程产生的蒸汽会带出大量水分,一般为熄焦用水的 10%~20%^[12]。由于蒸汽带出了部分水,导致熄焦后熄焦水中的有机污染物被浓缩,因此 COD_{Cr} 浓度增加;②熄焦过程中大量的焦粉、煤粉等细小颗粒物质进入水中,引起 COD_{Cr} 浓度增大。

为进一步了解熄焦后熄焦水 COD_{Cr} 的性质,用转速 3 000 r/min 的离心机离心熄焦后的水样并提取上清液,之后通过 0.45 μm 滤纸进行过滤^[13]并检

测 COD_{Cr} 浓度,发现熄焦后水中非溶性 COD_{Cr} 和溶解性 COD_{Cr} 含量分别占 68%和 32%。

2.2.2 SS 浓度变化分析

熄焦前后熄焦水 SS 浓度的变化情况如图 4 所示。由图 4 可知,熄焦池内整体 SS 质量浓度≥100 mg/L,且熄焦后水中 SS 浓度明显增加。通过对采样点的数据统计分析,熄焦前 SS 质量浓度为 60~251 mg/L,平均值为 102.8 mg/L,熄焦后却增长至 70~357 mg/L,平均值达到 135.4 mg/L,SS 质量浓度平均增量为 32.6 mg/L;熄焦后最大增量为 142 mg/L,最小增量为 10 mg/L。熄焦后 SS 浓度明显增加,说明当熄焦池中 SS 质量浓度≤400 mg/L 时,每次熄焦都会导致水中 SS 浓度增加,这主要是由于熄焦水冲洗焦炭带入的焦粉、煤粉及灰分等固体颗粒物造成的^[14]。

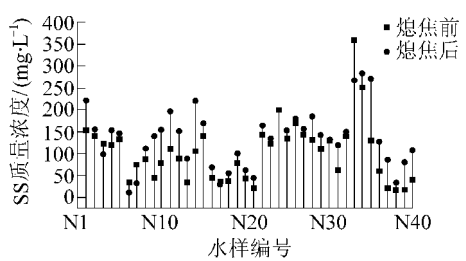


图 4 熄焦前后熄焦水 SS 的变化

Fig.4 SS concentration change of wastewater before and after quenching

3 芬顿氧化法处理熄焦水

3.1 最佳反应条件确定及工艺流程

经过查阅大量文献及结合实际情况,确定了芬顿氧化最佳反应条件,即 pH 为 3.5~4.0,氧化剂投加量即双氧水浓度为总处理水量的 1%,硫酸亚铁投加量为总处理水量的 0.2%,芬顿反应水力停留时间为 1 h^[15-17]。芬顿氧化法处理熄焦水的工艺流程如图 5 所示。

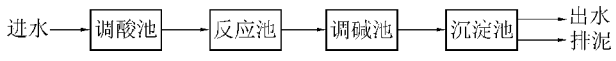


图 5 芬顿氧化法处理熄焦水工艺流程

Fig.5 Flowchart of coke quenching wastewater treatment with Fenton Oxidation Method

进水先进入调酸池,用 10 mol/L 浓硫酸将熄焦水的 pH 调至 3.5~4.0 之后,进入反应池,反应池内通过底部曝气风机曝气和搅拌反应 1 h 后,再进入调碱池终止反应,并用 1 mol/L 的氢氧化钠碱溶液调节废水 pH 至 9.5~10.0,以便在沉淀池生成红褐

色氢氧化铁沉淀,沉淀由沉淀池底部排出^[18-19],上清液从上部流出,并调节至中性。

3.2 污染物初始浓度对熄焦水处理效果的影响

采用芬顿氧化法处理4组 COD_{Cr} 初始浓度不同的熄焦水,结果如图6所示。从图6可知,进水1号水样的 COD_{Cr} 初始浓度最高,为 361.13 mg/L,经过 30 min 反应后 COD_{Cr} 质量浓度降到 145.33 mg/L,反应 60 min 终止后 COD_{Cr} 质量浓度为 108.25 mg/L;进水4号水样的 COD_{Cr} 初始浓度最低,为 149.33 mg/L,经过 30 min 反应后 COD_{Cr} 质量浓度降为 82.96 mg/L,反应 60 min 终止后 COD_{Cr} 质量浓度为 66.37 mg/L。

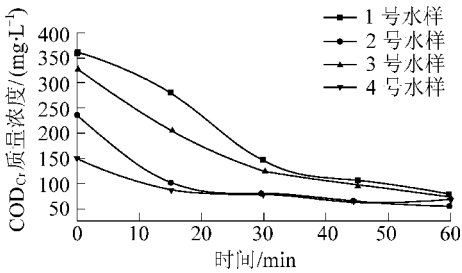


图6 COD_{Cr} 浓度随时间的变化

Fig.6 Change in COD_{Cr} concentration with time

由图6也可明显看出,4种熄焦水前30 min 的反应速率明显高于后30 min,这是由于原水温度较高可使催化氧化反应提早进入最佳反应状态。通过计算,发现试验反应30 min COD_{Cr} 去除率可达 44.45%~65.03%;反应60 min COD_{Cr} 去除率可达 55.55%~70.02%。胡绍伟等^[20]在研究芬顿氧化处理焦化废水试验中也发现沉降0.5 h后,COD_{Cr} 去除率大于55%。由此可见,芬顿氧化法对熄焦水中有机的去除速率较快,在原水 COD_{Cr} 质量浓度≤400 mg/L 情况下经过30 min 处理就可使 COD_{Cr} 质量浓度降到150 mg/L 以下。高温是熄焦水的特有性质,这为芬顿氧化方法提供了合适的温度条件,使处理效果较好。

3.3 熄焦水中离子浓度变化情况

有研究表明,由于熄焦过程中焦炭对熄焦水中的离子有吸附作用,因此熄焦水中的离子成分及其含量会对焦炭的质量有一定的影响,尤其是碱金属离子^[10],因此对芬顿氧化反应过程的离子带入量进行了分析。在采用芬顿氧化法处理熄焦水的过程中,由于要调节废水的酸碱度以及需要引入亚铁离子,且要发生化学反应,故处理后熄焦水中的阴阳离子浓度会发生变化。芬顿氧化法带入的阳离子为

Fe²⁺ 和 Na⁺,阴离子为 SO₄²⁻。对芬顿氧化法处理前后熄焦水中 Fe²⁺、Na⁺ 及 SO₄²⁻ 浓度测定结果见表2。

表2 芬顿氧化法处理后离子浓度的变化

Table 2 Changes of ion concentration after Fenton oxidation

项目	质量浓度/(mg·L ⁻¹)		
	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺
处理前	2.58×10 ³	2.18×10 ³	1.67
处理后	3.04×10 ³	2.87×10 ³	0.72

由表2可知,芬顿氧化法处理后,Fe²⁺ 浓度降低,这是由于在羟基自由基(·OH)提供的氧化环境下 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺,调碱后生成 Fe(OH)₃ 沉淀,因此处理后水中的 Fe²⁺ 浓度低于原水;SO₄²⁻ 浓度增加,有研究发现^[21-23],SO₄²⁻ 中的高价硫不会对焦炭的质量造成影响,因此在此不做讨论;处理后 Na⁺ 浓度明显增大,这是由于在反应后期调碱过程中加入 NaOH 溶液导致。Na⁺ 为碱金属离子,在熄焦池循环累积达到一定浓度时会对焦炭质量产生一定影响^[24-25],因此需对 Na⁺ 的累积做进一步研究。

3.4 Na⁺ 带入量分析

采用质量分数28%的饱和 NaSO₄ 溶液对焦炭进行了熄焦试验,结果表明焦炭 CSR 为 45.0%,CRI 为 42.6%,达不到二级焦炭质量标准。为了严格控制熄焦水中 Na⁺ 离子浓度及其累积量,保证其低于一定的限值,需要对 Na⁺ 带入量进行计算。

1) 假设熄焦过程中无 Na⁺ 带出,投加的 Na⁺ 全部循环进入熄焦池累积,则芬顿氧化法带入 Na⁺ 量计算方法如下:由于熄焦水中 Na⁺ 是随芬顿反应后调碱过程中的 NaOH 溶液带入,pH 从4调至9,所以 Na⁺ 浓度等于理论上 OH⁻ 投加浓度,即为 10⁻⁹~10⁻⁴ mol/L,取 10⁻⁴ mol/L;Na⁺ 质量浓度为 23×10⁻⁴ g/L,换算为每吨水中的质量即为 23×10⁻⁴ kg/t。

2) 假设实际芬顿处理量为 100 t,熄焦水池容为 500 t,稀释比例为 1:5,则熄焦池 Na⁺ 质量为 4.6×10⁻⁴ kg/t,换算成质量分数为 4.6×10⁻⁹;FeSO₄·7H₂O 投加量为芬顿氧化进水的 0.2%,参与 Fe³⁺ 生成 Fe(OH)₃ 沉淀反应需要消耗的 OH⁻ 理论值为 21.58 mol/t,故由此带入的 Na⁺ 质量为 496.4 g/t;芬顿氧化法出水在熄焦水中稀释,稀释比例为 1:5,由此可得 Na⁺ 带入量为 99.3 g/t。经计算总的 Na⁺ 质量分数为 9.98×10⁻⁵,具有一定的累积效应,故在采用芬顿氧化法处理熄焦水时应注意控制 Na⁺ 的累积量。

4 结 论

1) 熄焦水中的主要污染物为 COD_{Cr} 和 SS, 且熄焦后 COD_{Cr} 质量浓度比熄焦前增加, 平均增量为 47.6 mg/L ; 悬浮物浓度 SS 也比熄焦前高, 平均增量达到 32.6 mg/L 。

2) 在普遍认可的最佳芬顿反应条件下, 芬顿氧化法可快速、有效地去除熄焦水中的有机物污染物, 且高温条件有利于反应的进行。

3) 芬顿氧化法处理熄焦水时, 出水中的 Na^+ 和 SO_4^{2-} 浓度增加, Fe^{2+} 浓度降低。采用芬顿氧化法处理熄焦水时 Na^+ 具有累积效应, 故应注意控制熄焦水中 Na^+ 的累积量。

参考文献 (References):

- [1] 蔡承祐. 湿法与干法熄焦过程对环境影响的评述[J]. 燃料与化工, 1999, 30(6): 267-268.
CAI Chengyou. Comment on environment impact caused coke wet and dry quenching process [J]. Fuel & Chemical Processes, 1999, 30(6): 267-268.
- [2] 尹君贤, 张一红. 焦化废水零排放的可能性探讨[J]. 燃料与化工, 2004, 35(6): 41-43.
YIN Junxian, ZHANG Yihong. Discussion on possibility of no effluent discharge [J]. Fuel & Chemical Processes [J]. 2004, 35(6): 41-43.
- [3] 张 千, 安占来, 李丽芳, 等. 邯钢焦化厂生物废水熄焦对焦炭性能影响的实验研究[C]//2013 年干熄焦技术交流研讨会论文集, 北京: 中国金属学会, 2013.
- [4] 郭爱红, 胡金山, 程艳波, 等. Ti-SnO_2 电解快速去除熄焦循环水中 COD[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2015, 25(2): 40-43.
GUO Aihong, HU Jinshan, CHENG Yanbo, *et al.* COD quick removal from coke quenching circulation water with Ti-SnO_2 electrode [J]. Journal of EMCC, 2015, 25(2): 40-43.
- [5] 林 倩, 曾祥饮, 刘定富, 等. 絮凝沉降的温度效应[J]. 贵州大学学报: 自然科学版, 2006, 23(3): 272-274.
LIN Qian, ZENG Xiangqin, LIU Dingfu, *et al.* The effect of temperature on flocculation settling [J]. Journal of Guizhou University: Natural Science Edition, 2006, 23(3): 272-274.
- [6] 常 青, 付金镒, 郇兆龙. 絮凝原理[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1993: 277.
- [7] 代欣欣, 李泮生. 水中臭氧溶解特性的研究[J]. 食品科技, 2008(8): 84-87.
DAI Xinxin, LI Biansheng. Studies on solubility characteristics of ozone in water [J]. Food Science and Technology, 2008(8): 84-87.
- [8] KU Y, SU W J. Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution [J]. Ind Eng Chem Res, 1996, 35(10): 3369-3371.
- [9] GUROL Mirat D. Kinetics of ozone decomposition; a dynamic ap-

proach [J]. Environmental Science & Technology, 1982, 16(7): 380.

- [10] 李 国. 煤化工工业废水熄焦对焦炭影响[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
- [11] 赵海霞. 湿法熄焦工艺中废气污染物排放分析[J]. 山西化工, 2007, 27(2): 69-72.
ZHAO Haixia. Discharging analysis of exhaust contamination in wet extinguishing coke process [J]. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(2): 69-72.
- [12] 赵思寒. 湿法熄焦中影响焦炭水分含量因素探讨[J]. 山西煤炭, 2010, 30(5): 74-76.
ZHAO Sihan. Factor analysis on coke moisture in wet coke quenching [J]. Shanxi Coal, 2010, 30(5): 74-76.
- [13] 王丹虎. 炼油化工污水中溶解性难生物降解 COD 的测定研究[J]. 山东化工, 2015, 44(7): 158-162.
WANG Danhu. Measurement and study of the soluble recalcitrant COD in refining and petrochemical wastewater [J]. Shandong Chemical Industry, 2015, 44(7): 158-162.
- [14] 汪建川, 伍智敏, 陈奉军, 等. 熄焦塔污染物现状研究[J]. 工业安全与环保, 2007, 33(1): 34-36.
WANG Jianchuan, WU Zhimin, CHEN Fengjun, *et al.* The current situation of pollutants in quenching tower [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2007, 33(1): 34-36.
- [15] 徐蘇士, 汪诚文, 王 迪, 等. UV-Fenton 工艺对垃圾渗滤液纳滤浓缩液的处理效果及影响因素研究[J]. 环境工程技术学报, 2013, 3(1): 65-69.
XU Sushu, WANG Chengwen, WANG Di, *et al.* Study on UV-Fenton treatment of concentrated water from nanofiltration of bio-treated landfill leachate [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2013, 3(1): 65-69.
- [16] HERMOSILLA D, MERAYO N, ORDEZR, *et al.* Optimization of conventional Fenton and ultraviolet-assisted oxidation processes for the treatment of reverse osmosis retentate from a paper mill [J]. Waste Manage, 2012, 32(6): 1236-1243.
- [17] 杜 松, 王吉坤, 董卫果. 紫外-芬顿氧化法提高两段炉气化废水可生化性的研究[J]. 新疆环境保护, 2015, 37(3): 27-32.
DU Song, WANG Jikun, DONG Weiguo, *et al.* Using UV-Fenton treatment to improve the biodegradability of two-stage gasification wastewater [J]. Environmental Protection of Xinjiang, 2015, 37(3): 27-32.
- [18] GOTVAJNAZ, ZAGORC-KONCAN J, COTMANM. Fenton's oxidative treatment of municipal landfill leachate as an alternative to biological process [J]. Desalination, 2011, 275: 269-275.
- [19] 李志远. 芬顿氧化混凝沉淀处理煤化工废水生化出水试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013: 54-58.
- [20] 胡绍伟, 陈 鹏, 王 永, 等. 芬顿氧化处理焦化废水试验研究[C]//第七届全国能源与热工学术年会论文集, 北京: 中国金属学会, 2013.
- [21] 赵宏博, 蔡皓宇, 程树森, 等. 钾、钠对焦炭劣化作用[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(4): 438-447.

(下转第 207 页)

- LIU Xiaoxian, LI Chenghua. The logging evaluation method of coal-bed methane reservoir[J]. Coal Geology of China, 2008, 20(12): 1-3.
- [10] 高绪晨. 煤层气测井资料解释初探[J]. 中国煤田地质, 2003, 15(4): 54-57.
- GAO Xuchen. Preliminary study and interpretation of coal seam gas well logging data[J]. Coal Geology of China, 2003, 15(4): 54-57.
- [11] 张政, 秦勇, 傅雪海, 等. 潘庄区块煤层含气性分布规律及地质控制因素分析[J]. 煤炭科学技术, 2014, 42(5): 98-102.
- ZHANG Zheng, QIN Yong, FU Xuehai, *et al.* Analysis of the gas distribution law and geological control factors of gas containing features for coal-seams in Panzhuang Block[J]. Coal Science and Technology, 2014, 42(5): 98-102.
- [12] 潘和平, 黄智辉. 煤层含气量测井解释方法探讨[J]. 煤田地质与勘探, 1998, 26(5): 58-60.
- PAN Heping, HUANG Zhihui. Discussion on the interpretation method of gas content logging in coal seam[J]. Coal Geology and Exploration, 1998, 26(5): 58-60.
- [13] 杜翔. 测井方法在煤层气勘查中的应用[J]. 中国煤田地质, 2007, 19(3): 63-64.
- DU Xiang. Application of logging method in coalbed methane exploration[J]. Coal Geology of China, 2007, 19(3): 63-64.
- [14] 杨东根, 范宜仁, 邓少贵, 等. 利用测井资料评价煤层煤质及含气量的方法研究: 以和顺地区为例[J]. 勘探地球物理进展, 2010, 33(4): 262-265.
- YANG Donggen, FAN Yiren, DENG Shaogui, *et al.* Evaluation of coal seam, quality and gas content using logging data: a case study of Heshun region[J]. Progress in Exploration Geophysics, 2010, 33(4): 262-265.
- [15] 贾承造. 煤层气资源储量评估方法[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 47-48.
- [16] 赵庆波, 李五忠. 中国煤层气勘探开发技术研究[M]. 北京: 石油工业出版社, 2007: 106-109.
- [17] 潘和平. 煤层气储层测井评价[J]. 天然气工业, 2005, 25(3): 48-51.
- PAN Heping. Logging evaluation of coalbed methane reservoir[J]. Natural Gas Industry, 2005, 25(3): 48-51.
- [18] 陆国桢, 张凤威, 傅雪海, 等. 测井解释煤层甲烷含量与煤层结构的研究[J]. 煤田地质与勘探, 1997, 25(3): 54-56.
- LU Guozhen, ZHANG Fengwei, FU Xuehai, *et al.* The study on the methane content and the structure of coal seam[J]. Coal Geology and Exploration, 1997, 25(3): 54-56.
- [19] 陈江峰, 刘保民, 别玉平, 等. 测井在煤层气储层评价中的应用[J]. 煤炭技术, 1997(4): 36-40.
- CHEN Jiangfeng, LIU Baomin, BIE Yuping, *et al.* Application of logging in the evaluation of coalbed methane reservoir[J]. Coal Technology, 1997(4): 36-40.
- [20] 董红, 侯俊胜, 李能根, 等. 煤层煤质和含气量的测井评价方法及其应用[J]. 物探与化探, 2001, 25(2): 138-143.
- DONG Hong, HOU Junsheng, LI Nenggen, *et al.* Logging evaluation method of coal seam and gas content and its application[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2001, 25(2): 138-143.
- ~~~~~
- (上接第226页)
- ZHAO Hongbo, CAI Haoyu, CHENG Shusen, *et al.* Degradation effect of potassium and sodium on coke[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(4): 438-447.
- [22] 刘永新, 张波波, 王福先, 等. 碱金属对焦炭热性能的影响[J]. 煤炭转化, 2008, 31(3): 43-47.
- LIU Yongxin, ZHANG Bobo, WANG Fuxian, *et al.* Effect of alkaline metal on thermal properties of coke[J]. Coal Conversion, 2008, 31(3): 43-47.
- [23] 何志军, 余盈昌, 湛文龙, 等. 不同气氛下钠对焦炭微观结构侵蚀的影响研究[J]. 辽宁科技大学学报, 2016, 36(5): 321-326.
- HE Zhijun, YU Yingchang, ZHANG Wenlong, *et al.* Influence of sodium on coke microstructure in different reaction atmosphere[J]. Journal of University of Science and Technology Liaoning, 2016, 36(5): 321-326.
- [24] 何玉芹, 易玉敏. 不同熄焦方式的焦化废水对水环境影响分析[J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2009, 34(6): 82-86.
- HE Yuqin, YI Yumin. Comparison of different coke quenching methods on water environment[J]. Journal of Kunming University of Science and Technology: Science and Technology, 2009, 34(6): 82-86.
- [25] 周勇. 碱金属K和Na对配合煤炼焦特性及捣固焦炭质量影响的研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016: 42-49.