

文章编号:1000-582X(2012)07-127-06

羊毛纤维填料对炔雌醇的吸附及在污水深度处理中的作用

阳 春¹, 胡碧波¹, Andrew Wheatley²

(1. 重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045; 2. 英国拉夫堡大学 土木系, 莱斯特郡, LE11 3TU)

摘 要: 雌情活力最强的炔雌醇 (EE2) 难于生物降解, 且具有较强的憎水性, 可通过吸附将其从水中去除。为研究羊毛纤维这一新型填料对 EE2 的吸附特性, 比较了活性炭、二氧化锰和羊毛纤维 3 种吸附剂对 EE2 的吸附去除作用。含炔雌醇 5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 的溶液经分别填充有活性炭、二氧化锰和羊毛纤维的上向流反应器, 活性炭反应器的去除率为 99.8%, 而且实验期间没有穿透饱和; 二氧化锰反应器 8 d 后开始穿透。虽然羊毛纤维的吸附能力强于二氧化锰, 但因羊毛纤维的容积密度远远小于二氧化锰, 所以在实验后 12 h 开始穿透逐渐饱和。由于实际中 EE2 浓度远远小于实验浓度, 所以采用羊毛纤维作为反应器的吸附剂不存在短时间达到饱和问题, 这也在后续的中试实验中得到了验证。

关键词: 污水分析; 吸附; 炔雌醇; 深度处理

中图分类号: X830.2

文献标志码: A

Adsorption removal of 17 α -ethynylestradiol by wool fiber in the tertiary treatment of wastewater

YANG Chun¹, HU Bi-bo¹, Andrew Wheatley²

(1. Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China; 2. School of Civil and Building Engineering, Loughborough University, Leicestershire LE113TU, UK)

Abstract: 17 α -ethynylestradiol (EE2) is the strongest estrogenic endocrine disrupting chemical, and it is hardly biodegradable. It can be removed by adsorption due to its hydrophobic property. The absorptive removal of EE2 is comparatively studied by pumping EE2 solution (5.0 $\mu\text{g}/\text{L}$) into upstream reactors, packed with granular activated carbon (GAC), manganese oxide (MnO_2) and wool fiber respectively. The GAC reactor removes 99.8% EE2 without breakthrough, and the breakthrough in the MnO_2 reactor happens after 8 days. Although the absorbability of wool fiber is higher than MnO_2 , the breakthrough in the wool fiber reactor happens after 12 hours. This lies in that the bulk density of wool fiber (10~20 kg/m^3) is lower than that of MnO_2 (1 900~2 000 kg/m^3). A practically used wool fiber reactor may take more time to breakthrough due to the approximately three orders of magnitude lower EE2 concentration in the secondary effluent than that in these experiments, which is proved by the following pilot-scale

收稿日期: 2012-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50808183; 41101492); 重庆市自然科学基金资助项目 (CSTC2008BB7047); 英国环保署国家示范项目

作者简介: 阳春 (1975-), 男, 重庆大学副教授, 主要从事内分泌干扰物研究, (E-mail)eric_chun_yang@163.com。

experiments.

Key words: sewage analysis; adsorption; 17 α -ethynylestradiol; tertiary treatment

近年来环境中的内分泌干扰物逐渐引起了关注^[1],而且越来越多的迹象表明这类物质会对水生动物的繁衍和人类健康构成影响,且可以在极低的质量浓度(0.1~20 ng/L)条件下产生干扰作用^[2-3]。天然(如雌酮(E1)和雌二醇(E2))和合成雌激素(如EE2)可以通过人类的排放进入污水收集和处理系统,由于污水处理系统的限制,一部分未被降解的雌激素被排入天然水体中。还有一些雌激素由牲畜排放,通过降雨进入河流。这些雌激素在从人或牲畜体内排出时以共轭雌激素的形式存在的,但在运输和处理过程中共轭雌激素会释放出游离雌激素^[4-6]。目前针对污水厂二级处理后的雌激素的主要研究以游离雌激素为主^[7]。而人工合成雌激素 EE2 的雌情化活力高于天然雌激素,存在于口服避孕药中。虽然通过人体排放的并通过运输系统和污水处理系统排入水体的 EE2 低于 10 ng/L,但 EE2 难以被生物降解^[8],在天然水体中可维持 20~40 d^[9-10]。为了减轻雌激素的环境污染,欧盟国家正在对污水处理厂的出水雌激素指标制定标准,因此迫切需提高污水处理厂对雌激素的去除效率^[1]。目前的研究表明,污水处理厂的二级生物处理对雌激素尤其是合成雌激素的去除效果并不理想^[11],因此在节能减排的大背景之下需考虑如何对污水处理厂升级改造和采用何种处理工艺才能既提高雌激素的降解率又能符合目前低碳排放的理念。

去除污水处理厂二级处理出水中残余内分泌干扰物的方法有很多,例如吸附法、强氧化剂氧化法、膜技术^[11]等,但用得最多的是吸附法,而活性炭吸附法被广泛采用^[12-13],但活性炭处理面临着再生费用高及再生液的二次污染等问题,而且由于二级出水中雌激素浓度低于常规污染物,导致活性炭的吸附能力缺乏针对性。而如何选用低费高效的吸附剂就成为目前研究的热点,有研究采用二氧化锰作为吸附剂期望利用其催化特性^[14-15],但采用二氧化锰在出水中易存在锰离子泄漏而导致二次污染的缺点,且二氧化锰自重大,对设备的强度和平时维护的强度都要求比较高。英国盛产羊毛且便宜易得,羊毛纤维是多细胞结构体,由表皮细胞和皮质细胞通过细胞间质组成,细胞间质结构疏松,可形成许多曲折而贯通的孔道,并可根据羊毛的粗细在纤维中间形成多孔疏松结构的髓腔。对羊毛纤维的吸附能力起着重要的作用。羊毛的表皮细胞外部的类脂层使

羊毛具有疏水性和化学稳定性,耐酸碱、耐氧化^[16]。但原始羊毛在污水中易破损,所以经过化学处理后的羊毛纤维不但具有原始羊毛的吸附性和亲水性和憎水性,还具有不易破损的特性,这些特性使羊毛纤维即有可能作为吸附剂,又可能成为生物膜的附着物质,为污水的生物处理所利用^[17-19]。

本研究通过实验研究了活性炭、二氧化锰和羊毛纤维 3 种物质对 EE2 的吸附特性,为污水环境友好型处理方式进行有益尝试,可为污水处理厂预将采用的提高雌激素内分泌干扰物去除效率的处理工艺提供理论依据。

1 实验部分

1.1 材料和试剂

高纯度的 EE2 粉末标准试剂购自 Sigma,EE2 标准储备溶液按照 500.0 mg/L 配置,溶液采用甲醇。工作标准液则用超纯水稀释配制,使用前将溶液配制成所需质量浓度。色谱级二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、甲醇和正己烷均购自 Fisher Chemicals。

羊毛纤维,购自 Bowland Wool™,容积密度为 12~18 kg/m³。活性炭选用 AQUACARB™ 的产品,表面积 950~1 100 m²/g,容积密度 480~520 kg/m³,颗粒尺寸为 0.425~1.70 mm。二氧化锰来自于 C. A. S Company,表面积为 7.5~17.6 m²/g,容积密度为 1 900~2 000 kg/m³,颗粒尺寸为 0.355~0.850 mm。

1.2 静态等温吸附实验

为了缩短吸附平衡时间,活性炭和二氧化锰被研磨、筛滤为 0.045~0.075 mm 的颗粒,所有吸附剂用超纯水清洗后放入 105 ℃ 的烘干箱中烘干,然后放入干燥器中保存^[20]。

在 3 组平行实验中,每组中的 0.1、0.5、1.0、5.0、10.0 mg 的活性炭分别被放入 100 mL 质量浓度为 100.0 μ g/L 的 EE2 溶液中(pH=7.12),而相同剂量的二氧化锰和羊毛纤维则被放入 100 mL 质量浓度为 1.0 μ g/L 的 EE2 溶液中,在恒温 20.0 ℃ 的振荡器里 24 h 后,水样被收集分析。

待得出平衡浓度后,利用 Freundlich 吸附方程 $\log(X/M) = \log K + (1/n)\log C_e$ (C_e 单位为 μ g/L, X/M 单位为 mg/g),计算得出 Freundlich 吸附常数 K 和 $1/n$,进而确定各吸附剂的吸附能力。

1.3 动态吸附小试试验

实验采用了分别填充活性炭、二氧化锰和羊毛纤维的3座上向流式反应器(见图1),每个反应器的容积为2 L,圆柱体部分直径为10 cm,高度为26 cm,池内填料层高度为15 cm。3个反应器的外部用铝箔包裹以防止藻类滋生和EE2产生可能的光解分解。

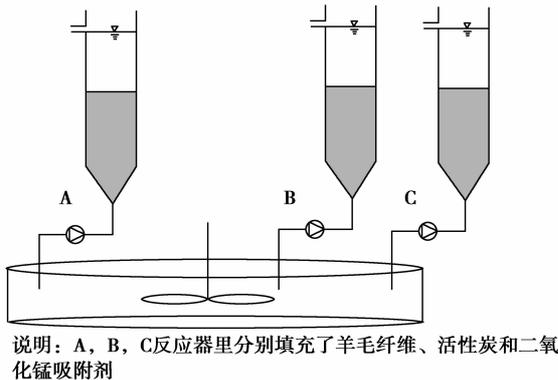


图1 动态吸附实验装置图

3座反应器并列运行,进行对照实验。每个计量泵将质量浓度为 $5.0 \mu\text{g/L}$ 的EE2溶液以 1.2 L/h 的速度送至反应器,以上向流方式运行。收集反应器进水和出水分析EE2浓度以评价羊毛纤维对于雌激素的吸附效果,并比较活性炭、二氧化锰和羊毛纤维的吸附性能。

反应器共运行16 d,在第1天内,每隔3 h取一次水样,1 d过后每隔2 d取一次水样。

1.4 动态吸附中试实验

该实验在英格兰北部的某一污水厂中进行,该污水厂采用滴滤池为二级生物处理,实验用水采用二沉池出水,中试反应器结构形式与小试反应器相同,每个反应器的容积为50 L,圆柱体部分直径为30 cm,高度为70 cm,池内填料层高度为35 cm。3个反应器的外部用铝箔包裹以防止藻类滋生和EE2产生可能的光解分解。

3座反应器并列运行,进行对照实验。每个计量泵直接将滴滤池出水以 30 L/h 送至反应器,以上向流方式运行。收集反应器进水和出水分析EE2浓度以评价羊毛纤维对于雌激素的吸附效果,并比较活性炭、二氧化锰和羊毛纤维的吸附性能。

反应器共运行60 d,每隔3 d取一次水样。

1.5 水样的采集、保存和预处理

空白样、标准样、进水和出水样经过 $0.45 \mu\text{m}$ 的滤膜过滤后采用石墨化碳黑(GCB)小柱(1000 mg , Alltech Superclean™)进行固相萃取,详细萃取步骤参见文献[21-23]。洗提液利用轻柔氮气吹干后用

10%甲醇定容至 1.0 mL 待分析。

1.6 水样的分析

水样中雌激素浓度的定量检测采用Ecologiena炔雌醇的酶联免疫吸附检测(ELISA)试剂盒(日本EnvironChem公司)。分析方法依据厂商所提供的操作方法,具体步骤详见参考文献[23-24]。最低检测浓度为 0.5 ng/L ,检测浓度为三重分析样的均值。

2 结果与讨论

2.1 静态等温吸附实验

通过静态等温吸附实验得出Freundlich吸附等温线(见图2),而Freundlich吸附常数 K 和 $1/n$ 分别是对吸附剂吸附能力和吸附速率的表征,在3种吸附剂中活性炭的吸附能力最强,在EE2平衡质量浓度为 100 ng/L 时,它们的吸附量比率为活性炭:羊毛纤维:二氧化锰=280:10:1。

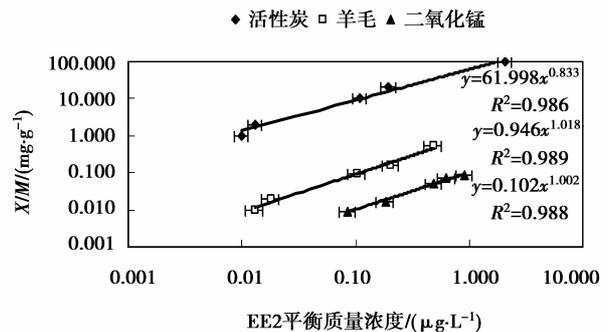


图2 吸附等温线

2.2 动态吸附小试试验

反应器进出水质量浓度详见图3。在动态吸附实验期间,反应器进水EE2质量浓度为 $5.06 \pm 1.13 \mu\text{g/L}$,pH值为7.18,温度恒定为 $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

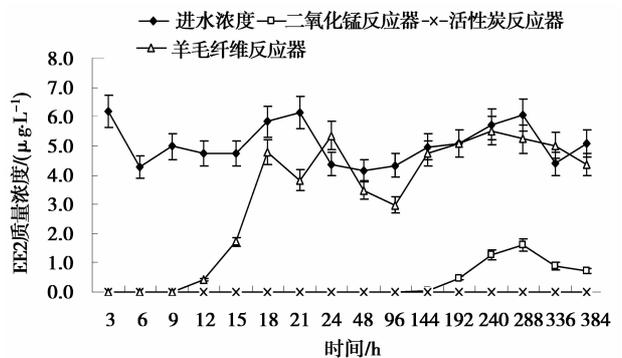


图3 活性炭、 MnO_2 和羊毛纤维反应器进出水EE2质量浓度

对于活性炭反应器,其EE2出水质量浓度均低于 15.0 ng/L ,平均吸附去除率为99.8%,说明活性

炭对 EE2 的吸附能力很强,并在 16 d 实验期间内未达到吸附饱和。根据吸附等温线,在 EE2 平衡质量浓度为 10.0 ng/L 时吸附能力达到每克活性炭吸附 EE2 为 1.34 mg,而反应器内活性炭达到饱和的理论时间为 29 d,因此在实验期间活性炭反应器对 EE2 几乎全部去除,没有穿透。

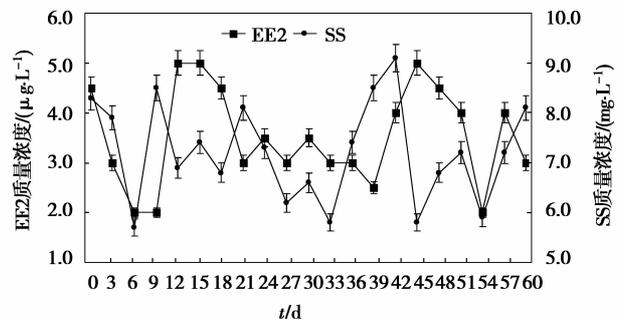
二氧化锰对 EE2 的吸附作用一方面来源于其对金属和有机物的物理吸附,另一方面是由于二氧化锰是氧化剂,可以氧化水中的有机物(包括 EE2)而生成 Mn^{2+} ,同时水中的一些细菌可以利用难降解有机物和溶解氧氧化 Mn^{2+} 为二氧化锰,并释放出小分子有机物,新的二氧化锰重新以沉淀的形式回到二氧化锰颗粒表面^[15]。而二氧化锰的吸附能力在三者中最弱,在 EE2 平衡质量浓度为 10.0 ng/L 时吸附能力达到每克 MnO_2 吸附 EE2 为 1.01 μg 。在同等重量时,二氧化锰反应器应该最早达到饱和状态,但由于二氧化锰容积密度很高,总质量偏大(反应器中二氧化锰质量约为 1 500 g),所以反应器吸附能力也相应比羊毛纤维反应器(含羊毛纤维 12.1 g)高,约 11 d 左右可达到理论饱和值。从图 2 中可见,在实验运行至第 8 天,二氧化锰反应器出水 EE2 质量浓度明显提高,意味着反应器吸附能力开始逐渐丧失,在 8 d 后开始穿透。实验进行至第 10 天后二氧化锰反应器的出水质量浓度与进水质量浓度几乎平行,但明显低于进水浓度,这种状况一直持续至第 16 天实验结束。这表明在实验过程中,EE2 在二氧化锰反应器中被持续有效的去除。类似现象也被其他研究者观察到^[15],并将此现象归结为二氧化锰的自我再生能力,因此可以在达到吸附饱和后继续去除 EE2,使反应器内的二氧化锰免于被替换,节约了运行成本。

羊毛是主要由氨基酸组成的蛋白质纤维,60% 的羊毛氨基酸具有反应侧链,在特定条件下(酶催化),一些反应侧链可与 EE2 发生反应,去除 EE2。但在污水深度处理中,这种情况几乎不存在。所以羊毛纤维对 EE2 的吸附作用主要是物理吸附。羊毛纤维具有很多由细胞间质构成的内外贯穿的微孔,在吸附时可以用微孔填充理论来描述,即微孔孔壁势能的叠加加大了吸附剂表面与吸附质分子的作用能,从而具有较大的吸附量。羊毛纤维的缝隙和空穴半径在 1 nm 以上,而 EE2 分子的直径为 0.83 nm,当分子尺寸 \leq 微孔直径时,吸附剂的捕捉力非常大,并在微孔内发生毛细凝结,吸附量大,适合极低浓度下的吸附^[16]。这种吸附特征与活性炭吸附相似。羊毛纤维反应器在反应初期出水质量浓度极低(<20.0 ng/L),而到了 12 h 反应器出水

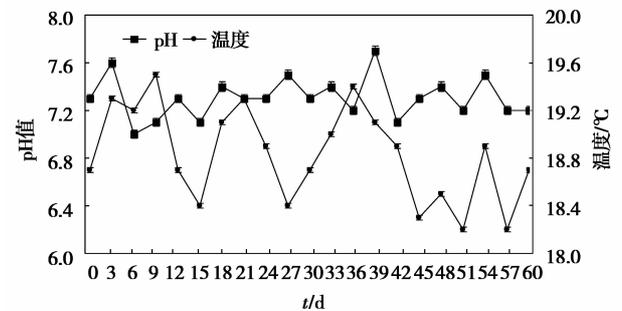
EE2 质量浓度明显提高,意味着反应器吸附能力开始逐渐饱和,在 12 h 左右开始穿透,到 18 h 反应器达到饱和,此后 EE2 出水质量浓度与进水质量浓度接近,表明反应器内的羊毛纤维吸附能力丧失。这与静态等温吸附实验所得数据吻合,在静态等温吸附试验中,在 EE2 平衡质量浓度为 10.0 ng/L 时吸附能力达到每克羊毛吸附 EE2 为 8.71 μg ,理论上反应器内羊毛纤维达到吸附饱和时间为 17.4 h。

2.3 动态吸附中试试验

因为英国女性普遍服用口服避孕药^[1],EE2 又难以生物降解,所以在该污水厂二次出水中仍存在痕量 EE2,平均值为 3.5 ng/L(见图 4(a)),而实验期间二次出水中 pH 平均值为 7.30,温度平均值为 18.83 $^{\circ}C$ (见图 4(b))。由于 EE2 测试费用较高,所以实验只能维持 60 d。



(a) EE2和SS浓度



(b) pH值和温度

图 4 二沉池出水

在 60 d 的中试期间,活性炭、羊毛纤维和二氧化锰反应器的出水均检测不到 EE2,这说明以吸附为主的深度处理对控制 EE2 进入天然水体非常有效。但由于二次出水中含有许多除 EE2 以外的其他物质以及悬浮物,甚至于其他物质的质量浓度高于 ng/L 量级,所以吸附反应器所针对的吸附质不仅仅为 EE2,这将导致吸附反应器频繁反冲洗(本次实验中每两周反冲洗一次),对活性炭反应器也需要频繁地费用较高地再生。所以活性炭作为深度处理中的吸附剂大大增加了污水的处理成本,但羊毛作

为吸附剂时只需要反冲洗,流程简单,且便宜易得(5英镑/kg),这一特点对于降低污水厂运行成本,实现污水的深度处理非常重要。

3 结 论

本次研究发现,活性炭、二氧化锰和羊毛纤维3种吸附剂中,三者EE2平衡质量浓度为100 ng/L时,其吸附能力之比为活性炭:羊毛纤维:二氧化锰=280:10:1。活性炭对EE2的吸附能力最强,所以针对EE2的吸附去除,选用活性炭最佳,但因为本次实验中的EE2进水质量浓度高达 10^3 ng/L量级以上,而实际中二级出水的EE2质量浓度只能达到10 ng/L量级左右,并且实验用溶液采用超纯水制备,而实际二级出水中成分复杂,所以用活性炭作为雌激素吸附剂处理二级出水将导致频繁的活性炭反冲洗和再生,加大运行成本。二氧化锰吸附能力最弱,但由于羊毛纤维的容积密度远远小于二氧化锰,只是二氧化锰的1/200~1/100,所以吸附剂应用于反应器时,二氧化锰反应器达到饱和时间反而比羊毛纤维反应器长,并且二氧化锰可以自我再生,但反应器出水中易存在锰离子泄漏而导致二次污染,所以二氧化锰的应用受到了限制。同样因为二级出水中的EE2质量浓度偏低,所以采用羊毛纤维作为吸附反应器的吸附剂不存在短时间达到饱和问题,在60 d的中试实验中没有检测出EE2充分验证了这一点,并且羊毛纤维反应器只需定期反冲洗,设备简单,运行费用较低,羊毛纤维也便宜易得。而且由于羊毛纤维本身的亲水性和憎水性,羊毛纤维可以作为填料,也可以作为生物膜附着介质,从而利用微生物进一步降解EE2,达到高效低耗的目的。对于羊毛纤维可否作为生物膜附着介质,其生物反应器对二级出水中EE2及其他污染物的去除效果如何将成为后续实验的研究目标。

致谢

研究获得了英国联合公用公司(United Utilities, Plc.)和日本EnviroChem公司技术人员的大力支持,在此深表感谢。

参考文献:

- [1] UK Water Industry Research Limited. Scoping study for a National Demonstration Programme on EDC removal: report of UK WIR [R]. London: UK WIR, 2005.
- [2] Yang C. Removal of steroid oestrogen in wastewater treatment [D]. Loughborough: UK Loughborough University, 2007.
- [3] 阳春,胡碧波,郑怀礼,等. 雌酮、雌二醇与乙炔基雌二醇在污水样中的稳定性研究[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(8): 967-971.
YANG Chun, HU Bibo, ZHENG Huaili. Stability tests of oestrone, 17β -oestradiol and 17α -ethinyl oestradiol in sewage samples[J]. Chemical Research and Application, 2008, 20(8): 967-971.
- [4] Suzuki Y, Maruyama T. Fate of natural estrogens in batch mixing experiments using municipal sewage and activated sludge[J]. Water Research, 2006, 40(5): 1061-1069.
- [5] 阳春,胡碧波,张智. 类固醇雌激素在生活污水处理中的去除过程[J]. 中国给水排水, 2008, 24(10): 11-15.
YANG Chun, HU Bibo, ZHANG Zhi. Removal of steroid oestrogens during sewage treatment[J]. China Water and Wastewater, 2008, 24(10): 11-15.
- [6] Kim S D, Cho J, Kim I S, et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters[J]. Water Research, 2007, 41(5): 1013-1021.
- [7] Bodzek M, Dudziak M. Elimination of steroidal sex hormones by conventional water treatment and membrane processes[J]. Desalination, 2006, 198(1/2/3): 24-32.
- [8] Yi T, Harper J W, Holbrook R, et al. Role of particle size and ammonium oxidation in removal of 17α -ethinyl estradiol in bioreactors[J]. Journal of Environmental Engineering, 2006, 132(11): 1527-1529.
- [9] SchÄfer A I, Mastrup M, Lund Jensen R. Particle interactions and removal of trace contaminants from water and wastewaters[J]. Desalination, 2002, 147(1/2/3): 243-250.
- [10] Lai K M, Scrimshaw M D, Lester J N. Binding of waterborne steroid estrogens to solid phases in river and estuarine systems[J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(28): 3890-3894.
- [11] Yoon Y, Westerhoff P, Snyder S A, et al. Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes [J]. Desalination, 2007, 202(1/2/3): 16-23.
- [12] Fuerhacker M, Durauer A, Jungbauer A. Adsorption isotherms of 17β -estradiol on granular activated carbon (GAC)[J]. Chemosphere, 2001, 44(7): 1573-1579.
- [13] Fukuhara T, Iwasaki S, Kawashima M, et al. Adsorbability of estrone and 17β -estradiol in water onto activated carbon [J]. Water Research, 2006, 40(2): 241-248.
- [14] Haiyan R, Shulan J, un din Ahmad N, et al. Degradation characteristics and metabolic pathway of 17α -ethynylestradiol by *Sphingobacterium* sp. JCR5 [J]. Chemosphere, 2007, 66(2): 340-346.

- [15] Rudder J, van de Wiele T, Dhoogeb W. Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17 α -ethynylestradiol (EE2) [J]. *Water Research*, 2004, 38(1): 184-192.
- [16] 王与娟. 纳米 TiO₂ 改性羊毛纤维净化室内空气的研究[D]. 西安: 西安工程大学, 2008.
- [17] Rasheed K A, Tahir H, Uddin F. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on the surface of wool fiber and cotton fiber [J]. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2005, 9(2): 29-35.
- [18] Hu B B. Sewage treatment by bioreactor using a novel wool fleece media [D]. Loughborough: UK Loughborough University, 2008.
- [19] Horan N J, Lowe M. Full-scale trials of recycled glass as tertiary filter medium for wastewater treatment [J]. *Water Research*, 2007, 41(1): 253-259.
- [20] 高乃云, 严敏, 赵建夫, 等. 水中内分泌干扰物处理技术与原理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010.
- [21] Hanselman T A, Graetz D A, Wilkie A C, et al. Determination of steroidal estrogens in flushed dairy manure wastewater by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(3): 695-700.
- [22] Clouzot L, Marrot B, Doumenq P, et al. 17 α -Ethinylestradiol: an endocrine disrupter of great concern. Analytical methods and removal processes applied to water purification, a review [J]. *Environmental Process*, 2008, 27(3): 383-396.
- [23] 阳春, 胡碧波, Andrew Wheatley. 聚联苯乙烯和石墨化碳黑固相萃取用于污水中雌激素定量分析[J]. *重庆大学学报*, 2009, 32(12): 1446-1450.
YANG Chun, HU Bibo, Wheatley A. Comparison of styrene divinyl benzen and graphitized carbon black solid phase extraction in oestrogen quantification in sewage [J]. *Journal of Chongqing University*, 2009, 32(12): 1446-1450.
- [24] 阳春, 胡碧波, Andrew Wheatley. 污水中雌酮的定量分析[J]. *重庆大学学报*, 2009, 32(6): 716-720.
YANG Chun, HU Bibo, Wheatley A. Quantification of oestrone in wastewater matrix by ELISA kits [J]. *Journal of Chongqing University*. 2009, 32 (6): 716-720.

(编辑 郑洁)

(上接第 118 页)

- [8] 倪小明, 苏现波, 张小东. 煤层气开发地质学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [9] 袁亮. 卸压开采抽采瓦斯理论及煤与瓦斯共采技术体系[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(1): 1-8.
YUAN Liang. Theory of pressure-relieved gas extraction and technique system of integrated coal production and gas extraction [J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(1): 1-8.
- [10] Jiang B, Qu Z H, Wang G G X, et al. Effects of structural deformation on formation of coalbed methane reservoirs in Huaibei coalfield, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2010, 82(3/4): 175-183.
- [11] 张小东, 刘浩, 刘炎昊, 等. 煤体结构差异的吸附响应及其控制机理[J]. *煤炭学报*, 2009, 34(5): 848-854.
ZHANG Xiaodong, LIU Hao, LIU Yanhao, et al. Adsorption response of different coal body structures and its influence mechanism [J]. *Journal of China Coal Society*, 2009, 34(5): 848-854.
- [12] 邵先杰. 储层渗透率非均质性表征新参数[J]. *石油实验地质*, 2010, 32(4): 397-400.
SHAO Xianjie. A new characterized parameter for the permeability heterogeneity of the reservoir; calculation method of permeability diversity coefficient and its significance [J]. *Petroleum Geology & Experiment*, 2010, 32(4): 397-400.
- [13] 李俊玲. 渗透变异系数不同计算方法分析[J]. *油气田地面工程*, 2006, 25(12): 10-11.
- [14] 郭红玉, 苏现波, 夏大平, 等. 煤储层渗透率与地质强度指标的关系研究及意义[J]. *煤炭学报*, 2010, 35(8): 1319-1322.
GUO Hongyu, SU Xianbo, XIA Daping, et al. Relationship of the permeability and geological strength index (GSI) of coal reservoir and its significance [J]. *Journal of China Coal Society*, 2010, 35 (8): 1319-1322.
- [15] 汤友谊, 张国成, 孙四清. 不同煤体结构煤的 f 值分布特征[J]. *焦作工学院学报: 自然科学版*, 2004, 23(2): 81-84.
TANG Youyi, ZHANG Guocheng, SUN Siqing. Distributive feature of f value of different coal body structure coal [J]. *Journal of Jiaozuo Institute of Technology: Natural Science*, 2004, 23(2): 81-84.

(编辑 郑洁)