

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2013.07.020

无机高分子复合混凝剂聚合硫酸铝铁的制备与应用

郑怀礼, 陈文源, 张 智, 孙永军, 关庆庆, 刘力维, 卢 伟, 郑晓楷

(重庆大学 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400045)

摘 要:以工业副产物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用浓 HNO_3 作为强氧化剂, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为添加剂制备混凝性能强的铁基混凝剂, 并应用于有机腐殖酸的去除。研究内容包括: 反应温度、合成时间、Al/Fe 摩尔比和 OH/Fe 摩尔比, 通过红外光谱和扫描电镜对其结构进行表征。研究表明: 当反应温度为 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 合成时间为 $30\sim 50\text{ min}$, Al/Fe 摩尔比为 $1:9$, OH/Fe 摩尔比为 0.3 时, 混凝剂的混凝性能强。红外分析表明了产物的结构, 电镜扫描表明产物表面积较大, 且凝聚形态强。将试验制备的聚合硫酸铝铁用于处理腐殖酸溶液时, 当快搅速度为 350 rpm , 快搅时间为 120 s , 慢搅速度为 40 rpm , 慢搅时间为 12 min , 投加量为 3.36 mg/L , pH 为 7 时, 腐殖酸去除率达到 94.6% 。

关键词:无机复合混凝剂; 聚合硫酸铝铁; 水处理; 腐殖酸

中图分类号:X703.1 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-582X(2013)07-114-07

Preparation and applications of inorganic polymer composite flocculant poly aluminum ferric sulfate

ZHENG Huaili, CHEN Wenyuan, ZHANG Zhi, SUN Yongjun,

GUAN Qingqing, LIU Liwei, LU Wei, ZHENG Xiaokai

(Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-environment, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400045, China)

Abstract: Industrial by-products $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ is taken as raw material, concentrated nitric acid as strong oxidant and aluminum sulfate as additive to produce poly aluminum ferric sulfate(PAFS) flocculants, which is applied to the removal of organic humic acid. The study includes the reaction temperature, reaction time, Al/Fe molar ratio and basicity (OH/Fe). Infrared spectroscopy and scattering electron are used to characterize the structure of the PAFS. The results show that the product have the best coagulation effect when reaction temperature, reaction time, Al/Fe molar ratio and basicity(OH/Fe) are $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, $30\sim 50\text{ min}$, $1:9$ and 0.3 respectively. Infrared spectroscopy analysis shows the product's structure and scattering electrons analysis suggests a large surface area and a strong condensed state for PAFS. The removal rate of humic acid is 94.72% when the dosage of PAFS is 3.36 mg/L , pH value is 7 , rapid stirring speed is 350 rpm , fast mixing time is 2.0 min , the slow stirring speed is 40 rpm and slow stirring time is 12 min .

Key words: inorganic composite flocculant; poly aluminum ferric sulfate (PAFS); water treatment; humic acid

收稿日期: 2013-02-01

基金项目: 重庆市工业发展基金产研专项资助项目(10-cxy-09); 国家自然科学基金项目(51078366)

作者简介: 郑怀礼(1957-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事水污染控制方向的研究, (E-mail) zhl@cqu.edu.cn。

目前,广泛使用的无机高分子混凝剂有铁系和铝系两大类。聚合硫酸铁(PFS)是铁系的典型代表,具有水解强、混凝体积大、密实、沉降快、强度好等优点,但残余色度大。而铝系混凝剂中研究较多的是聚合氯化铝(PAC),对聚合硫酸铝(PAS)的研究较少。聚合硫酸铝虽然水解弱、混凝体积小、疏松、沉降慢,但残余色度小^[1-3]。若将二者复合成共聚型混凝剂聚合硫酸铝铁,兼有铝盐净水效果优良,铁盐沉降速度快、水处理成本低之优点;同时还克服了铝盐使用后过量铝残存于水中对人体有害,铁盐容易产生泛黄和变黑的不足。

腐殖酸是动植物经过长期的物理、化学、生物作用而形成的复杂有机物,它的存在,一方面使水中金属离子和微量元素含量下降,矿化度降低,影响金属离子的毒性和生物有效性;另一方面它是卤化副产品的前驱物,极易在水厂加氯过程中形成消毒副产品 DBPs 和三卤甲烷类致癌物质 THMs,更是导致大骨节病的主要环境因素之一^[4-7]。其质量浓度范围从地下水的 20 $\mu\text{g/L}$ 到地表水的 30 mg/L ,含量愈高,水质卫生状况愈差。一般水源中腐殖酸的含量在 10 mg/L 左右,占水中总有机物的 50%~90%^[8-10]。

目前,饮用水中腐殖酸去除的常用方法有吸附法、氧化法、超声波降解法、混凝沉淀法等。实验以工业副产品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为原料, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 为添加剂制备复合混凝剂聚合硫酸铝铁(PAFS),并将其用于处理腐殖酸,确定了最佳的处理条件,取得良好的处理效果。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

实验材料: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (工业副产物),氢氧化钠(重庆川东化工(集团)有限公司化学试剂厂),硝酸(国药集团化学试剂有限公司),碳酸钠(上海化学试剂总厂),腐殖酸(国药集团化学试剂有限公司)。

实验仪器:ZR4-6 型混凝试验搅拌机(深圳市中润水工业技术发展有限公司);TU1901 型紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);VEGA II LMU 型扫描电子显微镜(捷克 TESCAN 公司);550 Series II 型傅立叶红外光谱仪(梅特勒-托利多仪器有限公司)。

1.2 制备方法

聚合硫酸铝铁的制备采用烧杯实验。

将 70 $\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用一定量浓 HNO_3 进行氧化,加入 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液(按一定 Al/Fe 摩尔比),

在 60~80 $^\circ\text{C}$ 的水浴锅中进行搅拌实验,反应时间为 30~50 min,按一定 OH/Fe 摩尔比加入 Na_2CO_3 ,静置熟化 24 h 后,得到粘稠的液体 PAFS。

1.3 水样

废水取自重庆大学某生活污水。浊度为 200~250 NTU。

腐殖酸溶液配制:利用蒸馏水配置 1 g/L 的储备液,添加适量 1 mol/L 的 NaOH 溶液溶解腐殖酸,利用 0.4 μm 的滤膜过滤,静置 24 h 后取其上清液作为储备液以备后用。实验时用自来水配置 500 mL 质量浓度为 10 mg/L 的腐殖酸处理原液。

1.4 红外光谱分析

将 PFS 和 PAFS 在 55 $^\circ\text{C}$ 下真空干燥、粉碎后,采用溴化钾压片法,用红外光谱仪测定产物的红外光谱图。

1.5 电镜扫描分析

将制备获得的聚合硫酸铝铁与工业产品聚合硫酸铁在放大 200 倍和 5 000 倍的条件下进行电镜扫描分析比较。

1.6 水处理混凝实验

快搅速度为 250 rpm,快搅时间为 2 min,慢搅速度为 50 rpm,慢搅时间为 10 min,废水 pH 为 8.5,投加量为 45 mg/L 的条件下考察反应温度、合成时间、Al/Fe 摩尔比和 OH/Fe 摩尔比对产品混凝性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 合成

2.1.1 反应温度的影响

合成时间为 40 min,Al/Fe 摩尔比为 1:9,OH/Fe 摩尔比为 0.3,研究不同反应温度对 PAFS 混凝性能的影响。反应温度为 40~80 $^\circ\text{C}$ 。

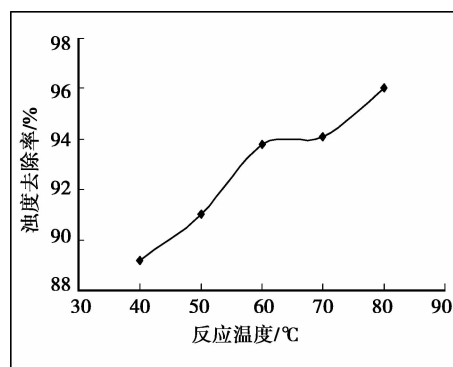


图 1 不同反应温度条件下 PAFS 的混凝效果

由图 1 可知:浊度的去除率随着反应温度的升高而提高。在 40 °C 时,去除率较低,这是由于 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在低温条件下溶解速度慢,需要较长的反应时间,混凝剂聚合度不高。而在 80 °C 时浊度去除率最高,这是因为高温条件下,混凝剂的聚合的速度加快且聚合程度强,故考虑 80 °C 为实验条件温度。

2.1.2 合成时间的影响

反应温度为 80 °C,铝铁摩尔比(Al/Fe)为 1 : 9, OH/Fe 摩尔比为 0.3,研究不同合成时间对 PAFS 的混凝性能的影响。合成时间为 30~80 min。

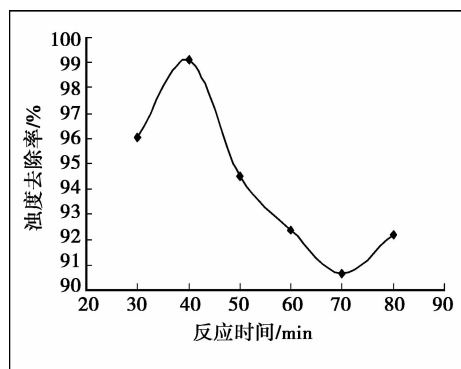


图 2 不同反应时间条件下 PAFS 的混凝效果

由图 2 可知:合成时间在 40 min 时,浊度去除率最高。这是由于制备时间为 30 min 时,加入的 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 不能完全聚合,会影响 PAFS 的稳定性以及混凝效果。在 40 min 时 Al^{3+} 与 Fe^{3+} 已基本聚合完成。随着时间的继续延长,处理效果变化不大,所以将反应时间设为 40 min。

2.1.3 AL/Fe 摩尔比的影响

反应温度为 80 °C,合成时间为 40 min, OH/Fe 摩尔比为 0.3,研究不同 AL/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响。AL/Fe 摩尔比为 1 : 6~1 : 11。

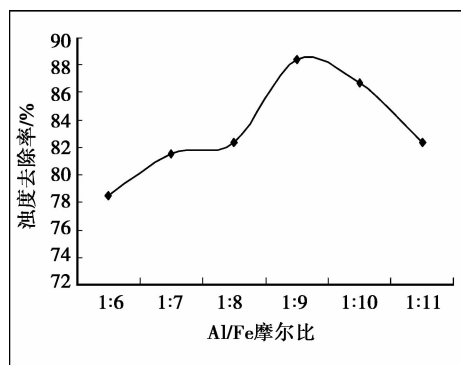


图 3 不同 AL/Fe 摩尔比条件下 PAFS 的混凝性能

由图 3 可知:当 AL/Fe 摩尔比为 1 : 9 时,浊度去除率最高。这是因为 Al^{3+} 会影响混凝剂的形态^[11],当 AL/Fe 摩尔比为 1 : 9 时混凝剂具有最佳的形态,混凝性能最强。过低或过高的 AL/Fe 摩尔比都会改变混凝剂的形态,从而降低混凝性能。

2.1.4 OH/Fe 摩尔比的影响

反应温度为 80 °C,合成时间为 40 min, Al/Fe 摩尔比为 1 : 9,研究不同 OH/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响。OH/Fe 摩尔比为 0.1~0.6。

由图 4 可知:OH/Fe 摩尔比为 0.1~0.3 左右时浊度去除率较高,因为 OH/Fe 摩尔比在 0.1~0.3 范围内时,Fe(III)的形态以低聚物为主,胶粒电荷量大,可发挥较佳的电荷中和而凝聚脱稳作用,且随着 Fe(III)的快速水解聚合,可发挥较佳的专属吸附、粘结架桥及卷扫蓄聚作用,故有较佳的除浊效果。而当 OH/Fe 摩尔比超过 0.3 之后,游离的 OH^- 会与 Fe^{3+} 形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,导致混凝性能降低。

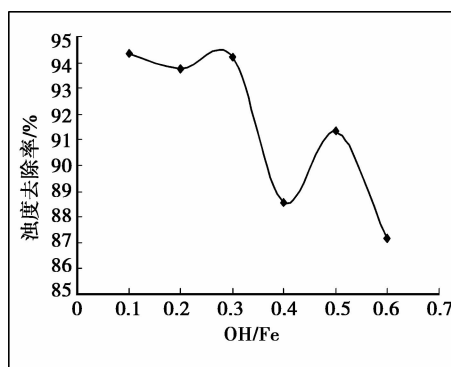


图 4 不同 OH/Fe 摩尔比对 PAFS 混凝性能的影响

2.2 表征

2.2.1 红外光谱分析

图 5 中所示 PAFS 主要是通过铝离子与铁离子与羟基键结合形成。3 650~3 200 cm^{-1} 间形成的宽频带峰是由固体样品中与铝离子和铁离子相连的 OH-基团及样品内所吸附的水分子和配位水分子中的 OH-基团伸缩振动产生的。此吸收峰面积较大,所以在样品中羟基含量较高。1 631 cm^{-1} 是由结合水(H-O-H)的弯曲振动引起的吸收峰^[12]。1 485.1 cm^{-1} 的吸收峰是由 Fe-OH-Fe, Al-OH-Al 的伸缩振动,归属分子表面的金属-OH 弯曲振动,此峰较为明显,表明 PAFS 中含有以羟基桥联的铁的聚合物,又有以羟基桥联的铝的聚合物^[13],同时此峰的强度和大小可判断聚合的程度。谱图中 1 114 cm^{-1} 左右峰值应是 SO_4^{2-} 的伸缩振动吸收峰^[14]。

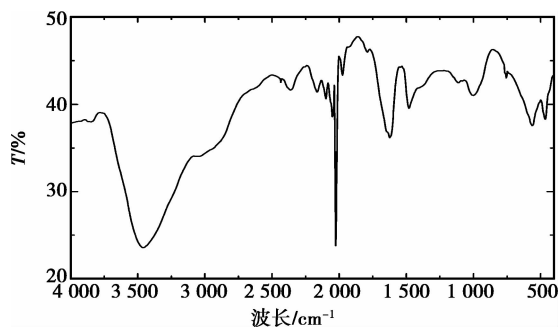
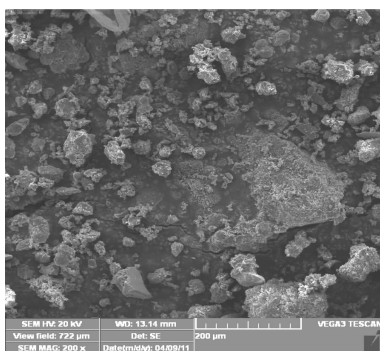


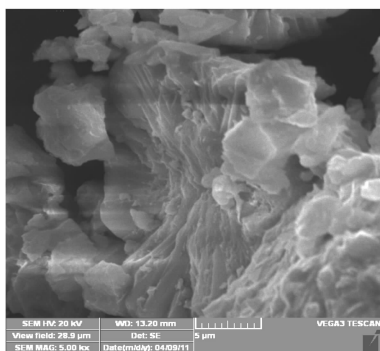
图 5 PAFS 红外光谱图

2.2.2 电镜扫描分析

按照实验方法,对以 PFS 和 PAFS 进行了电镜扫描分析,得到放大 200 倍和 5 000 倍后的产物照片,见图 6、7。



(a) 放大200倍



(b) 放大5 000倍

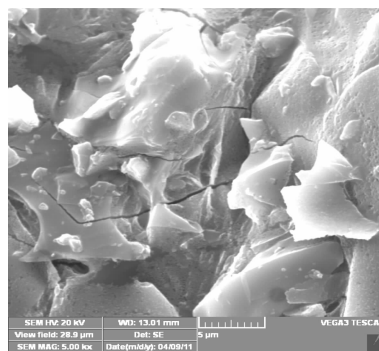
图 6 PFS 的电镜扫描图片

由图 6、7 可知,PAFS 表面微观形态发生了较大变化。PFS 表面无定形化,结构较松散,凝聚力不强。而 PAFS 呈网状结构,增加了它的比表面积和吸附能力,有助于提高吸附架桥能力,凝聚力更强,表明了更有利于混凝的物质形态结构^[15]。

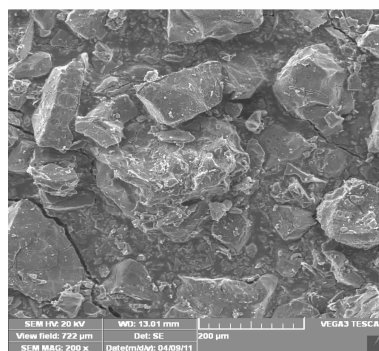
2.3 腐殖酸溶液的去除

分别针对快搅速度、快搅时间、慢搅时间、pH、投加量 5 个因素,进行单因素控制混凝实验研究。

2.3.1 快搅速度的影响



(a) 放大200倍



(b) 放大5 000倍

图 7 PAFS 的电镜扫描图片

快搅时间为 60 s,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间为 10 min,投加量为 1.2 mg/L,pH 为 9。快搅速度为 100~350 rpm。

由图 8 可知,腐殖酸去除率随着快搅速度的增加而提高,在 350 rpm 时达到最高。当搅拌速度较低时,混凝剂与溶液还未充分混合就发生水解,处理效果差,提高快搅速度可使混凝剂与溶液混合更加迅速,在短时间内与水中杂质颗粒充分接触并吸附形成絮体。

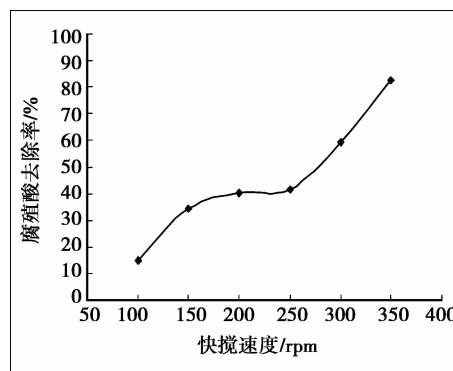


图 8 快搅速度对腐殖酸去除率的影响

2.3.2 快搅时间的影响

快搅速度为 350 rpm,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间为 10 min,投加量为 1.2 mg/L,pH 为 9。快搅

时间为 30~180 s。

由图 9 可知,当快搅时间为 120 s 时,腐殖酸去除率最高,超过 120 s 后去除率开始下降。快搅时间为混凝剂与溶液进行充分混合接触并进而形成絮体的时间段,适当的凝聚时间可以获得较好的混凝效果,快搅时间过长混凝效果反而下降,因为快搅时间过长破坏了絮体的形成,或打碎已形成的絮体,从而导致混凝效果下降。

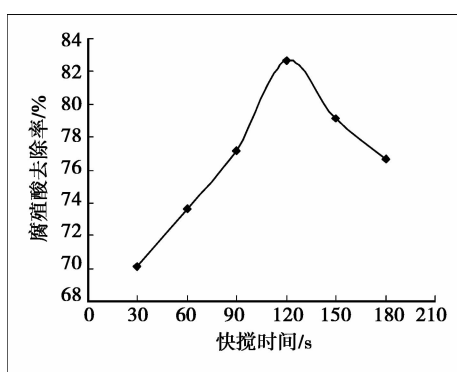


图 9 快搅时间对腐殖酸去除率的影响

2.3.3 慢搅时间的影响

快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 120 s,慢搅速度为 40 rpm,投加量为 1.2 mg/L,pH 为 9。慢搅时间为 2~12 min。

由图 10 可知,腐殖酸去除率随着慢搅时间增加而提高,当慢搅时间为 12 min 时达到最高。慢搅阶段是游离絮体凝聚在一起形成大颗粒絮体的阶段,慢搅时间的延长有助于水体中游离的絮体凝聚在一起,易于沉淀。

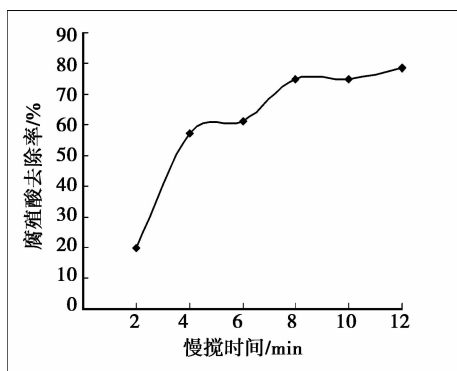


图 10 慢搅时间对腐殖酸去除率的影响

2.3.4 pH 的影响

快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 120 s,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间为 12 min,以 0.5 mol/L 的

NaOH 和 HCl 调节 pH,投加量为 1.2 mg/L,pH 为 3~10。

由图 11 知,当 pH 为 7 时,去除率最高。这是因为 PAFS 为阳离子混凝剂,pH 值过低,水中阳离子较多,不利于混凝剂的电中和和吸附架桥作用,当 pH 过高时,混凝剂容易水解,混凝性能降低。

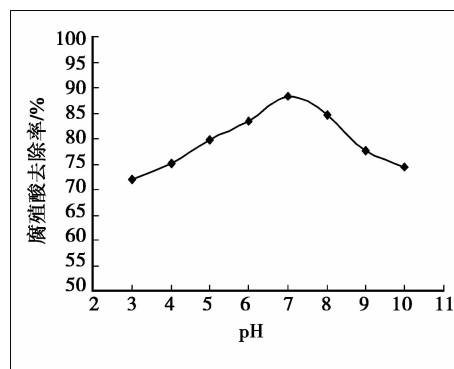


图 11 pH 对去腐殖酸除率的影响

2.3.5 投加量的影响

快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 120 s,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间为 12 min,pH 为 7。投加量分别为 0.48~4.8 mg/L。

由图 12 可知,投加量在 3.36 mg/L 时获得最佳去除率。而之后继续提高投加量时,去除率未升高却反而下降,这是因为混凝剂主要表现出吸附架桥作用,根据胶体保护原理可以知道,当混凝剂投加量过多时,全部胶粒的吸附面被覆盖,当两胶体接近时,就会受到高分子的阻碍而不能接近,这种阻碍来源于高分子之间的排斥力^[16]。排斥力可能来源于“胶粒-胶粒”之间高分子受到压缩变形而具有排斥势能,也可能由于高分子之间的电性斥力^[17]。所以,在投加量过少时,不足以形成桥联,而投加量过多时,又会产生胶体保护作用。

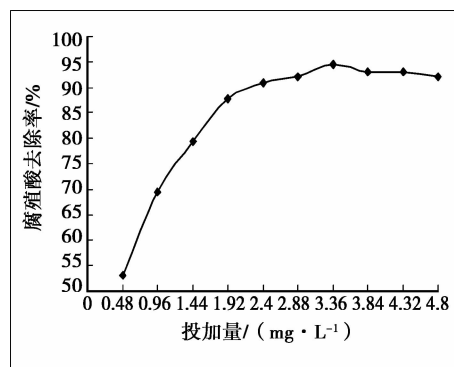


图 12 投加量对腐殖酸去除率的影响

2.3.6 和工业混凝剂处理效果的对比

快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 120 s,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间为 12 min,pH 为 7,投加量为 8~12 $\mu\text{L/L}$,自制 PAFS 和工业混凝剂对腐殖酸去除效果的对比。

由图 13 可知,5 种混凝剂对腐殖酸的去除率均随着投加量的增加而提高,自制的 PAFS 对腐殖酸的去除率高于工业混凝剂。

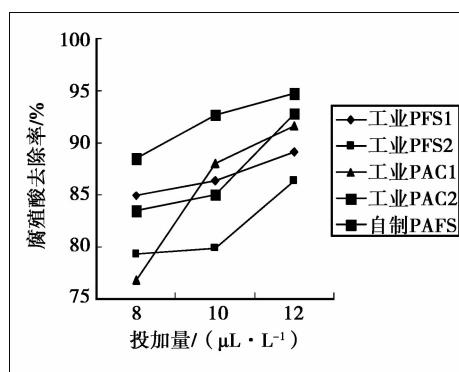


图 13 和工业混凝剂处理效果的对比

3 结 论

1)PAFS 的最优合成条件:反应温度为 80 $^{\circ}\text{C}$,合成时间为 40 min,Al/Fe 摩尔比为 1:9,OH/Fe 摩尔比为 0.3。

2)红外光谱显示,PAFS 中含有以羟基桥联的铁的聚合物 Fe—OH—Fe,和以羟基桥联的铝的聚合物 Al—OH—Al。电镜扫描显示 PAFS 比 PFS 具有更大的表面积和更强的混凝吸附能力。

3)将 PAFS 用于处理腐殖酸溶液时,当快搅速度为 350 rpm,快搅时间为 2.0 min,慢搅速度为 40 rpm,慢搅时间 12 min,混凝剂投加量 3.36 mg/L,pH 为 9 时,腐殖酸去除率达到 94.6%。

参考文献:

[1] Yang Z L, Gao B Y, Yue Q Y. Coagulation performance and residual aluminum speciation of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and polyaluminum chloride (PAC) in Yellow River water treatment[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 165 (1):122-132.

[2] Wang Y, Gao BY, Yue QY, et al. The characterization and flocculation efficiency of composite flocculant iron salts-polydimethyldiallylammonium chloride [J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 142 (2): 175-181.

[3] 徐灏龙,王长智. 磁性混凝剂的制备及其在磁过滤工艺中的应用[J]. 中国给水排水, 2011, 27(9): 88-90.

XU Haolong, WANG Changzhi. Preparation of magnetic coagulant and its application in magnetic filtration process [J]. China Water & Wastewater, 2011, 27(9): 88-90.

[4] Carlos L, Pedersen B W, Ogilby P R, et al. The role of humic acid aggregation on the kinetics of photosensitized singlet oxygen production and decay[J]. Photochemical & Photobiological Sciences, 2011, 10(6): 1080-1086.

[5] 方芳,刘国强,郭劲松,等. 活性污泥法对水溶性腐殖酸的去除效能与机制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(8): 2266-2270.

FANG Fang, LIU Guoqiang, GUO Jinsong, et al. Removal efficiency and mechanism of aqueous humic acids by activated sludge process[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2008, 29(8): 2266-2270.

[6] 王家宏,郑寿荣,刘凤玲,等. 磁性壳聚糖去除水中腐殖酸的研究[J]. 无机化学学报, 2010, 26(10): 1761-1767.

WANG Jiahong, ZHENG Shoutao, LIU Fengling, et al. Removal of aqueous humic acid by magnetic chitosan microspheres [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 26(10): 1761-1767.

[7] Santos A F S, Carneiro-Da-Cunha M G, Teixeira J A, et al. Interaction of moringa oleifera seed lectin with humic acid [J]. Chemical Papers, 2011, 65 (4): 406-411.

[8] 靳晓菊,于水利,付胜涛,等. 二氧化钛光催化降解腐殖酸的试验研究[J]. 中国给水排水, 2009,25(7): 94-96, 101.

YAN Xiaoju, YU Shuili, FU Shengtao. Research on TiO_2 photocatalytic degradation of humic acid [J]. China Water & Wastewater, 2009,25(7): 94-96, 101.

[9] Zhong R S, Zhang X H, Xiao F, et al. Effects of humic acid on recoverability and fractal structure of alum-kaolin flocs [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(5): 731-737.

[10] Rima J A H, Martim S A, Dobbss L B, et al. Citric acid addition improve humic acids action and change proteins profile from plasma membrane of maize roots[J]. Ciencia Rural, 2011, 41(4): 614-620.

[11] Zhao H, Liu H J, Qu J H. Aluminum speciation of coagulants with low concentration: analysis by electrospray ionization mass spectrometry[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, 379(1/2/3): 43-50

[12] 杨燕花,李慧晶,王海水. 红外吸收峰的强度与反常吸收现象[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2086-2089.

YANG Yanhua, LI Huijing, WANG Haishui. Absorbance of infrared bands and anomalous absorption [J].

- Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(8): 2086-2089.
- [13] 赵会明, 罗固源, 季铁军. 几种聚硅酸铝铁絮凝剂的性能比较[J]. 重庆大学学报: 自然科学版, 2008, 31(6): 694-697.
- ZHAO Huiming, LUO Guyuan, JI Tiejun. Analysis on function of several types polysilicate aluminum ferric[J]. Journal of Chongqing University: Natural Science Edition, 2008, 31(6): 694-697.
- [14] 潘留明, 季民, 王秀朵, 等. TiO₂ 纳米管/UV/O₃ 对腐殖酸的降解及应用基础[J]. 天津大学学报, 2010, 43(4): 333-338.
- PAN Liuming, JI Min, WANG Xiuduo. Degradation and applied basis of humic acid treated by TiO₂ nanotubes/UV/O₃[J]. Journal of Tianjin University, 2010, 43(4): 333-338.
- [15] Zhang Y, Guo S Y, Zhou J T, et al. Flue gas desulfurization by FeSO₄ solutions and coagulation performance of the polymeric ferric sulfate by-product[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010, 49(8): 859-865.
- [16] Zheng H L, Zhu G C, Jiang S J, et al. Investigations of coagulation-flocculation process by performance optimization, model prediction and fractal structure of flocs[J]. Desalination, 2011, 269(1/2/3): 148-156.
- [17] Hamid N A A, Ismail A F, Matsuura T, et al. Morphological and separation performance study of polysulfone /titanium dioxide(PSF/TiO₂) ultrafiltration membranes for humic acid removal[J]. Desalination, 2011, 273(1): 85-92.

(编辑 郑洁)

(上接第101页)

- XIE Xionggang, FENG Tao, WANG Yong, et al. The energy dynamic balance in coal and gas outburst[J]. Journal Of China Coal Society, 2010, 35(7):1120-1124.
- [8] 吴财芳, 秦勇, 傅雪海, 等. 煤基块弹性能及其与地质控制因素之间的关系[J]. 中国矿业大学学报, 2005, 34(5): 636-639.
- WU Caifang, QIN Yong, FU Xuehai, et al. Coal matrix flexibility energy and the relation with geological controlling factors[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2005, 34(5): 636-639.
- [9] 谭学术, 鲜学福, 肖勤学. 矿井煤与瓦斯突出中瓦斯膨胀能探讨[J]. 山东矿业学院学报, 1986, 8(1): 37-41.
- TAN Xueshu, XIAN Xuefu, XIAO Qinxue. Investigation of the gas expansion energy for coal: gas outburst in mines[J]. Journal of Shandong Mining Institute, 1986, 8(1): 37-41.
- [10] Valliappan S, Zhang W L. Role of gas energy during coal outbursts[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1999, 44(7):875-895.
- [11] 景国勋, 张强. 煤与瓦斯突出过程中瓦斯作用的研究[J]. 煤炭学报, 2005, 30(2): 169-171.
- JING Guoxun, ZHANG Qiang. Study on the role of gas in the coal and gas outburst[J]. Journal of China Coal Society, 2005, 30(2):169-171.
- [12] 吴俊. 关于煤层气体热力学理论和若干参数计算的研究[J]. 煤炭学报, 1989, 26(2): 99-112.
- WU Jun. Thermo-dynamical theory and calculation of parameters of coal seam gases[J]. Journal of China Coal Society, 1989, 26(2): 99-112.
- [13] В В Ходот. Внезапные вопросы угля и газа [М]. Госторгсхиздат Ленинград, 1961:3-16.
- [14] 鲜学福, 辜敏, 李晓红, 等. 煤与瓦斯突出的激发和发生条件[J]. 岩土力学, 2009, 30(3): 577-581.
- XIAN Xuefu, GU Min, LI Xiaohong, et al. Excitation and occurrence conditions for coal and gas outburst[J]. Rock and Soil Mechanics, 2009, 30(3): 577-581.
- [15] 刘明举, 颜爱华, 丁伟, 等. 煤与瓦斯突出热动力过程的研究[J]. 煤炭学报, 2003, 28(1): 50-54.
- LIU Mingju, YAN Aihua, DING Wei, et al. Research of thermodynamic process of coal and gas outburst[J]. Journal of China Coal Society, 2003, 28(1):50-54.

(编辑 郑洁)