

煤炭加工

# 煤层气浓缩用碳分子筛的研制及性能研究

李 兰 廷<sup>1,2,3</sup>

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司 煤化工分院,北京 100013;2. 煤基节能环保炭材料北京市重点实验室,北京 100013;  
3. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室,北京 100013)

**摘 要:**为评价分析碳分子筛(Carbon Molecular Sieves, CMS)产品性能,以酚醛树脂废料为主要原料,通过添加助剂,采用炭化/气相沉积一体化工艺,制备了专用于煤层气提浓的 BM 碳分子筛(记为 BMCMS)。采用 CO<sub>2</sub> 吸附法、加压热重法及四塔变压吸附法对 BMCMS 及商业碳分子筛(记为 JCCMS)的孔隙结构、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附容量、速度以及对煤层气的实际分离性能等进行研究。结果表明, BMCMS 碳分子筛的孔隙以 0.85 nm 以下微孔为主,主要分布在 0.4~0.65 nm,其比例占整个孔隙的 66% 以上,高于 JCCMS 的 65%;碳分子筛的孔隙直径为 N<sub>2</sub> 分子的 1.1~1.8 倍时,该类孔隙适宜吸附 N<sub>2</sub>, 而对 CH<sub>4</sub> 的吸附具有阻碍作用;当用于 PSA 浓缩抽采煤层气时,可将煤层气中 CH<sub>4</sub> 浓度提高 25.6%,实际运行指标优于 JCCMS。

**关键词:**碳分子筛;酚醛树脂废料;煤层气;变压吸附

中图分类号:TQ028.15 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2016)02-0001-04

## Preparation and separation performances of carbon molecular sieve for coal-bed methane purification

LI Lanting<sup>1,2,3</sup>

(1. Beijing Research Institute of Coal Chemistry, Coal Science and Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 100013, China;  
2. Beijing Key Laboratory of Coal Based Energy Conservation and Environment Protective Carbon Material, Beijing 100013, China;  
3. National Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing 100013, China)

**Abstract:** In order to analyze properties of carbon molecular sieves (CMS), BM carbon molecular sieve (BMCMS) was prepared from phenol-formaldehyde waste with additives by one-step carbonization-chemical vapour deposition (CVD) technique on industrialized scale. The microstructure and properties of BMCMS, such as pore volume, pore size distribution, adsorption value and rate of N<sub>2</sub> or CH<sub>4</sub>, and separation performance to coal-bed methane, were determined by CO<sub>2</sub> adsorption, electronic balance and PSA, respectively. The results showed that BMCMS had more micro-pores below 0.85 nm, especially in the range of 0.4 nm to 0.65 nm, the rate was over 66%, while the rate of JCCMS was 65%. The pore could hold back CH<sub>4</sub> and adsorb N<sub>2</sub> easily, while the diameter of the pore reached to the scale of 1.1 to 1.8 times of that of N<sub>2</sub> molecular. Moreover, the concentration of methane increased by 25.6% with PSA compared to that without PSA. The results indicated that the separation performance of BMCMS for coal-bed methane purification was better than that of JCCMS.

**Key words:** carbon molecular sieve; phenol-formaldehyde waste; coal-bed methane; pressure swing adsorption

## 0 引 言

煤层气俗称瓦斯,其主要成分是 CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>,

煤层气经过脱硫、干燥、脱氧等预处理后,成分以 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 为主。浓缩提纯煤层气主要是针对煤层气中 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 的分离。采用碳分子筛(Carbon Mo-

收稿日期:2015-12-04;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2016.02.001

基金项目:国家科技重大专项资助项目(2011ZX05041-004)

作者简介:李兰廷(1965—),男,江苏徐州人,研究员,博士,主要从事炭材料、分子筛及煤层气提浓等领域的工作。E-mail:jsbjlt@163.com

引用格式:李兰廷.煤层气浓缩用碳分子筛的研制及性能研究[J].洁净煤技术,2016,22(2):1-4,8.

LI Lanting. Preparation and separation performances of carbon molecular sieve for coal-bed methane purification[J]. Clean Coal Technology, 2016, 22(2): 1-4, 8.

lecular Sieves, CMS) 为吸附剂的变压吸附分离技术 (Pressure swing adsorption, PSA) 被认为是实现  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  分离的最为经济有效的手段, 该技术的核心为可分离  $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的 CMS。德国亚深矿业研究公司、美国宾夕法尼亚大学、日本公害资源研究所等相继对 CMS 的制备、性能、吸附分离理论和 PSA 空分工艺进行研究。经过几十年的发展, 德国 CarboTech 公司(现已停产)、日本 Kuraray 公司、日本 Takeda 公司(现转到 Japan EnviroChemicals 公司名下)以及美国 Calgon 公司等西方国家的少数企业掌握着高性能 CMS 的制备技术。我国开展 CMS 的研究工作较晚, 开发的 CMS 质量与国际水平差距较大, 主要体现在分离性能、产品强度、生产工艺等方面的不足, 产品也主要集中在空分制氮领域, 针对煤层气中  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  分离的 CMS 研究较少。王鹏等<sup>[1]</sup>曾探讨了 CMS 分离浓缩煤层气中  $\text{CH}_4$  的可能性, 认为  $\text{N}_2$  在 CMS 上的扩散速率大于  $\text{CH}_4$ , 可以实现固定床出口直接富集  $\text{CH}_4$  的目的。史乃弘<sup>[2]</sup>采用酚醛树脂添加阻燃剂制备了浓缩  $\text{CH}_4$  的 CMS, 并利用双塔评价装置评价了其浓缩  $\text{CH}_4$  的性能, 结果显示该 CMS 具有较高的分离系数, 但 CMS 的综合指标不理想, 实验室研究结果离工业化应用还有较大差距。煤炭科学技术研究院有限公司依托国家科技重大专项在该领域做了大量工作, 分别采用煤、树脂废料以及椰壳炭等为主要原料, 进行了一系列实验室小试、中试以及放大性实验, 不仅在工业化生产线上实现了批量生产适合  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  分离的 CMS, 而且在煤层气浓缩装置上进行了实际应用测试, 达到了预期效果。笔者采用  $\text{CO}_2$  吸附法、加压热重法及四塔变压吸附法对专用于煤层气提浓的 BM 碳分子筛(记为 BMCMS)及商业碳分子筛(记为 JCCMS)的孔隙结构、 $\text{CH}_4$  和  $\text{N}_2$  的吸附容量、速度以及对煤层气的实际分离性能等进行研究, 旨在通过对工业装置上生产的 CMS 产品性能的评价与分析, 达到推动科研工作与实际应用相结合的目的。

## 1 实验过程

### 1.1 碳分子筛的生产

采用市售酚醛树脂废料, 以高温煤焦油作为黏结剂, 添加一定比例的助剂, 捏合成型; 然后在  $\text{N}_2$  氛围下升温至  $850\text{ }^\circ\text{C}$  进行炭化; 最后用苯对炭化料进行调孔, 即得到 CMS 产品, 记为 BMCMS。对比实验用的国外商业 CMS, 记为 JCCMS。CMS 的生产在重

大专项实验基地 CMS 生产线(60 t/a)上进行, 对产品随机取样进行结构分析与性能测试。

### 1.2 结构表征与性能测试

CMS 孔结构参数的表征在 NOVA4200e 全自动比表面积及微孔分析仪上进行, 先将样品在  $473\text{ K}$  下抽真空  $10\text{ h}$ , 然后在  $273\text{ K}$  下测定  $\text{CO}_2$  的吸附等温线, 采用密度泛函理论分析获得的吸附等温线, 得出孔结构参数。采用 Cahn Thermax 500 电子天平重量法测定了  $303\text{ K}$  下  $\text{CH}_4$ 、 $\text{N}_2$  在 CMS 上的吸附等温线及动态吸附曲线。

CMS 的吸附分离性能评价在重大专项实验基地四塔变压吸附装置上进行, 原料气处理规模为  $100\text{ m}^3/\text{h}$ , 气源为井下抽采的煤层气;  $\text{CH}_4$  浓度采用 MOT500- $\text{CH}_4$ -IR 红外分析仪进行记录, 精度(实测)2%; 数据采用 PLC 自动采集。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳分子筛的孔结构分析

由于 CMS 的孔隙基本是孔径  $1.0\text{ nm}$  以下的超微孔, 通常测定多孔材料孔隙结构的液氮( $77\text{ K}$ )吸附法不适用于测定 CMS 孔隙。因为  $77\text{ K}$  时, 低温液氮分子的动能不足以进入 CMS 的超微细孔隙中, 测试结果难以反映 CMS 的真实孔隙结构。所以在  $273\text{ K}$  下, 以  $\text{CO}_2$  为探针分子对 CMS 的孔隙结构进行表征与解析。CMS 样品的吸附等温线和孔径分布如图 1、图 2 所示。

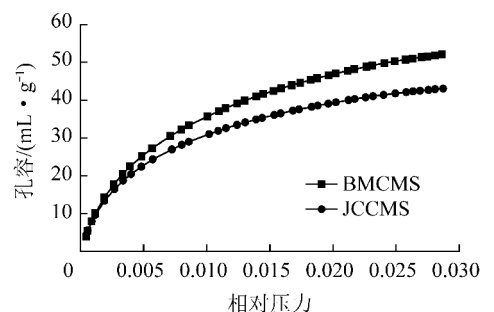


图 1 CMS 吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms on CMS

由图 1 可知, 2 种 CMS 的吸附等温线均属于 I 型曲线<sup>[3]</sup>。随着压力的升高, 吸附量先稳定上升, 后趋于恒定, 表明 2 种 CMS 对  $\text{CO}_2$  的吸附过程为基本均匀的微孔填充, 且 BMCMS 的孔容稍大于 JCCMS。说明 BMCMS 的孔隙更为发达, 对原料气的处理能力更大, 经济性可能会更好。

由图 2 可知, BMCMS 和 JCCMS 样品的孔径分

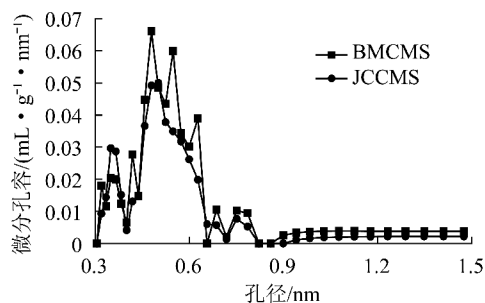


图2 CMS孔径分布

Fig. 2 Pore size distributions of CMS

布大致相同,均以0.85 nm以下的微孔为主,且孔径主要分布在0.3~0.4、0.4~0.65和0.65~0.85 nm,完全符合CMS以微孔为主的孔隙结构特征。正是基于这种特殊结构,CMS才具备对不同动力学直径的CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>分离浓缩的效果。

采用密度泛函理论对图2中CMS各区间的孔径孔容进行计算,结果见表1。

表1 碳分子筛样品不同区间孔径孔容所占比例

Table 1 Percentage of different pore size ranges

样品	孔容所占比例/%			
	0.3~0.4*	0.4~0.65*	0.65~0.85*	0.85~1.5*
BMCMS	17.49	66.29	5.85	10.37
JCCMS	11.97	65.07	7.26	15.70

注:\*单位为nm。

由表1可知,BMCMS在0.3~0.4、0.4~0.65和0.65~0.85 nm孔径区间孔容所占比例分别为17.49%、66.29%和5.85%,JCCMS孔容所占比例分别为11.97%、65.07%和7.26%,说明2个CMS样品在0.4~0.65 nm均具有最高比例。刘利恒等<sup>[4]</sup>研究表明,0.4~0.7 nm孔径是影响吸附剂分离效果的主要因素,印证了前面分析的可靠性。研究表明0.4~0.5 nm孔径对CH<sub>4</sub>分子的排斥效应最强<sup>[5-7]</sup>,导致CMS对CH<sub>4</sub>的吸附速度慢于N<sub>2</sub>,从而表现出CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>动力学-速度分离效应,表1结果也与这一论点相符。由表1可知,BMCMS在0.85~1.5 nm孔径比例低于JCCMS,这部分孔径偏大的微孔有利于气体分子的快速移动,在运输气体分子方面有一定作用。

## 2.2 碳分子筛的静态吸附性能

吸附剂对气体的吸附性能是通过实验测定静态下的等温吸附线和动态下的吸附曲线来评价。实验用CMS是用于煤层气浓缩的专业CMS,所以主要考

察CMS对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的吸附情况。2种CMS对N<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>静态下的等温吸附线如图3所示。

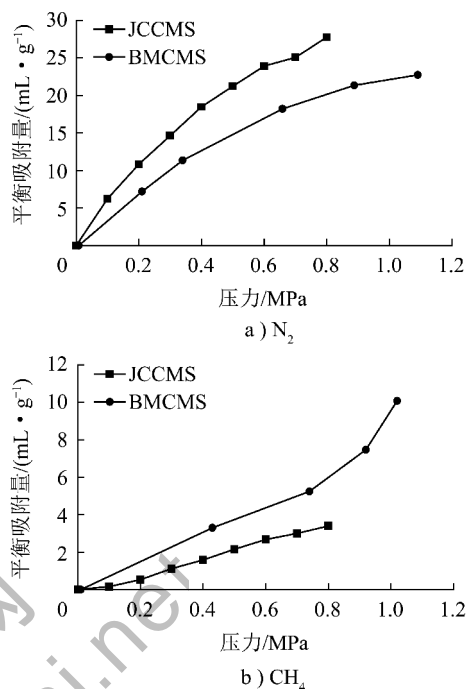
图3 CMS对N<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的等温吸附线Fig. 3 N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> adsorption isotherms on CMS

图3所示气体吸附量是在该压力下达到平衡状态时气体的吸附值。由图3可知,N<sub>2</sub>在CMS上的吸附等温线呈I型,表现出吸附剂中狭窄微孔的充填过程。这是因为N<sub>2</sub>分子动力学直径较小,可进入CMS大部分微孔中。CH<sub>4</sub>在CMS上的吸附等温线显示出III型曲线,且吸附量远小于N<sub>2</sub>在CMS上的吸附量。这表明吸附剂表面孔径较小的孔隙不能吸附CH<sub>4</sub>,导致吸附CH<sub>4</sub>的有效孔隙减少,从而导致在吸附剂表面的单一吸附层尚未完全完成前形成了多层吸附,使得吸附容量随着吸附的进行而迅速提高。其根源在于CH<sub>4</sub>分子尺寸较大,只有孔径稍大些的微孔可进入CH<sub>4</sub>分子,但在低压下就已经填满,随着压力的增大,吸附呈现固体表面的吸附状况。在同等压力下,CMS对N<sub>2</sub>的吸附量远大于对CH<sub>4</sub>的吸附量,表明这种CMS的孔隙适宜CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>分离,具有分离2种气体的可能性。

这是CMS对CH<sub>4</sub>或N<sub>2</sub>的单一组分的静态吸附结果,但产品应用于工业上时还要考虑其经济性,要求吸附时间极其短暂。所以,对CMS的评价还需考察其对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的动态吸附性能。

## 2.3 碳分子筛的动态分离性能

0.5 MPa下2种碳分子筛对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的吸附

量随吸附时间的变化如图4所示。

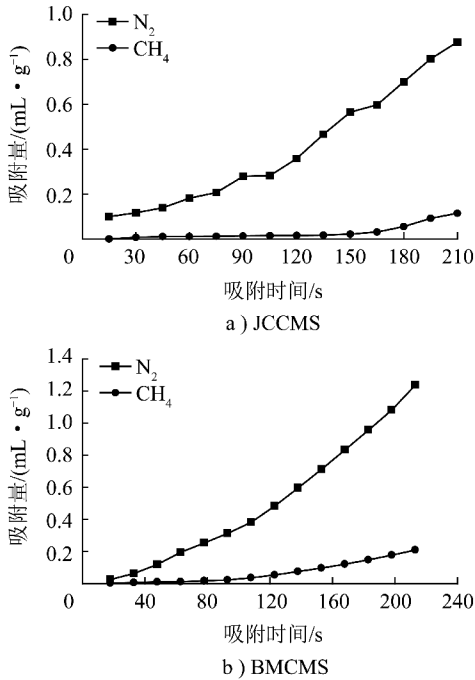


图4 CMS对N<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的动态吸附线

Fig. 4 N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> dynamic adsorption curve on CMS

由图4可知,2种CMS对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的吸附量在相同时间阶段差别很大,但呈现出同样规律,说明

2种CMS对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>混合气体的动态可分离性。分析原因在于,N<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>都是非极性分子,分子直径十分接近(CH<sub>4</sub>为0.382 nm,N<sub>2</sub>为0.364 nm),且两者物性相近,但由于CMS是一种速率分离型吸附剂,其合适的孔径分布导致分子直径具有微小差异的CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>分子在CMS微孔内的扩散速度具有明显差异。结合上述对CMS的孔隙结构分析,CMS的合适孔径应是N<sub>2</sub>分子的1.1~1.8倍。当CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的混合气与CMS接触时,N<sub>2</sub>将优先进入CMS孔隙内并吸附于CMS,而CH<sub>4</sub>分子由于扩散速度较慢,还未来得及进入CMS孔隙内就从混合气体中分离出来,使混合气中CH<sub>4</sub>得以提纯。因此,吸附时间的控制对动态吸附来说非常重要,进一步证明了采用PSA技术对CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>混合气体进行动态分离的可行性。

#### 2.4 碳分子筛的运行性能

BMCMS和JCCMS均具有较好的分离CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的性能。但为了更接近实际应用,在四塔变压吸附装置上,对抽采煤层气直接进行变压吸附浓缩分离实际性能考察。将吸附时间定在180 s,吸附压力控制在0.6 MPa,运行结果见表2。

表2 PSA浓缩分离效果

Table 2 Enrichment separation effect on PSA

样品	原料气浓度/%	成品气浓度/%	回收率/%	处理量/(m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> · t <sup>-1</sup> )	产气量/(m <sup>3</sup> · h <sup>-1</sup> · t <sup>-1</sup> )	浓度提高幅度/%
BMCMS	27.7	53.3	92.7	89.7	27.3	25.6
JCCMS	27.0	52.2	90.3	83.1	23.5	25.2

由表2可知,2种CMS的CH<sub>4</sub>回收率、原料气处理量、成品气产量及对煤层气浓度的提高幅度都较为理想。且BMCMS的相关指标稍高于JCCMS。说明2种CMS都具有较好的CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>实际分离效果,尤其是BMCMS的性能更佳。这与前面CMS孔隙结构分析中BMCMS的孔容稍高、合适孔径分布比例较高等结构特点相一致。理论上分析,孔容大其处理能力必然高,相对也提高了气体在吸附塔内的停留时间,被吸附相的吸附效果就会增加,非吸附相的气体纯度得到提高。

实验中还发现BMCMS在浓缩时对吸附压力和原料气处理量的敏感度较低,与成品气的流量变化有较大相关性。这在工业应用中具有一定优势,可降低PSA浓缩时的原料气供应压力,节约电

力能源负荷,并有利于压缩机的设备选型,具有一定的经济性。

### 3 结 论

1) BMCMS碳分子筛的孔隙以0.85 nm以下的微孔为主,孔径主要分布在0.4~0.65 nm,其比例占整个孔隙的66%以上。

2) 高压吸附等温线显示,BMCMS碳分子筛的孔隙适宜N<sub>2</sub>吸附,而对CH<sub>4</sub>的吸附具有阻碍作用,有分离CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>混合气的可能。

3) 动态吸附显示,BMCMS碳分子筛与商业碳分子筛JCCMS具有类似的动态分离CH<sub>4</sub>和N<sub>2</sub>的性能,CMS的孔径为N<sub>2</sub>分子直径的1.1~1.8倍时,(下转第8页)

- Xiong Moyuan. Calcium carbide production and its deep processing products[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 97-105.
- [5] 杨天钧. 高炉富氧煤粉喷吹[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996: 20-57.
- Yang Tianjun. Oxy-fuel injection of pulverized coal in blast furnace[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996: 20-57.
- [6] 陈鹏. 低阶煤低温干燥工艺及其对煤性质的影响研究[D]. 唐山: 河北理工大学, 2010: 53.
- Chen Peng. Studies on low temperature dryness technology and the effect on characters of low rank coal[D]. Tangshan: Hebei Polytechnic University, 2010: 53.
- [7] 秦谊, 张惠芬, 夏美英, 等. 褐煤综合利用中原料煤干燥特性研究[J]. 化学工程, 2015, 43(11): 60-65.
- Qin Yi, Zhang Huifen, Xia Meiyang, et al. Drying characteristics of raw coal in comprehensive utilization of brown coal[J]. Chemical Engineering(China), 2015, 43(11): 60-65.
- [8] 刘芳侯. 焦炭干燥工艺的优化[J]. 湖南化工, 1995, 25(2): 63-64.
- Liu Fanghou. The optimization of coke drying process[J]. Hunan Chemical Industry, 1995, 25(2): 63-64.
- [9] 周永鑫, 程小三, 刘广新. 焦炭吸水性试验[J]. 江西冶金, 2007, 27(1): 41-42.
- Zhou Yongxin, Cheng Xiaosan, Liu Guangxin. Test of coke adsorption on water[J]. Jiangxi Metallurgy, 2007, 27(1): 41-42.
- [10] 谭天恩, 麦本熙, 丁惠华. 化工原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 215-266.
- Tan Tian'en, Mai Benxi, Ding Huihua. Unit operations of chemical engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 215-266.
- [11] 杨云龙. 蒙东褐煤的干燥特性及其对水分复吸的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2010: 33.
- Yang Yunlong. Drying characteristics of East Inner Mongolia lignite and effect on the readsorption moisture[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2010: 33.
- [12] 付志新, 郭占成. 焦化过程半焦孔隙结构时空变化规律的实验研究: 孔隙率、比表面积、孔径分布的变化[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(3): 273-279.
- Fu Zhixin, Guo Zhancheng. Variation of pore structure of semi-coke with temperature and spatial location during pyrolysis- porosity, specific surface area and pore size distribution[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2007, 35(3): 273-279.
- [13] 熊程程, 向飞, 吕清刚. 褐煤干燥特性的试验研究[J]. 化学工程, 2011, 39(8): 74-78.
- Xiong Chengcheng, Xiang Fei, Lyu Qinggang. Experimental study on drying characteristics of lignite[J]. Chemical Engineering(China), 2011, 39(8): 74-78.
- [14] 邸传耕, 吕舜. 低温干燥对褐煤性能的影响[J]. 煤炭加工与综合利用, 2008(4): 26-28.
- Di Chuangeng, Lyu Shun. The effect of low temperature drying on lignite characteristics[J]. Coal Processing & Comprehensive Utilization, 2008(4): 26-28.

(上接第4页)

该CMS可用于分离CH<sub>4</sub>与N<sub>2</sub>的混合气体。

4) 利用PSA吸附塔对实际抽采煤层气的提浓运行考察, 说明BMCMS具有与商业JCCMS相仿的CH<sub>4</sub>提浓效果, 可将煤层气浓度提高25.6%, 具有工业应用价值。

#### 参考文献:

- [1] 王鹏, 石耀琦, 马正飞, 等. CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>在炭分子筛上的吸附平衡与扩散模型[J]. 高校化学工程学报, 2014, 28(3): 484-488.
- Wang Peng, Shi Yaoqi, Ma Zhengfei, et al. Study on adsorption equilibrium and diffusion model of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> on a carbon molecular sieve[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2014, 28(3): 484-488.
- [2] 史乃弘. CMS CH<sub>4</sub>浓缩甲烷碳分子筛吸附剂[J]. 天然气化工, 2014, 39(6): 44-62.
- Shi Naihong. Carbon molecular sieve CMS CH<sub>4</sub> for adsorptive concentration of methane[J]. Nature gas Chemical Industry, 2014, 39(6): 44-62.
- [3] 郝丽娜, 解强, 李兰廷, 等. 金属盐催化制备煤基中孔活性炭的研究[J]. 炭素技术, 2008, 27(4): 26-29.
- Hao Li'na, Xie Qiang, Li Lanting, et al. Catalytical preparation of mesoporous coal based activated carbon by nitrate copper and nitrate manganese[J]. Carbon Techniques, 2008, 27(4): 26-29.
- [4] 刘利恒, 辜敏, 鲜学福, 等. 粘结剂对颗粒活性炭PSA分离CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>性能的影响[J]. 材料研究学报, 2011, 25(3): 250-254.
- Liu Liheng, Gu Min, Xian Xuefu, et al. Effect of binders on CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> performances of granular activated carbons by pressure swing adsorption[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2011, 25(3): 250-254.
- [5] Cui Xiaojun, Bustin R M, Dipple G. Selective transport of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> in coals insights from modeling of experimental gas adsorption data[J]. Fuel, 2004, 83(3): 294-304.
- [6] 张薄, 辜敏, 鲜学福. 炭分子筛的结构和表面性质对其吸附分离CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(20): 2860-2861.
- Zhang Bo, Gu Min, Xian Xuefu. Effects of structure and surface property on adsorptive separation of carbon molecular sieve for CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>[J]. Journal of Functional Materials, 2012, 43(20): 2860-2861.
- [7] 孙培德. 煤与甲烷气体相互作用机理的研究[J]. 煤, 2000, 9(1): 18-21.
- Sun Peide. Study on the mechanism of interaction for coal and methane gas[J]. Coal, 2000, 9(1): 18-21.