

# 氧化铜脱汞剂的制备及其脱汞研究

任赏赏<sup>1</sup>, 刘学武<sup>1\*</sup>, 陈淑花<sup>2</sup>, Delphine Mukamura<sup>1</sup>, 邹久朋<sup>1</sup>

(1.大连理工大学化工机械与安全学院, 辽宁 大连 116024;

2.大连大学环境与化学工程学院, 辽宁 大连 116622)

**摘要:**为脱除天然气中的单质汞,采用球状氧化铝负载氧化铜制备一系列负载型氧化铜脱汞剂,以动态脱汞装置考察了浸渍时间、活化时间、浸渍比等操作参数对其脱汞性能的影响,并结合XRD及XPS等测试对脱汞剂进行分析和表征。结果表明,载体上存在氧化铜且分散性较好,浸渍液和载体的最佳浸渍时间为6 h、最佳浸渍比为40 mL:20 g、最佳活化时间2 h,在该工艺条件下制备的CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>脱汞剂具有较好的脱汞性能,汞穿透吸附量达到17.904 μg/g;脱汞剂的脱汞性能随浸渍时间的增加先增大后减小,随浸渍比的增大呈现较小波动。

**关键词:**天然气;单质汞;氧化铜;穿透吸附量

**中图分类号:**TQ424.27

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2020)02-0132-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.028

## Preparation of cupric oxide adsorbent for removing elemental mercury from natural gas and study on its performance

REN Shang-shang<sup>1</sup>, LIU Xue-wu<sup>1\*</sup>, CHEN Shu-hua<sup>2</sup>, DELPHINE Mukamura<sup>1</sup>, ZOU Jiu-peng<sup>1</sup>

(1.School of Chemical Machinery and Safety Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2.College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

**Abstract:**In order to remove elemental mercury from natural gas, a series of mercury adsorbents are prepared by loading cupric oxide on spherical alumina. The influences of impregnation time, activation time and impregnation ratio on the adsorbents' performances in removing mercury from natural gas are researched in a dynamic mercury adsorption apparatus. In addition, the mercury adsorbents are analyzed and characterized by means of XRD and XPS analyzer. The experimental results show that cupric oxide has been well loaded onto the alumina carrier. The optimal impregnation time for the impregnation solution and the carrier is 6 h, the optimal impregnation ratio is 40 mL:20 g, and the optimal activation time is 2 h. The CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent prepared under these optimal conditions has a better performance of mercury removal, with a mercury breakthrough adsorption capacity of 17.904 μg·g<sup>-1</sup>. The mercury removal performance of the adsorbents increases firstly and decreases then with the prolonging impregnation time and activation time, and fluctuates slightly with the increase of the impregnation ratio.

**Key words:** natural gas; Hg<sup>0</sup>; cupric oxide; breakthrough adsorption capacity

我国天然气的需求量持续快速增长<sup>[1-4]</sup>,然而各类气田天然气中大多都含有痕量金属元素及其化合物,汞及其化合物长期存在于环境且具有全球迁移性,已被联合国环境规划署列为全球性污染物,具有跨国污染性<sup>[5-6]</sup>。同时,天然气中气体汞的存在会对管线、设备、仪表造成腐蚀,对输送设备及生产装置的安全运行有极大破坏及隐患<sup>[7-8]</sup>。因此,脱除天然气中的汞尤为重要。

目前的研究主要集中于天然气脱汞工艺方面,但脱汞吸附剂制备方面的研究报道较少<sup>[9]</sup>。此外,应用较多的脱汞剂主要成分为金属硫化物,且国外的开发技术较为成熟,已有大规模的商业化应用。而国内的脱汞吸附剂主要是载硫活性炭,如南京正森化工实业有限公司生产的ZS-08型载硫脱汞专

用活性炭,而负载型金属氧化物或硫化物脱汞剂的制备周期较长,国内商业化应用较少,主要依赖进口。因此,实验主要研究氧化铜脱汞剂的制备工艺,建立固定床吸附实验装置,通过动态实验评价吸附剂脱汞性能。

## 1 材料与试剂

### 1.1 材料

氧化铝(A),白色球状,广东鑫陶科技有限公司生产;N<sub>2</sub>(99.9%),大连浚风气体有限公司生产;汞蒸气,苏州市青安仪器有限公司生产。

### 1.2 仪器及试剂

QM208B测汞仪,苏州青安仪器有限公司生产;Rigaku Smartlab 9系列X射线衍射仪,日本理学公

收稿日期:2019-01-04;修回日期:2019-12-18

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21776029);大连市科技创新基金资助(2018J12GX059)

作者简介:任赏赏(1992-),女,硕士生,研究方向为天然气净化脱汞,1605229349@qq.com;刘学武(1974-),男,博士,副教授,研究方向为天然气净化及分离,通讯联系人,liuxuewu@dlut.edu.cn。

司生产;ESCALAB 250Xi 系列 X 射线光电子能谱仪,英国 ThermoFisher 公司生产;恒温振荡器,上海博迅实业有限公司医疗设备厂生产;低温恒温槽,南京舜玛仪器设备有限公司生产;真空管式炉,南通瑞特科研仪器有限公司生产;5 mL 量筒、烧杯、瓷舟。

浓氨水、去离子水、固体碱式碳酸铜。

## 2 实验方法

### 2.1 载体预处理

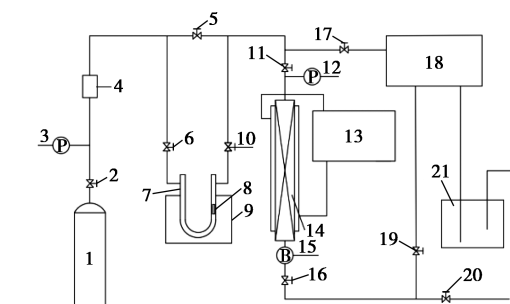
由于商用氧化铝在制备过程中存在许多水分等杂质,因此需要对其进行预处理。高温焙烧可使  $\gamma$ -氧化铝外表 pH 和电子性质发生改变。通过对氧化铝载体样品进行不同温度、时间的预处理,表明最佳的分析样品预处理条件为 250℃、120 min。将载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  用坩埚盛装于马弗炉中,在 250℃ 的温度条件下焙烧 2 h,以去除载体表面及内部孔道内的水分、有机杂质等,使更多的位点供氧化铜负载。预处理后的样品记为  $\text{Al}^*$ 。

### 2.2 负载方法

采用过量浸渍法制备负载型  $\text{CuO}$  脱汞剂。将碱式碳酸铜充分溶解在浓氨水中,形成深蓝色的铜氨溶液,然后将预处理过的氧化铝载体放于浸渍液中,浸渍一定时间后取出用去离子水洗涤并过滤沥干,80℃ 干燥 2 h,在一定温度下焙烧 2 h,即可得到脱汞剂样品,记为  $\text{Al-X-Y-Z}$ , $X$  代表浸渍时间, $Y$  代表活化时间, $Z$  代表浸渍比(1.5 表示 30 mL:20 g,2 表示 40 mL:20 g,2.5 表示 50 mL:20 g,3 表示 60 mL:20 g)。

### 2.3 脱汞性能评价系统

采用固定床吸附系统进行动态吸附实验,如图 1 所示,该系统主要是由汞发生装置、吸附柱、测汞



1—氮气;2、5、6、10、11、16、17、19—节流阀;3、12—压力表;  
4—质量流量控制器;7—汞蒸汽发生装置;8—汞渗透管;  
9、13—恒温槽;14—吸附柱;15—BVF 背压阀;18—测汞仪;  
20—放空阀;21—尾气处理装置

图 1 汞吸附实验流程

仪及尾气处理装置组成,所有管道材质均为不锈钢材料。汞渗透管置于 U 型温度可调的汞发生器中,汞蒸汽发生装置出口至吸附柱的管路均采用保温带保温,脱汞剂置于吸附柱内,用多层保温层包裹吸附柱。

氮气为模拟天然气,先对混合气进行汞平衡测试,并用 QM208 原子吸收测汞仪测定模拟天然气中的初始汞浓度,测定后切换管路,将模拟天然气通入固定床吸附装置内进行汞的吸附性能实验。

汞平衡测试曲线如图 2 所示。由图 2 可以看出,该曲线基本呈稳定的平滑趋势,说明该系统可以产生稳定的汞蒸气,几乎不会对实验产生干扰,可进行吸附剂的脱汞性能实验。

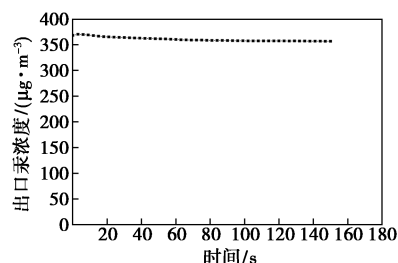


图 2 汞平衡测试曲线

固定床吸附实验的实验条件:吸附剂质量为 8 g,汞蒸汽发生装置及吸附柱内温度为 60℃,气体总流量为 500 mL/min,初始汞质量浓度为 368  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

以出口汞质量浓度 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  为吸附穿透点。实验中的脱汞剂活性评价指标为出口汞质量浓度到达穿透点(20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )时脱汞剂对其吸附量的大小。

穿透吸附量计算式为:

$$Cap(BT) = (BT \times FR \times C_{\text{Hg}} \times 200) / W \quad (1)$$

其中: $Cap(BT)$  为汞蒸气穿透吸附量,  $\mu\text{g}/\text{g}$ ;  $BT$  为穿透时间, min;  $FR$  为原料气流速, mL/min;  $C_{\text{Hg}}$  为原料气中汞蒸气的浓度,通常为 368  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $W$  为脱汞剂质量, g。

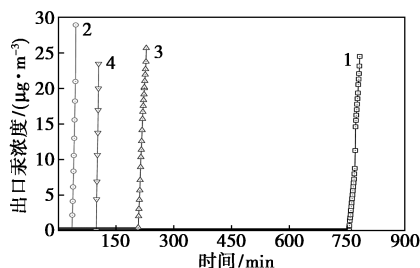
## 3 结果与分析

### 3.1 制备工艺对 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 脱汞吸附剂的影响

脱汞性能评价实验中以氮气模拟天然气,实验温度为 60℃,脱汞剂制备实验在恒温振荡器中进行,将浸渍液与载体按一定比例混合放入烧杯中,回旋振荡一定时间后沥干,在纯氮气环境下对样品进行活化,考察制备工艺对  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  脱汞性能的影响。

### 3.1.1 浸渍时间的影响

不同浸渍时间下 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱汞剂的穿透吸附曲线如图 3 所示。



1—Al-6-2-2; 2—Al-12-2-2; 3—Al-18-2-2; 4—Al-24-2-2

图 3 不同浸渍时间下脱汞剂的穿透吸附曲线

注:浸渍时间为 6 h;浸渍比为 40 mL:20 g。

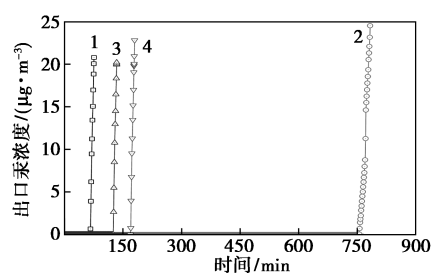
由图 3 可以看出, Al-6-2-2 脱汞剂的脱汞性能明显优于其他浸渍时间下脱汞剂的脱汞性能。不同浸渍时间下脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量如表 1 所示。由表 1 可以看出,浸渍时间为 6、12、18、24 h 时,脱汞剂的穿透吸附量分别为 17.904、1.051、5.150、2.406 μg/g,由此可知,浸渍时间为 6 h 的穿透吸附量最大,吸附效果最为明显。浸渍时间过长时,大量浸渍液进入氧化铝孔隙,活化后前驱物分解为活性物质氧化铜,大量纳米氧化铜堵塞载体孔隙,而与单质汞接触的有效活性组分较少,化学吸附相对较弱。

表 1 不同浸渍时间下脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量

样品名	浸渍时间/h	穿透吸附时间/min	穿透吸附量/(μg·g <sup>-1</sup> )
Al-6-2-2	6	778.5	17.904
Al-12-2-2	12	45.7	1.051
Al-18-2-2	18	223.9	5.150
Al-24-2-2	24	104.6	2.406

### 3.1.2 活化时间的影响

根据文献报道,活化温度为 300~600℃ 时,在 XRD 谱图上主要检测到 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的晶相衍射峰,没有明显的氧化铜晶相特征峰出现,表明此时催化剂中的 CuO 以高分散状态存在。但随着活化温度提高到 700℃,除能检测到 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶相衍射峰外,还出现反应活性较低的尖晶石 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相特征峰,当活化温度提高到 800℃,尖晶石相明显增加<sup>[10]</sup>。此外,根据碱式碳酸铜的最佳分解温度为 350℃ 左右,为保证催化剂的活性,选用活化温度为 500℃。不同活化时间下脱汞剂的穿透吸附曲线见图 4。



1—1 h; 2—2 h; 3—3 h; 4—4 h

图 4 不同活化时间下脱汞剂的穿透吸附曲线

注:浸渍时间为 6 h;浸渍比为 40 mL:20 g。

不同活化时间下脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量如表 2 所示。

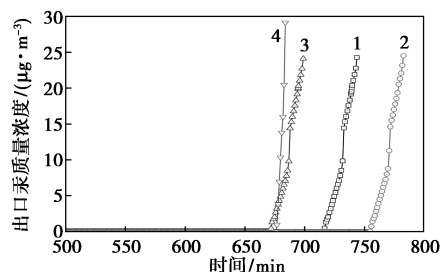
表 2 不同活化时间下脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量

样品名	活化时间/h	穿透吸附时间/min	穿透吸附量/(μg·g <sup>-1</sup> )
Al-6-1-2	1	75.7	1.740
Al-6-2-2	2	778.5	17.904
Al-6-3-2	3	134.0	3.081
Al-6-4-2	4	178.6	4.108

由表 2 中可以看出,活化时间为 1 h 时,样品进行脱汞性能实验后,汞的穿透吸附时间为 75.7 min,穿透吸附量为 1.740 μg/g,吸附能力很低,因样品中的部分前驱物未分解完全,汞吸附剂活性较低。活化时间为 4 h 时,穿透吸附量为 4.108 μg/g,活化时间过长会出现烧结现象。

### 3.1.3 浸渍比的影响

浸渍比对脱汞剂制备的影响如图 5 所示,不同浸渍比下样品的穿透吸附时间及穿透吸附量如表 3 所示。



1—Al-6-2-1.5; 2—Al-6-2-1.5; 3—Al-6-2-1.5;

4—Al-6-2-1.5

图 5 不同浸渍比下脱汞剂 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的

穿透吸附曲线

注:浸渍时间为 6 h;活化时间为 2 h。

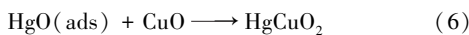
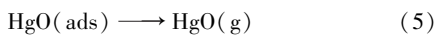
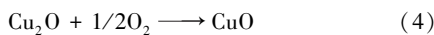
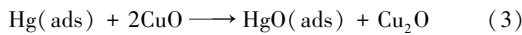
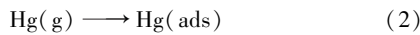
由图5、表3可以看出,浸渍比主要影响前驱物在载体上的负载量,浸渍比增加,脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量先增加后减少,脱汞性能也先增加后减小。总体而言,浸渍比对脱汞剂的脱汞性能影响较小,因为浸渍比增加,前驱物溶液中的活性组分增加,同时进入载体孔隙的有效成分增多,浸渍比即固液比持续增大,会导致载体孔内有效组分堆积,尤其在浸渍结束后对物质进行活化,前驱物分解为有效组分 CuO,因此,最佳浸渍比为 40 mL:20 g。

表3 不同浸渍比下脱汞剂的穿透吸附时间及穿透吸附量

样品名	浸渍比/ (mL:g)	穿透吸附时间/ min	穿透吸附量/ ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )
Al-6-2-1.5	30:20	739.7	17.013
Al-6-2-2	40:20	778.5	17.904
Al-6-2-2.5	50:20	694.8	15.979
Al-6-2-3	60:20	683.0	15.709

### 3.2 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 脱汞剂的负载量分析

氧化铝表面及内部负载纳米氧化铜颗粒,根据 Mars-Maessen 机理<sup>[13-14]</sup>,氧化铜能够将单质汞催化氧化成为氧化汞,为非均相氧化机理,即被吸附的 Hg<sup>0</sup> 与气相补充的晶格氧化剂(O)发生反应,从而实现脱汞。



由式(2)~式(6)可知,氧化铜脱汞剂经过脱汞性能评价实验后,脱汞剂中活性组分与汞发生催化氧化反应,可能的产物有氧化汞、氧化亚铜及 HgCuO<sub>2</sub> 等。

脱汞剂中活性组分的负载量如表4所示。

表4 脱汞剂中活性组分的负载量

样品名	理论负载量/g	实际负载量/g	有效负载量/mg
Al-6-2-2	1.278	0.298	2.865
Al-12-2-2	1.258	0.270	0.017
Al-18-2-2	1.246	0.247	0.082
Al-24-2-2	1.238	0.233	0.233
Al-6-1-2	1.228	0.270	0.028
Al-6-3-2	1.233	0.251	0.049
Al-6-4-2	1.263	0.259	0.066
Al-6-2-1.5	1.269	0.281	0.272
Al-6-2-2.5	1.235	0.272	0.256
Al-6-2-3	1.231	0.262	0.251

由表4可以看出,脱汞剂的有效负载量远小于实际负载量,实际负载量远小于理论负载量,原因

如下:

(1)干燥后吸附剂仍然含有水分及氨水等成分,前驱体溶液中碱式碳酸铜与氨水结合生成铜氨溶液,其中,铜的络合物会增加催化剂的质量,故理论值远大于有效值。(2)焙烧过程中,铜的络合物及碱式碳酸铜等前驱物发生分解,部分活化为氧化铜,部分组分转化为氢氧化铜等物质,故造成理论值偏大。(3)实际值偏小,因为脱汞性能评价实验中,样品仅有 8 g,实际制得的样品计算时采用数值偏小,所以计算所得实际值偏小。(4)在焙烧过程中,铜的化合物会与氧化铝发生反应,生成 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 类型的尖晶石相化合物<sup>[11]</sup>,故影响负载量的计算,导致实际值偏小。

### 3.3 表征分析

#### 3.3.1 XRD 分析

脱汞吸附前脱汞剂 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图如图6所示。

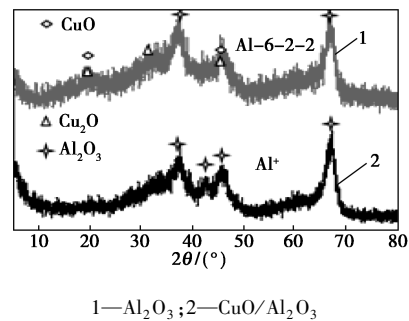


图6 吸附前脱汞剂 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

注:浸渍时间为 6 h;活化时间为 2 h;浸渍比为 40 mL:20 g。

由图6可以看出,除在 37.35、45.92°和 66.87°处出现载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰外,在 19.47、43.07°和 45.84°附近出现明显的衍射峰,这与 CuO 的标准 PDF 卡片衍射峰角度一致,故氧化铜负载在载体氧化铝上。

脱汞吸附后脱汞剂 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图如图7所示。

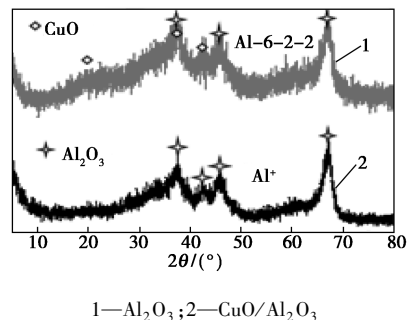


图7 吸附后脱汞剂 CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 XRD 谱图

注:浸渍时间为 6 h;活化时间为 2 h;浸渍比为 40 mL:20 g。

由图 7 可以看出,在 37.35、45.92° 和 66.87° 处出现  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征衍射峰,在 19.47° 和 45.26° 处检测到  $\text{CuO}$  的特征衍射峰,而在 19.47、31.89° 和 45.26° 处检测到  $\text{Cu}_2\text{O}$  的特征衍射峰,故氧化铜在吸附过程中与汞发生反应,但不完全。

### 3.3.2 XPS 分析

利用 XPS 测试吸附剂表面的化学元素组成,结果如表 5 所示。

表 5 脱汞剂的表面元素组成

样品	元素质量分数/%	
	Cu	Hg
Al-6-2-2	96.09	3.91
Al-6-2-2 吸附后	93.88	6.12
Al-6-4-3	95.53	4.47
Al-6-4-3 吸附后	95.39	4.61

由表 5 可以看出,在所有吸附剂中 Cu 质量分数最多,Hg 的质量分数较少。进行脱汞性能评价实验前,吸附剂中的 Hg 质量分数为 3.91%,Cu 的质量分数为 96.09%;吸附后,脱汞吸附剂中的 Hg 质量分数增加为 6.12%,即脱汞吸附剂具有较明显的脱汞性能。

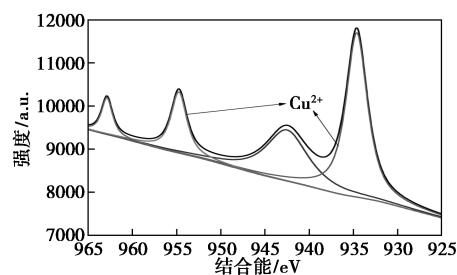
为考察脱汞实验前后脱汞剂所负载铜的化合态变化<sup>[12]</sup>,将脱汞实验前后的脱汞剂均进行 XPS 表征分析,结果如图 8 所示。由图 8(a) 和图 8(c) 可以看出,样品的 Cu 2p 3/2 在 934.2 eV 处出峰,且在 934.5 eV 和 954.7.9 eV 出现 2 个震荡峰,归属于  $\text{Cu}^{2+}$  的特征峰,主峰在 934.5 eV 处,对应氧化铜负载于球状氧化铝上,故主要以  $\text{CuO}$  形式存在,这与 XRD 的表征结果一致。

由图 8(b) 和图 8(d) 可以看出,样品的 Cu 2p 3/2 在 934.2 eV 处出峰,且在 962.95 eV 和 934.2 eV 出现 2 个震荡峰,归属于  $\text{Cu}^{2+}$  的特征峰,说明脱汞剂中 Cu 主要以  $\text{CuO}$  形式存在,在 953.09 eV 和 933.11 eV 处出现 2 个  $\text{Cu}^+$  的特征峰<sup>[13]</sup>,这与 XRD 的表征结果一致。

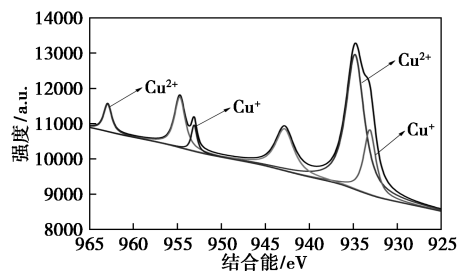
## 4 结论

(1) 由穿透吸附时间及穿透吸附量比较可以看出,脱汞剂  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的最佳浸渍时间为 6 h,其脱汞性能也最优。

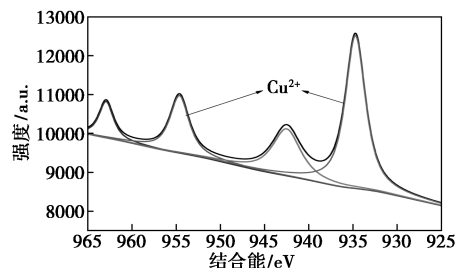
(2) 随着活化时间的增加,脱汞剂的穿透吸附量先增加后逐渐减小,即其脱汞性能先增强后减弱。



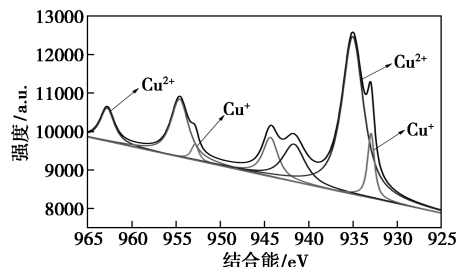
(a) Al-6-2-2 吸附前



(b) Al-6-2-2 吸附后



(c) Al-6-2-3 吸附前



(d) Al-6-2-3 吸附后

图 8 脱汞剂  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 Cu 2p XPS 光谱图

(3) 因所选不同浸渍比均属于过量浸渍,故浸渍比对脱汞剂脱汞性能的影响不太大,但相对较优的浸渍比为 40 mL:20 g。

(4) 负载型  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  脱汞剂的最佳制备工艺为:浸渍比为 40 mL:20 g、浸渍时间为 6 h、活化时间为 2 h。采用 XPS 和 XRD 等表征手段对吸附试验前后的  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  脱汞剂的结构进行分析,结果发现,氧化铝表面确实负载有氧化铜,并且吸附反应发生过程中有 Hg 氧化反应发生。

## 参考文献

- [1] 姜鑫民,田磊,刘琪,等.我国非常规天然气发展战略研究[J].中国能源,2017,39(6):8-11.

(下转第 142 页)

时间)对高碘酸钠氧化 MCC 产物醛基质量摩尔浓度及产率的影响研究,得出优化氧化条件:MCC 质量浓度为 40 g/L、高碘酸钠浓度为 0.5 mol/L、氧化时间为 3 h、pH 为 4、温度为 40℃。

(2)在优化氧化条件下制备的产物为无定型的二醛纳米纤维素(DANC),DANC 的醛基质量摩尔浓度与产率分别为 6.84 mmol/g、49%,DANC 的粒子长度和直径主要分布在 110~170 nm、10~20 nm。

(3)采用高碘酸钠氧化“一步法”制备的 DANC 在水中不能稳定分散,添加相对于 DANC 质量 2% 的壳寡糖可以明显提高粒子在水中的分散稳定性。

### 参考文献

- [1] Sticklen M B. Plant genetic engineering for biofuel production: Towards affordable cellulosic ethanol [J]. *Nature Reviews Genetics*, 2008, 9(6): 433-443.
- [2] Siqueira G, Bras J, Dufresne A. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications [J]. *Polymers*, 2010, 2(4): 728-765.
- [3] Yu H, Yan C, Yao J. Fully biodegradable food packaging materials based on functionalized cellulose nanocrystals/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) nanocomposites [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(104): 59792-59802.
- [4] Akhlaghi S P, Berry R M, Tam K C. Modified cellulose nanocrystal for vitamin C delivery [J]. *AAPS Pharm Sci Tech*, 2014, 16(2): 306-314.
- [5] Liu C, Li B, Du H, *et al.* Properties of nanocellulose isolated from corncob residue using sulfuric acid, formic acid, oxidative and mechanical methods [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 716-724.
- [6] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-Assembly, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6): 3479-3500.
- [7] Benhamou K, Dufresne A, Magnin A, *et al.* Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2014, 99(1): 74-83.
- [8] Marimuthu T S, Atmakuru R. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth: *Eichhornia crassipes* [M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2015: 1701-1705.
- [9] Paximada P, Dimitrakopoulou E A, Tsouk O E, *et al.* Structural modification of bacterial cellulose fibrils under ultrasonic irradiation [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 150: 5-12.
- [10] 闫德东, 陆琪鑫, 田秀枝, 等. 阳离子化纳米纤维素晶体增强壳聚糖复合膜的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2016, 29(3): 323-328.
- [11] Yang H, Alam M N, van de Ven T G M. Highly changed nanocrystalline cellulose and dicarboxylated cellulose from periodate and chlorite oxidized cellulose fibers [J]. *Cellulose*, 2013, 20(4): 1865-1875.
- [12] 熊捷, 叶君, 何小维, 等. 改进非均相高碘酸氧化纤维素反应 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(3): 172-175.
- [13] 黄日晋, 杨志恒, 程小娟, 等. 双醛纳米晶纤维素的制备及其表征 [J]. *天津科技大学学报*, 2016, 31(4): 51-55.
- [14] Sun B, Hou Q, Liu Z, *et al.* Sodium periodate oxidation of cellulose nanocrystal and its application as a paper wet strength additive [J]. *Cellulose*, 2015, 22(2): 1135-1146.
- [15] Sirvö J A, Anttila A K, Anna Maria Pirttilä A M. Cationic wood cellulose films with high strength and bacterial antiadhesive properties [J]. *Cellulose*, 2014, 21(5): 3573-3583.
- [16] Kim U J, Kuga S, Wada M, *et al.* Periodate oxidation of crystalline cellulose [J]. *Biomacromolecules*, 2000, 1(3): 488-492. ■
- (上接第 136 页)
- [2] 魏国齐, 李君, 余源琦, 等. 中国大型气田的分布规律及下一步勘探方向 [J]. *天然气工业*, 2018, (4): 12-25.
- [3] 邹才能, 赵群, 陈建军, 等. 中国天然气发展态势及战略预判 [J]. *天然气工业*, 2018, (4): 1-11.
- [4] 杨光, 刘小丽. 2017 年我国天然气发展形势与政策分析及 2018 年展望 [J]. *中国能源*, 2018, (1): 15-18.
- [5] Faramawy S, Zaki T, Sakr A E. Natural gas origin, composition, and processing: A review [J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2016, 34: 34-54.
- [6] Reddy K S K, Shoaihi A A, Srinivasakannan C. Gas-phase mercury removal through sulfur impregnated porous carbon [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 2969-2974.
- [7] Chemrak M A, Benderdouche N, Bestani B, *et al.* Removal of mercury from natural gas by a new activated adsorbent from olive stones [J]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 96(1): 1-9.
- [8] Zhao L, Huang Y, Chen H, *et al.* Study on the preparation of bimetallic oxide sorbent for mercury removal [J]. *Fuel*, 2017, 197: 20-27.
- [9] 牛瑞, 蒋洪, 陈倩, 等. 含汞天然气脱汞工艺方案研讨 [J]. *天然气化工: 化学与化工*, 2016, 41(2): 59-63.
- [10] 顾立军, 谢颖, 刘宝生, 等. 焙烧温度对 CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub>-CuO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 NO 还原活性的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(2): 235-239.
- [11] 杨应举, 张保华, 刘晶, 等. 可再生循环利用 Cu<sub>x</sub>Mn<sub>(3-x)</sub>O<sub>4</sub> 尖晶石吸附剂脱汞性能 [J]. *燃烧科学与技术*, 2017, 23(6): 511-515.
- [12] Yu Chen, Xin Guo, *et al.* Experimental and theoretical studies for the mechanism of mercury oxidation over chlorine and cupric impregnated activated carbon [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 458: 790-799.
- [13] Du W, Yin L, Zhuo Y, *et al.* Performance of CuO<sub>3</sub>-neutral Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sorbents on mercury removal from simulated coal combustion flue gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 131: 403-408.
- [14] Presto A A, Granite E J. Survey of catalysts for oxidation of mercury in flue gas [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(18): 5601-5609. ■