

# 利用 $\text{NH}_3$ 选择性催化还原(SCR) 烟气脱硝技术研究进展

贾文珍, 祝方

(太原理工大学 环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

**摘要:** 介绍了利用  $\text{NH}_3$  选择性催化还原(SCR)烟气脱硝技术的机理、动力学模拟以及着重介绍了用于 SCR 过程中的各种催化剂的研究进展, 最后分析了在 SCR 脱硝过程中的主要影响因素。并展望了今后脱硝过程中的方向, 是进一步探讨各种催化剂的催化机理, 从而研究更为合适的催化剂。

**关键词:** 选择性催化还原(SCR); 脱硝; 催化剂

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2011)04-0001-04

## REVIEW OF THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION (SCR) OF FLUE GAS DENITRIFICATION BY $\text{NH}_3$

JIA Wen-zhen, ZHU Fang

(College of Environmental Science and Engineering,

Taiyuan University of Technology, Shanxi, Taiyuan, 030024, China)

**Abstract:** Introducing the mechanism of selectivity catalytic reduction (SCR) of  $\text{NO}_x$  by using  $\text{NH}_3$ , dynamics simulation and focuses on the process for SCR of various catalysts, and analyzing the main factors of denitrification process in the SCR. And prospected in the future direction of denitrification process is to further explore the catalytic mechanism, and thus to study more appropriate catalyst.

**Keywords:** selective catalytic reduction (SCR); flue gas denitration; catalyst

大气污染环境治理的重要性, 已越来越被人们所重视。 $\text{SO}_2$  是大气中的一个重要的污染物, 它能够引起酸雨、硫酸型烟雾等多种污染, 危害较大, 因此已经被很多国家列入重点治理对象。我国也将其列入十二五规划中重点治理的对象。近年来, 烟气脱硝技术也日趋成熟, 以此同时, 氮氧化物  $\text{NO}_x$  的污染问题, 已远远超过  $\text{SO}_x$ , 人们也开始了对  $\text{NO}_x$  的治理研究和应用。 $\text{NO}_x$  不仅可以形成酸雨, 而且在阳光照射下结合汽车尾气形成光化学烟雾; 除了酸雨和光化学烟雾之外, 臭氧的减

少和其他的一些环境问题也都与低浓度的  $\text{NO}_x$  有关, 其危害性远比人们原先设想的要大的多。因此  $\text{NO}_x$  的治理是现在大气污染治理的一个热点。目前烟气脱硝的方法主要有: 传统的选择性催化还原法、选择性非催化还原法、电子束法以及新脱硝技术微生物脱硝法、微波脱硝法、液膜法、脉冲电晕法等。目前比较成熟的脱硝技术是选择性催化还原(SCR)脱硝技术。

### 1 选择性催化还原(SCR)脱硝机理

#### 1.1 脱硝化学反应式

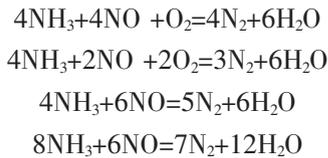
选择性催化还原(SCR)是一种炉后脱硝方法, 是利用还原剂( $\text{NH}_3$ 、尿素等)在金属催化剂的作用下, 选择性的与  $\text{NO}_x$  反应生成  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。其

收稿日期: 2011-05-15

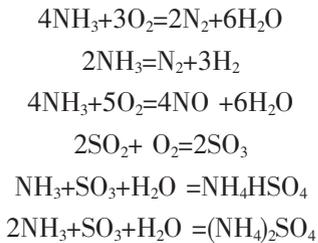
基金项目: 山西省教育厅高校科技开发项目(20090012)

第一作者简介: 贾文珍, 山西人, 太原理工大学在读研究生, 主要研究方向为大气污染控制技术。

反应方程式如下:



副反应方程式:



### 1.2 脱硝工艺中氨气的制备

目前常用的选择性催化还原(SCR)工艺主要分为氨法选择性催化还原和尿素选择性催化还原两种。这两种方法都是利用氨对 NO<sub>x</sub> 的还原功能,在催化剂的作用下将 NO<sub>x</sub>(主要是 NO)还原为对大气环境没有影响的 N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O,还原剂为 NH<sub>3</sub>。而实验所用的氨气可来源于液氨,也可由尿素间接制得,华能北京热电厂就是一个由尿素间接制备氨气的首例<sup>[2]</sup>。

### 1.3 SCR 脱硝反应动力学模拟

选择性催化还原(SCR)工艺是常用的烟气脱硝技术之一,SCR 脱硝的反应动力学方程有助于人们更好的设计脱硝过程中各种参数。目前建立的 SCR 脱硝反应速率方程模拟主要是应用计算流体力学(CFD)Fluent 软件模拟而进行的<sup>[3]</sup>。通过模拟反应动力学可以确定脱硝效率和氨氮摩尔比以及脱硝效率与氨浓度分布的关系,还可以确定氨逃逸率和氨氮摩尔比之间的关系,能够更好的指导 SCR 脱硝技术在反应过程的应用,以免造成浪费。CFD 模拟结果不仅可以反映脱硝过程中化学反应情况,还可以指导工程上系统导流结构的设计,从而提高脱硝效率。

## 2 SCR 工艺中的催化剂

在 SCR 脱硝过程中,催化剂的选择和使用是最为重要的一部分,大部分脱硝过程中的费用也都源于催化剂的老化和还原剂消耗<sup>[4]</sup>。因此选取合适的催化剂是 SCR 烟气脱硝过程中较为关键的一步。目前常用的催化剂包括贵金属型,金属氧化物型和沸石分子筛型催化剂,其中金属氧化物型催化剂是将金属氧化物附着在 TiO<sub>2</sub> 或活性炭等

载体上,这些载体主要是为了给催化剂提供与反应物更大的接触面积。

### 2.1 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/炭基材料催化剂

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ACH 催化剂是利用蜂窝状活性炭 ACH 担载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂。研究结果表明<sup>[5]</sup>,在脱硝过程中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ACH 催化剂表面可以形成含氧官能团和有利于 NH<sub>3</sub> 吸附的离子,在 NH<sub>3</sub> 再生过程中形成含氮官能团,因此烟气中的 NO 可以和 NH<sub>3</sub> 和含氮官能团进行反应,使其脱硝效率提高;氨气再生有利于催化剂再生,能够提高脱硝效率,并且最佳温度为 330 ℃,该过程产生的 VOSO<sub>4</sub> 不容易被还原。

与此相类似的还有 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 催化剂,这类催化剂是利用活性焦负载 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的催化剂,与蜂窝状活性炭仅仅是载体的形式不一样。研究表明<sup>[6]</sup>,在催化剂 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 表面上 NO 几乎不与 NH<sub>3</sub> 进行反应,而与其反应的物质是 NO<sub>2</sub>,因此在该过程中,占 NO<sub>x</sub> 总量的 90% 以上的 NO 并没有直接参与反应,NO 先被氧气氧化成 NO<sub>2</sub>,之后再与 NH<sub>3</sub> 进行反应,而 NO<sub>2</sub> 就充当了一个中介体。在 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/AC 脱硝过程中,其脱硝效率与钒的质量分数有关,当脱硝效率为 0.5% 到 3% 时,脱硝效率随钒的质量分数而增加,当脱硝效率达到 3% 以上时,不利于脱硝,因此,活性焦上附着的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化剂应当适量添加,以免造成浪费。氨气的再生一般都可显著的增加其脱硝效率,主要是氨气再生之后,可以有效的在催化剂表面储存,并且可以与 AC 表面上的含氧组分,如羧基、羟基、酚羟基以及 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 本身发生作用,可以生成多种表面含氮官能团,有利于脱硝的进行。张先龙等<sup>[7]</sup>发现以 K 做代表的两种细颗粒 K<sub>2</sub>O 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 对催化剂的影响,发现碱金属会抑制 NH<sub>3</sub> 在催化剂表面上的吸附,使催化剂钝化或老化,影响脱硝活性。

### 2.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂是将 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 附着在 TiO<sub>2</sub> 的表面上,其中 WO<sub>3</sub> 为助催化剂,在多种金属氧化物的催化剂当中,附着在二氧化钛上的钒氧化物表现出了较好的 NO<sub>x</sub> 还原性能,常用的催化剂为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>,TiO<sub>2</sub> 本身是一种活性较强的脱硝活性剂,更能够与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 WO<sub>3</sub> 发生很好的协同作用,有利于烟气中脱硫脱硝的效率。其制备方法有共沉淀法和溶胶-凝胶法,一般先将载体制备好,然后利用浸渍法将金属氧化物涂抹在载

体上制得催化剂,研究发现这两种方法制得的催化剂均可达到工业要求,脱硝效率达到 98% 以上。Isabella 等<sup>[8]</sup>利用  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂研究了氮氧化物在 SCR 快速反应上的机理,发现在  $NO_x$  还原过程中,首先是生成了亚硝酸盐,然后才被还原为  $N_2$ ,而  $NO$  的增加则有利于这种盐的生成,促进脱硝作用。Luca 等<sup>[9]</sup>在研究  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  催化剂的机理时发现  $NH_3$  不仅会吸附在  $V_2O_5$  上,还会吸附在  $WO_3$  以及  $TiO_2$  上,因此催化剂各组成成分也会影响催化剂的活性,在实际应用中应选取最佳比例。

### 2.3 $CuO/\gamma-Al_2O_3$ 催化剂

除了  $V_2O_5$  催化剂之外,目前研究的  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  也越来越受到人们的关注,因为其不仅可以吸附  $NO_x$  将其还原为  $N_2$ ,更可以吸附  $SO_2$  将其氧化为硫酸盐,更适合于工程上进行同时脱硫脱硝的处理。基于烟气中 95% 以上的  $NO_x$  都是  $NO$ ,赵清森等<sup>[10]</sup>做了利用溶胶-凝胶法制备了  $CuO/\gamma-Al_2O_3$  催化剂,并研究了其催化还原  $NO$  的规律,发现在  $250\sim 400^\circ C$  范围内,脱硝效率可以达到 90% 以上。基于铜基的催化剂取得的进展,孙路石等<sup>[11]</sup>研究了  $CuO-CeO_2-MnOx/\gamma-Al_2O_3$  还原  $NO$  的机理,研究认为  $NO$  在催化剂表面上的吸附是以多种硝酸盐形式存在,而  $NH_3$  则以吸附态参与反应,但  $NO$  只有部分吸附态参与反应,为今后的铜基催化剂在提高脱硝过程中的脱硝率提供了一定的依据。

### 2.4 其他金属氧化物的催化剂

研究发现低温系统 ( $100^\circ C\sim 250^\circ C$ ) 进行脱硝能够更好的减少能耗,能有效避免  $SO_2$  的催化影响,因此低温脱硝的催化剂研究成为一个热点。锰氧化物是一类低温脱硝的催化剂,通常都用  $CeO_2$  做助催化剂。黄海凤等<sup>[12]</sup>分别采用浸渍法、沉积法以及共沉淀法制备得到的  $MnOx/TiO_2$  催化剂活性不同,结果表明以共沉淀法得到的催化剂活性最好,在  $140^\circ C$  时, $NO$  的去除率可达到 92.9%。沈伯雄等<sup>[13]</sup>制备了经  $400^\circ C$  煅烧,锰质量分数为 40% 的复合催化剂  $Mn-CeO_2/ACFN$ ,研究表明其在  $80^\circ C\sim 150^\circ C$  低温范围内具有很高的脱硝活性,可以达到 99% 以上。郭凤等<sup>[14]</sup>将  $CeO_2$  引入做助催化剂,还将  $Fe_2O_3$  做助催化剂, $TiO_2$  作助剂,考察了这两助催化剂对其脱硝效率的影响,研究发现当催化剂为  $MnOx(10)-Fe_2O_3(5)-CeO_2(5)/TiO_2$  时,

在  $200^\circ C$  时期脱硝效率可到 95%,为最佳。李金虎等<sup>[15]</sup>研究了凹凸棒石负载锰氧化物的催化剂对氮的吸脱附,发现锰氧化物的载体可以促进吸附  $NH_3$  的活化,使 SCR 活性显著增加。

$CeO_2$  以及  $Fe$  氧化物不仅可以做助催化剂,其本身也可以做催化剂。陈燕等<sup>[16]</sup>对比研究了  $CeO_2/ACF$  和  $Ce-Fe/ACF$  净化  $NO$  的能力,发现将  $Fe_2O_3$  引入  $Ce$  氧化物做助催化剂可以明显改善催化剂的活性,在  $80^\circ C\sim 120^\circ C$  时,比相同质量分数的  $CeO_2/ACF$  催化剂的脱硝效率提高 18.11%,随着温度的升高,其脱硝效率提升幅度下降,因此,此类催化适合于低温下进行脱硝,可以减少能耗。王芳等<sup>[17]</sup>利用铁基作为催化剂比较了不同  $Fe$  氧化物的脱硝性能。结果发现, $Fe_2O_3$  要比  $Fe_3O_4$  以及  $Fe$  和  $Fe_2O_3$  的混合物做为催化剂效果更好,在  $250^\circ C$  时可以达到 91% 的脱硝率。

### 2.5 以分子筛做载体的催化剂

近年来,以分子筛作为载体的催化剂逐渐被用于低温 SCR 体系中的催化剂。李云等<sup>[18]</sup>以  $Na-ZSM-5$  分子筛为载体制备了不同负载量的  $Cu-ZSM-5$  分子筛催化剂,发现分子筛催化剂活性较高,但受温度影响较大,在  $350^\circ C$  时效率最高。Sandro 等<sup>[19]</sup>研究了不同  $Fe$  基催化剂在  $ZSM-5$  上的催化活性,发现在温度低于  $300^\circ C$  时,SCR 的主要发生在单价铁活性中心上,而当温度升高时,二聚铁甚至低聚铁才会起作用。而魏在山等<sup>[20]</sup>利用微波  $Ga-A$  型分子筛催化还原进行脱硝,效果较明显,脱硝率可达到 92%,并且温度很低,在  $104^\circ C\sim 113^\circ C$ 。Antonio 等<sup>[21]</sup>利用沸石做载体研究了铁基催化剂的 SCR 研究,发现这种催化剂比起  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  具有更高的  $NH_3$  储存能力、更高的  $NO$  氧化活性以及更好的在低温下反应的活性等优点。分子筛催化剂以其自身的优异特点已引起广泛的关注,将在未来脱硝应用中具有很好的前景。

## 3 影响 SCR 的因素

SCR 烟气脱硝过程中受很多因素的影响,比如反应温度、反应时间、催化剂活性、水分含量、飞灰以及氨再生条件等。孙旭光等<sup>[22]</sup>研究飞灰改性的催化剂在脱硝过程中的各种因素对脱硝性能的影响时,在反应温度以及  $NH_3/NO_x$  摩尔比的影响中得到了相类似的结论。但是对于锰氧化物的催

化剂其温度要偏小, WU Zhongbiao 等<sup>[23]</sup>人利用溶胶-凝胶的方法制备了  $\text{MnO}_2/\text{TiO}_2$  催化剂, 并发现  $150^\circ\text{C}$  时脱硝效率达到 90% 以上, 因此  $150^\circ\text{C}$  为最佳的脱硝温度。催化剂是脱硝过程中必不可少的, 它对脱硝的活性影响较大。李云涛等<sup>[24]</sup>就研究了以  $\text{TiO}_2$  为载体的  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  组分以及  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入对脱硝性能的影响, 研究表明,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入虽可增加催化剂的强度, 但会降低其脱硝活性; 而  $\text{V}_2\text{O}_5$  和  $\text{WO}_3$  的质量分数分别为 0.5% 和 10% 时最佳。其他因素如烟气和水蒸气对脱硝的影响则是通过对催化剂的作用而发生的。有些烟气中含有细小的碱金属粒子, 就会使催化剂老化或钝化, 从而影响到脱硝性能。P. Kern 等<sup>[25]</sup>发现碱金属对钒氧化物催化剂和铁基沸石催化剂的影响是不同, 对钒氧化物的影响更为明显, 但二者都是通过影响催化剂对  $\text{NH}_3$  的吸附而影响脱硝活性的。水蒸气也是通过影响催化剂而影响脱硝活性的, 朱崇兵等<sup>[25]</sup>发现蜂窝状的  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂脱硝体系在低含量的水蒸气含量 (2%) 条件下可以提高高温时的脱硝效率, 但当水蒸气含量高时, 会明显抑制其脱硝效率, 因此在此类催化剂催化的脱硝装置中可以适当的增加干燥剂吸收水分以及去除碱金属的装置, 这样可以提高过程中的脱硝效率。

## 5 结语

我国是一个燃煤大国, 燃煤过程中产生的烟气中所含有的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  是大气污染治理的一个重点, 尤其是  $\text{NO}_x$ , 其危害已远远超过  $\text{SO}_2$ , 并且难于去除。因此研究合适的脱硝装置以及提高脱硝效率是烟气治理的重点。

催化剂是影响脱硝过程的关键因素, 因此选取合适的催化剂对于脱硝过程至关重要, 而在现实中烟气脱硝与脱硫总是如影随形的, 所以选取的催化剂应当对脱硫脱硝都具有良好的性能, 而且经济性强, 使用寿命长并且容易制备。而近年来的分子筛载体的催化剂则越来越受到重视, 是今后研究的热点。并且需加强研究不同催化剂的催化机理, 从而掌握各种催化剂的作用过程, 为制备的更好的催化剂提供依据。而现今传统的催化剂都有一定的弊端, 今后应致力于研究各种多功能混合型催化剂, 从而克服不同催化剂的缺点, 达到各催化剂的优势互补, 从而达到更好的效果。

## 参考文献

- [1] 满雪, 高维恒. SCR 脱硝催化剂的研究现状及展望[J]. 广州化工, 2008, 36 (6): 22~27.
- [2] 赵冬贤, 刘绍培, 吴晓峰, 等. 尿素热解制氨技术在 SCR 脱硝中的应用[J]. 热力发电, 2009, 38 (8): 65~67.
- [3] 杜云贵, 吴其荣, 邓佳佳, 等. SCR 烟气脱硝催化剂的化学动力学模拟研究[J]. 热力发电, 2010, 39 (2): 52~55.
- [4] 张鹏, 姚强. 用于选择性催化还原法烟气脱硝的催化剂[J]. 煤炭转化, 2005, 28 (2): 18~24.
- [5] 王艳莉, 刘振宇.  $\text{NH}_3$  再生提高蜂窝状  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ACH}$  催化剂脱硝活性的机理[J]. 环境化学, 2007, 26 (5): 565~568.
- [6] 孙德魁, 刘振宇, 贵国庆, 等.  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  在  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  催化剂表面的反应行为[J]. 催化学报, 2010, 31 (1): 56~60.
- [7] 张先龙, 吴雪平, 黄张根, 等. 燃煤烟气中碱金属化合物对  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{AC}$  催化剂低温脱硝的影响:  $\text{NH}_3$  的吸附与氧化 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37 (4): 496~500.
- [8] Isabella Nova, Cristian Ciardelli, Enrico Tronconi, et al.  $\text{NH}_3\text{-NO/NO}_2$  chemistry over V-based catalysts and its role in the mechanism of the Fast SCR reaction[J]. Catalysis Today, 2006, 114 (1): 3~12.
- [9] Luca Lietta, Gianguido Ramisb, Francesco Berti, Etal. Chemical, structural and mechanistic aspects on  $\text{NO}_x$  SCR over commercial and model oxide catalysts [J]. Catalysis Today, 1998, 42 (1): 101~116.
- [10] 赵清森, 孙路石, 向军, 等.  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂选择性催化还原  $\text{NO}$  [J]. 燃烧科学与技术, 2009, 15 (5): 429~434.
- [11] 孙路石, 向军, 赵清森, 等.  $\text{CuO-CeO}_2\text{-MnOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂选择性催化脱除  $\text{NO}$  机理研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30 (8): 1415~1418.
- [12] 黄海凤, 张峰, 卢晗锋, 等. 制备方法对低温  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  脱硝催化剂  $\text{MnOx}/\text{TiO}_2$  结构与性能的影响[J]. 化工学报, 2010, 61 (1): 80~85.
- [13] 沈伯雄, 史展亮, 施建伟, 等. 基于  $\text{Mn-CeO}_2/\text{ACFN}$  的低温 SCR 脱硝 [J]. 化工进展, 2008, 27 (1): 87~91.
- [14] 郭凤, 余剑, 朱剑虹, 等.  $\text{Mn-Fe-Ce}/\text{TiO}_2$  低温  $\text{NH}_3$  选择性催化还原  $\text{NO}$  [J]. 过程工程学报, 2009, 9 (6): 1192~1197.
- [15] 李金虎, 张先龙, 陈天虎, 等. 凹凸棒石负载锰氧化物低温选择性催化还原催化剂的表征及对氨的吸附[J]. 催化学报, 2010, 31 (4): 454~460.
- [16] 陈燕, 李彩亭, 曾光明, 等.  $\text{Ce-Fe}/\text{ACF}$  催化剂低温选择性催化还原  $\text{NO}$  的研究 [J]. 环境工程学报, 2010, 4 (3): 265~268.
- [17] 王芳, 姚桂焕, 归柯庭. 铁基催化剂选择性催化还原烟气脱硝特性比较研究 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29 (29): 47~51.
- [18] 李云, 胡将军, 王磊, 等. 以  $\text{Cu-ZSM-5}$  为催化剂乙烯选择性催化还原烟气脱硝的试验研究 [J]. 工业安全与环保, 2009, 35 (8): 28~30.
- [19] Sandro Brandenberger, Oliver Krocher, Arno Tessler, et al. The determination of the activities of different iron species in  $\text{Fe-ZSM-5}$  for SCR of  $\text{NO}$  by  $\text{NH}_3$  [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95 (3~4): 348~357.
- [20] 魏在山, 林哲行, 仇荣亮, 等. 微波  $\text{Ga-A}$  型分子筛尿素催化还

是今后生物质秸秆预处理的发展趋势。

## 参考文献

- [1]何荣玉,闫志英,刘晓风,等. 秸秆干发酵沼气增产研究[J]. 应用与环境生物学报,2007,13(4):583~585.
- [2]董佑福,侯方安.重新认识秸秆发展秸秆循环经济[J]. 当代农机,2007(9):14~15.
- [3]李想,赵立欣,等.农业废弃物资源化利用新方向—沼气干发酵技术[J].中国沼气,2006,24(4):23~27.
- [4]王佳堃,朱素丽,刘建新,等. 预处理改变稻草亚细胞结构的化学基础[J]. 浙江大学学报(理学版),2006,33(4):424~427.
- [5]MULLUR C D,ABUORF M,NOVAK J T.The effect of mechanical shear on mesophilic anaerobic digestion [A].WEFTEC.76th Annual Conference & Exhibition[C].los Angeles:Water Environment Federation,2003.54~56.
- [6]Zhang Ruihong, Zhang Zhiqin. Biogasification of rice straw with an anerobic - phased solids digester system [J].Bioresource Technology, 1999,68:235~245.
- [7]侯丽丽,车程川,杨革,等.不同预处理方法对秸秆固态发酵产纤维素酶的影响[J].曲阜师范大学学报,2010,36(1):100~103.
- [8]朱圣东,吴元欣,喻子牛,等.微波预处理稻草糖化工艺研究林产化学与工业[J]. 林产化学与工业,2005,25(1):112~114.
- [9] Mosier NS, Hendrickson R brewer M et al. Industrial scale-up of pH-controlled liquid hot water pretreatment of corn fiber for fuel ethanol production [J]. Applied Biochemistry & Biotechnology, 2005,125(2):772~971.
- [10] Kim TH, Lee YY. Fractionation of corn stover by hot-water and aqueous ammonia treatment. [J].bioresource Technology,2006,97(2):224~232.
- [11] 刘培旺,袁月祥等.秸秆的不同预处理方法对发酵产氢的影响[J].应用与环境生物学报,2009,15(1):125~129.
- [12]李岩,张晓东,孟祥梅等.玉米秸秆稀酸水解与水解液发酵的实验研究[J].现代化工,2008,28(2):352~356.
- [13] Jun Seok Kim,Lee Y Y,Robert W Torget Cellulose hydrolysis under extremely low sulfuric acid and high temperature conditions [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology,2001,91/93(1~9):331~340.
- [14]高志坚,杨懂艳,李秀金,等.化学与生物预处理对玉米秸生物气产量影响的初步比较研究[J].农业工程学报,2003,19(5):209~212.
- [15]Luo Q M,Li X J.Anaerobic Biogasification of NaOH treated Corn Stalk[J].Transactions of the CSAE,2005,21(2):111~115.
- [16]吕贞龙,陈后庆,尹召华.小麦秸秆氨化中尿素氮水平对其品质的影响[J].饲料工业,2007,28(23):26~28.
- [17]刘丹.化学处理对稻草超微结构和瘤胃微生物活力的影响[D].浙江:浙江大学,2004.
- [18]刘娇,宋公明,马丽娟,等.不同预处理方法对玉米秸秆水解糖化效果的影响[J].饲料工业,2008,29(1):31~32.
- [19]张强,殷涌光,Anders Thygesen,等.玉米秸秆湿氧化预处理同步糖化发酵酒精[J].农业工程学报,2010,26(9):292~295.
- [20]宁欣强,王远亮,曾国明,等.蒸汽爆破玉米秸秆提高酶解还原糖产率的研究[J].精细化工,2010,27(9):862~865.
- [21] 罗鹏,刘忠.蒸汽爆破预处理条件对麦草酶水解影响的研究[J].林业科技,2007,32(5):37~40.
- [22]Dale, B.E. Method for increasing the reactivity and digestibility of cellulose with ammonia[J]. US Patent, 1986, 4: 590.
- [23]杨盛茹,丁长河,王罗琳,等.氨纤维爆破法预处理木质纤维生物质原料[J].酿酒,2010,37(5):16~18.
- [24]Ming W Lau, Christa Gunawan and Bruce E Dale The impact of pretreatment on the fermentability of pretreated lignocellulose biomass: a comparative evaluation between ammonia fiber expansion and dilute acid pretreatment[J].Biotechnol Biofuels, 2009, 2: 30.
- [25]阳金龙,赵岩,陆文静,等.玉米秸秆超临界预处理与水解[J].清华大学学报(自然科学版),2010,50(9):1408~1411.
- [26] 赵岩,李冬,陆文静,等.纤维素超临界水预处理与水解研究[J].化学学报,2008,66(20):2295~2301.
- [27] Andre Ferraz, Jaime Rodriguez, Juanita Freer, et al. Biodegradation of Pinus radiata softwood by white- and brown-rot fungi[J]. World Journal Of Microbiology & Biotechnology, 2001,17(1):31~34.
- [28]杨玉楠,陈亚松,等.利用白腐菌生物预处理强化秸秆发酵产甲烷研究[J].农业环境科学学报.2007,26(5):1968~1971.
- [29]刘庆玉,陈志丽,张敏.白腐菌降解玉米秸秆条件的优化试验[J].农机化研究.2009,6(3):110~112.
- [30] 刘培旺,袁月祥等.秸秆的不同预处理方法对发酵产氢的影响[J].应用与环境生物学报,2009,15(1):125~129.
- [31] Antonio Grossale, Isabella Nova, Enrico Tronconi. Study of a Fe-zeolite-based system as NH<sub>3</sub>-SCR catalyst for diesel exhaust after treatment [J]. Catalysis Today, 2008, 136(1):18~27.
- [32] 孙旭光,姚强,郭鲁阳.飞灰改性脱硝催化剂小型工业化试验研究[J].热力发电(基础研究),2006,10:24~29.
- [23] Zhongbiao Wu, Boqiong Jiang, Yue Liu, et al. Experiment study on a low-temperature SCR catalyst based on MnOx/TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3):488~494.
- [24] 李云涛,毛宇杰,钟秦,等.SCR 催化剂的组成对脱硝性能的影响 [J].燃料化学学报,2009,37(5):601~606.
- [25] P. Kern, M. Klimczak, T. Heinzlmann, et al. High-throughput study of the effects of inorganic additives and poisons on NH<sub>3</sub>-SCR catalysts. Part II: Fe-zeolite catalysts [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 95(1):48~56.
- [26] 朱崇兵,金保升,李锋,等.蜂窝状 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 催化剂脱硝性能的研究[J].中国电机工程学报,2007,27(29):45~50.

(上接第 4 页)

原烟气脱硝研究[J].中山大学学报(自然科学版),2006,45(1):103~106.

[21] Antonio Grossale, Isabella Nova, Enrico Tronconi. Study of a Fe-zeolite-based system as NH<sub>3</sub>-SCR catalyst for diesel exhaust after treatment [J]. Catalysis Today, 2008, 136(1):18~27.

[22] 孙旭光,姚强,郭鲁阳.飞灰改性脱硝催化剂小型工业化试验研究[J].热力发电(基础研究),2006,10:24~29.

[23] Zhongbiao Wu, Boqiong Jiang, Yue Liu, et al. Experiment study on a low-temperature SCR catalyst based on MnOx/TiO<sub>2</sub> prepared by sol-gel method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(3):