低温 SCR 脱硝催化剂失活诊断方法及对策

梁 磊
(江苏新中金低碳科技股份有限公司,江苏 宜兴 214200)

摘要: 文章针对石灰回转窑烟气 170 ℃低温 SCR 脱硝工程实例,系统连续运行 6 个月,出现脱硝效率下降,催化剂失活现象,为找到失活原因以及解决对策,对催化剂模块进行 BET 比表面积、铵根质量比、SEM-EDS、XRF 检测。SEM 照片显示,催化剂外观没有物理性损伤;催化剂 BET 比表面积下降,表明附着物覆盖了晶体表面孔隙结构;催化剂铵根质量比升高,EDS 和 XRF 检测出催化剂 SO_3 质量分数升高,推断催化剂附着物主要成分为硫铵类物质。催化剂热处理后,BET 比表面积升高,证明热处理可以有效去除催化剂表面附着物。此外,文章采用 950 ℃左右高温烟气与 170 ℃左右的石灰回转窑烟气掺混将烟气升温至 380 ℃,对催化剂进行连续 48 h 热处理。结果表明,热处理能够恢复催化剂脱硝活性,SCR 脱硝系统各项指标恢复至正常运行状态,问题得到有效解决。

关键词: 石灰回转窑; 烟气脱硝; 低温 SCR; 催化剂失活; 催化剂热处理
中图分类号: X757 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 8764(2023)05 - 0101 - 07
doi: 10.13403/j.sjqt.2023.05.077

Diagnostic methods and countermeasures for deactivation of low temperature SCR denitration catalyst

LIANG Lei
(Jiangsu Xinzhongjin Low Carbon Technology Co.,Ltd.,Yixing 214200,Jiangsu,China)

Abstract: The article focused on the example of a 170 ℃ low-temperature SCR denitrification project for lime rotary kiln flue gas. The system had been running continuously for 6 months,and there had been a decrease in denitrification efficiency and catalyst deactivation. In order to find the cause of deactivation and solve the problem,BET specific surface area,ammonium radical mass ratio,SEM-EDS,XRF detection were conducted on the catalyst module. SEM photos showed that there was no physical damage to the appearance of the catalyst; The decrease in BET specific surface area of the catalyst indicated that the attachment covers the pore structure of the crystal surface; The ammonium radical mass ratio in the catalyst increased,and EDS and XRF detected an increase in the mass fraction of SO_3 content in the catalyst. It was inferred that the main component of the catalyst attachment was ammonium sulfate. After heat treatment of the catalyst,the BET specific surface area was increased,indicating that heat treatment could effectively remove surface attachments on the catalyst. Using high-temperature flue gas at around 950 ℃,mixed with lime rotary kiln flue gas at around 170 ℃,the flue gas was heated to 380 ℃,and the catalyst was subjected to continuous 48 hours of heat treatment. The results were indicated that heat treatment could restore the catalyst denitrification activity,and all indicators of the SCR denitrification system could be restored to normal operating conditions,effectively solving the problem.

Key words: lime rotary kiln; flue gas denitration; low temperature SCR; deactivation of catalyst; catalyst heat treatment

收稿日期: 2022 - 06 - 13; **修回日期:** 2022 - 08 - 03
基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK20181023)
作者简介: 梁 磊(1984—),男,高级工程师,从事环境工程专业教学和烟气脱硫、脱硝工程设计及新技术研发方面的工作。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

2019年4月28日，国家五部委联合发布《关于推进钢铁行业超低排放的意见》，提出NO_x排放质量浓度小时均值需控制在50 mg/Nm³（标态干基、其余同）以下。火电行业普遍采用320～400 ℃中温SCR脱硝技术，反应器位于省煤器后端，能够满足催化剂对反应温度条件的要求[1-2]。非电行业，如石灰回转窑、烧结机、焦炉等产生的烟气排烟温度较低，一般为100～200 ℃，采用中温催化剂脱硝，需将烟气加热至320～400 ℃，能源消耗量大，运行成本高。开发低温条件下完成NO_x脱除的催化剂，节约能源消耗，符合循环经济发展理念，成为近年来研究的热点。梁磊[3]研究了低温脱硝催化剂在焦炉烟气治理中的应用，当烟气温度在230 ℃左右时，脱硝效率高达85%，低温脱硝催化剂使用24 000 h，脱硝效率仅下降5%。JIANG等[4]采用溶胶—凝胶法制备的MnO_x(0.4)/TiO_2催化剂，低温下有较高的NO脱除活性和更强的耐SO_2能力，在417 K下，NO的脱除率高达90%，在423 K下，体积分数为0.02%的SO_2中，NO脱除率仍维持在70%。THIRUPATHI等[5]采用湿法浸渍法制备了Mn-M/TiO_2（M=Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ce、和Zr）催化剂，在空速为50 000 h^{-1}，温度为160～240 ℃条件下，对Mn-M/TiO_2[n(M)/n(Mn)=0，0.2，0.4，0.6，0.8]催化剂进行活性研究，发现n(M)/n(Mn)=0.4的Mn-Ni/TiO_2催化剂脱硝效率高达100%，且具有较好的N_2选择性和较宽的反应温度窗口。Ce的添加能有效提高催化剂抗SO_2能力，避免催化剂被硫酸化，抑制在催化剂表面形成硫酸铵盐，在温度为150 ℃，体积分数为0.01%的SO_2条件下，6.5 h后NO的脱除效率依然能达到84%以上[6-7]。

工业烟气工况条件复杂，低温脱硝催化剂应用于工业实践会发生失活现象，脱硝效率降低，催化剂失活的原因主要有孔隙积灰堵塞、砷中毒、碱金属中毒等[8-9]。因此，研究低温脱硝催化剂再生技术，恢复脱硝活性，具有重要经济意义。现阶段，常用的催化剂再生技术有热再生、水洗再生、热还原再生、酸液再生等[10-11]。为了快速准确地诊断催化剂失活原因，文章以石灰回转窑烟气170 ℃低温SCR脱硝工程为例，抽取催化剂测试模块，进行了BET比表面积及铵根质量比测试、SEM-EDS测试及XRF测试，并根据测试结果分析得出催化剂失活原因，同时采用热处理的方式使催化剂恢复脱硝活性。以期为低温脱硝催化剂在今后工程实践中的设计和应用提供参考借鉴。

1 概 况

1.1 脱硝系统

广东某大型钢铁企业，石灰回转窑烟气量约为180 000 m³/h（标态，湿基），烟气温度为170 ℃，烟气含水约为10%（体积分数），NO_x质量浓度约为300 mg/m³（标态干基，8%基准氧，余同）。石灰回转窑采用焦炉煤气和转炉煤气为燃料，正常情况下，烟气中SO_2质量浓度为0～10 mg/m³。当焦炉煤气和转炉煤气脱硫异常时，石灰回转窑烟气SO_2质量浓度为50～200 mg/m³均有出现。为节约投资和运行成本，石灰回转窑烟气采用170 ℃低温SCR脱硝工艺，不设置烟气加热系统，满足NO_x质量浓度小于50 mg/Nm³超低排放要求。低温SCR脱硝工艺流程如图1所示。由图1可知，SCR反应器布置在布袋除尘器后端引风机出口，烟气粉尘质量浓度为10 mg/m³以下，正压、低尘设计。低温SCR脱硝装置主要包括烟道系统、SCR反应器系统及氨水喷射系统。烟道系统设置旁路烟道挡板门，原烟气挡板门、净烟气挡板门进行切换。SCR脱硝反应器规格为4.5 m×6.3 m×16 m，设置三层催化剂，每层12个模块，3行4列布置，共36个模块，每层催化剂均设测试模块，催化剂孔数35孔，空速约为3 200 h^{-1}。SCR反应器顶部设整流器，均布进入反应器内烟气流场。SCR反应器进、出口均设在线监测，实时在线监测NO_x质量浓度、O_2和H_2O体积分数、烟气温度、压力和流量，出口设氨气分析仪在线监测逃逸氨。氨水罐20%氨水经氨水输送泵送至喷枪，20%的氨水溶液喷入SCR反应器入口烟道，经高温烟气蒸发为气态NH_3后，为脱硝反应提供还原剂。

1.2 脱硝效率下降

系统自2021年6月投运至11月，脱硝效率稳定，进口NO_x质量浓度约300 mg/m³，出口NO_x

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

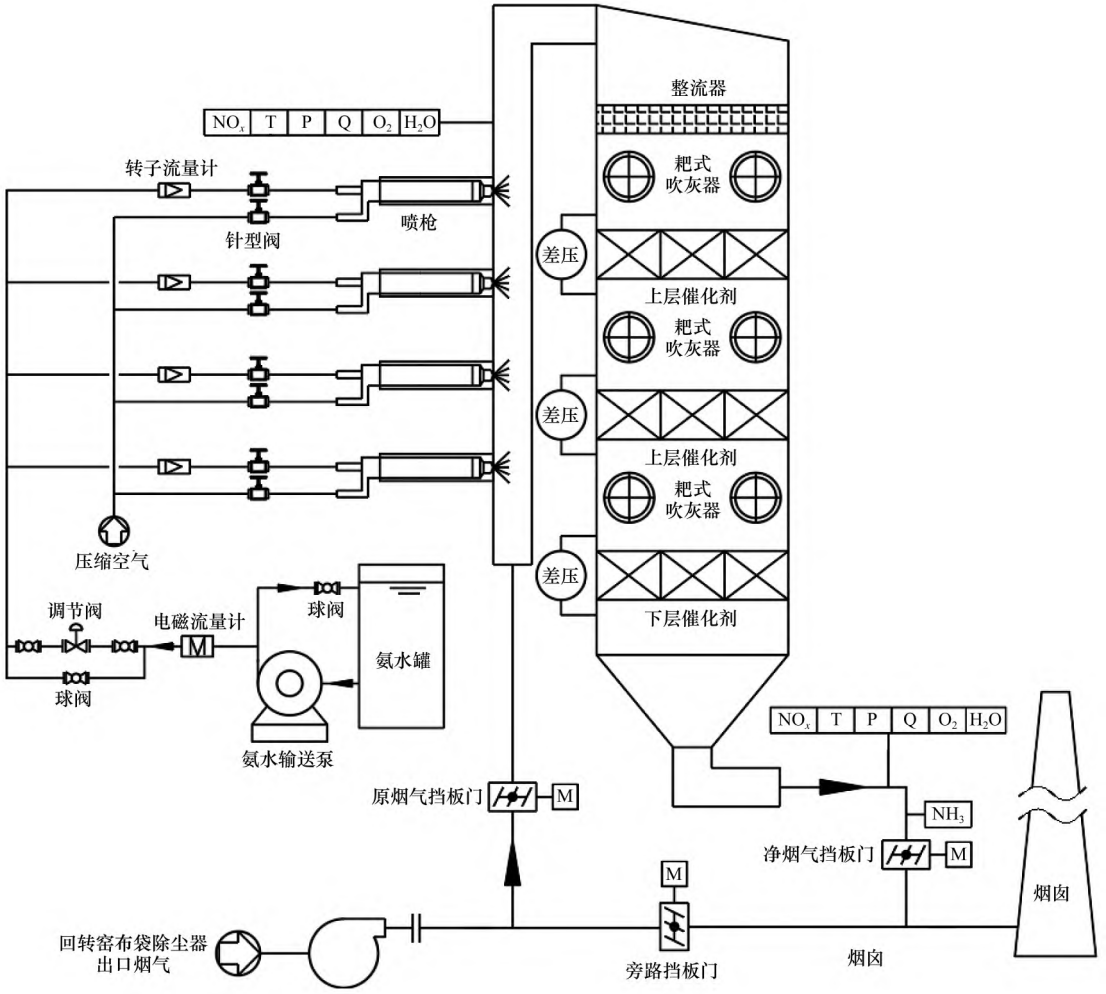


图 1　低温 SCR 脱硝工艺流程

Fig. 1　Process flow of low temperature SCR denitration

质量浓度可降低至 50 mg/m^3 以下，满足超低排放要求，设计脱硝效率大于 83.3%，出口逃逸氨质量浓度低于 1.0 mg/m^3，满足《火电厂烟气脱硝工程技术规范 选择性催化还原法》HJ562—2010 中规定最大允许值 2.5 mg/m^3 的排放标准。

2021 年 12 月，进口 NO_x 质量浓度约为300 mg/m^3，出口 NO_x 质量浓度仅能降低至 170 mg/m^3 左右，脱硝效率降低至 43.3% 左右，不能满足超低排放要求。即使增加氨水喷射量，脱硝效率增加亦不明显，而且还会引起出口逃逸氨质量浓度升高，超出排放标准，催化剂失活。催化剂是 SCR 脱硝反应的核心，其质量和性能直接影响脱硝效率。为了快速准确地诊断催化剂失活原因，系统停运检修期间，操作人员打开 SCR 脱硝反应器人孔门，进入反应器内部，抽取了一层和三层催化剂测试模块，送试验室检测。

2　催化剂测试

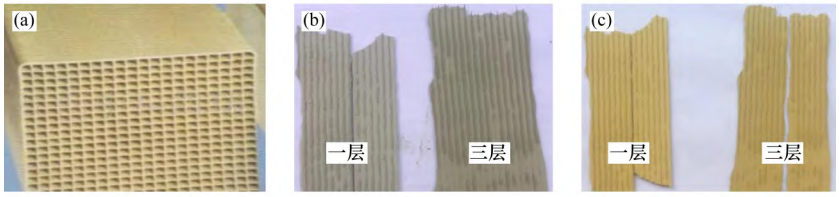
2.1　BET 比表面积及铵根质量比

SCR 脱硝反应是一个多相催化反应，发生在固体催化剂表面，催化剂比表面积大小直接影响到催化活性高低。催化剂热处理前及 380 ℃ 热处理 1.5 h 后，照片如图 2 所示。由图 2 可知：热处理前催化剂表面为灰色，纹路模糊［图 2(b)］；热处理后催化剂表面呈黄色，纹路清晰［图 2(c)］，与原催化剂外观一致［图 2(a)］。

比表面积是指单位质量催化剂所暴露的总表面积，采用低温氮吸附法检测催化剂 BET 比表面积[12-13]；采用离子选择电极法检测催化剂铵根质量比，检测结果如表 1 所示。由表 1 可知，热处理前，一层和三层催化剂 BET 比表面积分别为 44.4 m^2/g 和 52.8 m^2/g，远低于原催化剂 BET 比

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表面积59.2 m^2/g。脱硝过程中，一层催化剂BET比表面积下降明显，三层催化剂BET比表面积下降平缓。脱硝反应过程中，流经一层催化剂烟气中NO_x、还原剂气态NH_3和SO_2等气态物质分压较高，副反应相对剧烈，形成较多副产物，因此，一层大于三层催化剂表面附着物的生成量。热处理后，一层和三层催化剂BET比表面积分别上升至58.8 m^2/g和57.4 m^2/g，接近原催化剂BET比表面积，高温热处理有利于催化剂BET比表面积的提升。热处理前，一层和三层催化剂铵根质量比分别为10.8 mg/g和6.2 mg/g，催化剂附着物中含有铵盐类物质，热处理后，一层和三层催化剂铵根质量比低于检测下限，均未能检出，与原催化剂铵根质量比一致，高温热处理能够有效去除催化剂附着物中铵盐类物质，与相关文献报道结果相符[14]。



(a) 原催化剂；(b) 热处理前；(c) 热处理后

图2 热处理前后催化剂表面结构

Fig. 2 Surface strusture of catalyst before and after heat treatment

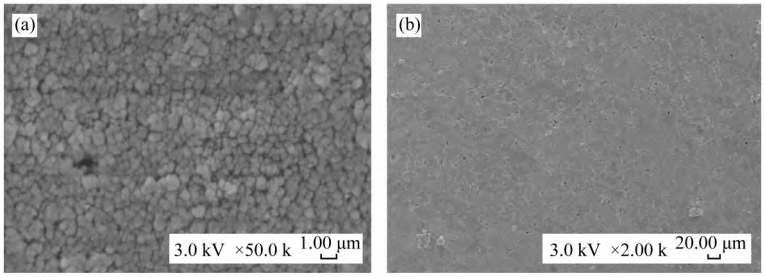
表1 催化剂BET比表面积及铵根质量比

Table 1 BET specific surface area and ammonium mass of catalyst

样品名称	BET比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)		铵根质量比/($mg \cdot g^{-1}$)	
	热处理前	380 ℃热处理1.5 h后	热处理前	热处理后
一层催化剂	44.4	58.8	10.8	—
三层催化剂	52.8	57.4	6.2	—
原催化剂	59.2	—	—	—

2.2 SEM测试

为了观察催化剂表面微形态结构和孔洞分布情况，对一层热处理后催化剂进行了50 000倍和2 000倍SEM(扫描电镜)表征分析，结果见图3。由图3可知，催化剂外观机械结构良好，孔洞分布均匀、密实，没有发生物理性损伤。



(a) 50 000倍；(b) 2 000倍

图3 一层催化剂SEM照片

Fig. 3 SEM photos of the first layer of catalyst

2.3 EDS及XRF测试

文章采用EDS(能谱仪)及XRF(X射线荧光光谱仪)测试了一层和三层催化剂测试模块，EDS图谱对应分析点50倍SEM照片与EDS及XRF测试图谱分别如图4和图5所示，原催化剂成分数据源于催化剂出厂检测报告。图5均出现了TiO_2、SiO_2、MoO_3、V_2O_5、SO_3、CaO 6种物质的衍射峰，成分如表2所示。由表2可知，与原催化剂相比，一层和三层催化剂SO_3质量分数均上升，催化剂脱硝过程中，硫元素成为了催化剂或其附着

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

物中的组成部分。一层催化剂 SO_3 质量分数大于三层催化剂 SO_3 质量分数，硫元素更容易侵入一层催化剂。脱硝过程中，催化剂受化学副反应影响以及烟气风压和颗粒物物理性磨损，会引起催化剂组分流失，与原催化剂相比，一层和三层催化剂中 TiO_2、SiO_2、MoO_3、V_2O_5、CaO 5 种物质质量分数均出现下降。

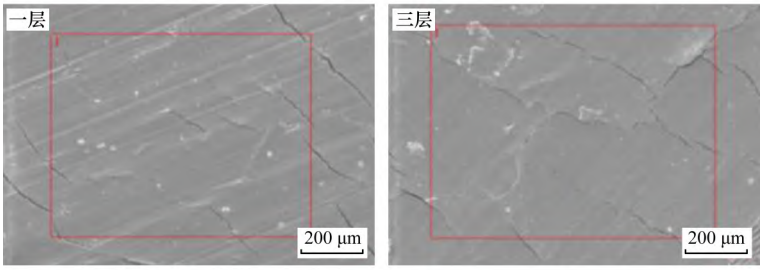


图 4　EDS 图谱对应分析点 SEM 照片

Fig. 4　SEM photos of EDS spectra corresponding to analysis

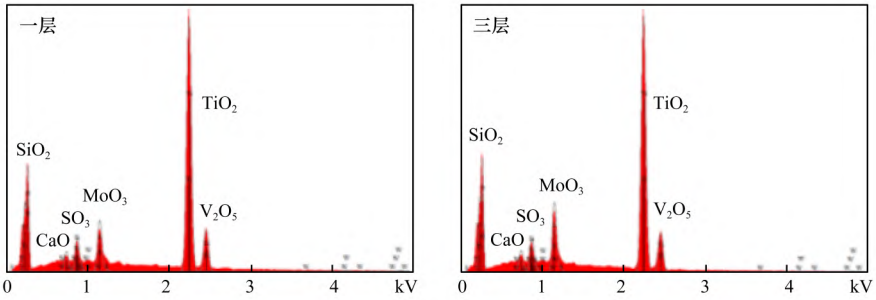


图 5　催化剂 EDS 及 XRF 测试图谱

Fig. 5　EDS and XRF test spestra of catalysts

表 2　催化剂主要成分(质量分数)

Table 2　Main composition of catalyst　　%

样品名称	TiO_2	SiO_2	MoO_3	V_2O_5	SO_3	CaO
原催化剂	83. 1	5. 19	4. 83	2. 65	1. 20	0. 97
一层催化剂	80. 4	4. 97	4. 93	2. 02	4. 83	0. 96
三层催化剂	83. 2	4. 74	4. 38	2. 46	2. 33	0. 91

3　解决措施

SEM 扫描照片观察，催化剂外观没有物理性损伤，催化剂 BET 比表面积下降表明附着物覆盖了晶体表面孔隙结构。催化剂铵根质量比升高，EDS 和 XRF 检测出催化剂 SO_3 质量分数升高，说明催化剂附着物主要成分为硫铵类物质。热处理后，催化剂 BET 比表面积升高，证明热处理可以有效去除催化剂表面附着物。

喷氨前端烟道内设置内置式燃烧器，以焦炉煤气和转炉煤气混合煤气为燃料，以空气为助燃风，燃烧后生成 950 ℃左右高温烟气，与 170 ℃左右的石灰回转窑烟气掺混，将烟气升温至 380 ℃，对催化剂进行连续 48 h 热处理。热处理结束，燃烧器停运，SCR 脱硝投运，各项指标恢复至正常运行状态，催化剂恢复脱硝活性，问题得到有效解决。

查询原催化剂、失活催化剂和热处理催化剂运行时段内，进出口在线监测 NO_x 质量浓度历史数据曲线，记录不同时间点进出口 NO_x 质量浓度，计算脱硝效率，数据见表 3。由表 3 可知，进口 NO_x 质量浓度为 294 ~ 298 mg/m^3，出口 NO_x 质量浓度降低至 30 ~ 35 mg/m^3，原催化剂脱硝效率为 88. 3% ~ 89. 8%。进口 NO_x 质量浓度为 291 ~ 298 mg/m^3，出口 NO_x 质量浓度降低至 170 ~ 176 mg/m^3，失活催化剂脱硝效率为 40. 9% ~ 41. 6%，下降明显。热

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

处理后，进口 NO_x 质量浓度为293～299 mg/m^3，出口 NO_x 质量浓度降低至37～40 mg/m^3，热处理催化剂脱硝效率为86.3%～87.5%，脱硝效率基本恢复至原催化剂的水平。

表3 原催化剂、失活催化剂及热处理催化剂脱硝效率

Table 3 Denitration efficiency of original catalyst, deactivated catalyst and heat treatment catalyst

名称	原催化剂			失活催化剂			热处理催化剂		
进口 NO_x 质量浓度/(mg·m^{-3})	298	297	294	296	298	291	295	299	293
出口 NO_x 质量浓度/(mg·m^{-3})	35	34	30	173	176	170	37	39	40
脱硝效率/%	88.3	88.6	89.8	41.6	40.9	41.6	87.5	87.0	86.3

4 结 论

烟气中的 SO_2 与脱硝还原剂 NH_3 发生化学反应，生成硫酸铵盐类物质，容易积累黏附在催化剂表面，堵塞催化剂微孔通道，降低催化剂比表面积及反应活性位点数量，引起脱硝效率下降，催化剂失活。针对这一问题，结合 SEM、BET 比表面积、铵根质量比、SEM-EDS、XRF 检测，可以分析判断催化剂失活原因。对催化剂及时进行高温热处理，可较好解决这一问题。低温脱硝催化剂，应用于石灰窑烟气 NO_x 的脱除，节能优势明显，具有可行性。低温抗 SO_2 催化剂的进一步研究开发，将成为未来研究的方向。

参考文献:

[1] 梁磊. 220 t/h 煤粉锅炉高浓度 NO_x 烟气 SCR 脱硝工程设计及应用[J]. 东北电力技术,2020,41(6):18-21.
LIANG L. Design and application of SCR denitrification engineering in high concentration NO_x flue gas of 220 t/h pulverized coal boiler [J]. Northeast Electric Power Technology,2020,41(6):18-21.

[2] 梁磊. 2×75 t/h 煤粉锅炉烟气 SNCR+SCR 混合脱硝工艺设计及应用[J]. 东北电力技术,2016,37(1):30-33.
LIANG L. Design and application of 2×75 t/h pulverized coal boiler flue gas SNCR+SCR mixed denitration technology [J]. Northeast Electric Power Technology,2016,37(1):30-33.

[3] 梁磊. 135 万吨焦炉烟气低温 SCR 脱硝系统构建及催化剂性能研究[J]. 宁夏大学学报,2021,42(1):58-63.
LIANG L. Construction of low-temperature SCR denitration system for 1.35 million-ton coke oven flue gas and catalyst performance research [J]. Journal of Ningxia University(Natural Science Edition),2021,42(1):58-63.

[4] JIANG B Q, LIU Y, WU Z B. Low-temperature selective catalytic reduction of NO on MnO_x/TiO_2 prepared by different methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,162:1249-1254.

[5] WU Z B, JIANG B Q, LIU Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008,79:347-355.

[6] WU Z B, JIN R B, WANG H Q, et al. Effect of ceria doping on SO_2 resistance of Mn/TiO_2 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature [J]. Catalysis Communications, 2009,10:935-939.

[7] TANG X L, HAO J M, YI H H, et al. Low-temperature SCR of NO with NH_3 over AC/C supported manganese-based monolithic catalysts [J]. Catalysis Today, 2007, 126:406-411.

[8] LI F, XIE J, FANG D, et al. Mechanistic study of Ce-modified MnO_x/TiO_2 catalysts with high NH_3-SCR performance and SO_2 resistance at low temperatures [J]. Research on Chemical Intermediates, 2017, 43(10): 5413-5432.

[9] SHENG Z Y, HU Y F, XUE J M, et al. SO_2 poisoning and regeneration of $Mn-Ce/TiO_2$ catalyst for low temperature NO_x reduction with NH_3 [J]. Journal of Rare Earths, 2012,30(7):676-682.

[10] WU X D, LEE H, LIU S, et al. Sulfur poisoning and regeneration of $MnO_x-CeO_2-Al_2O_3$ catalyst for soot oxidation [J]. Journal of Rare Earths, 2012,30(7):659-664.

[11] YANG B, SHEN Y, SHEN S, et al. Regeneration of the

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

deactivated TiO_2–ZrO_2–CeO_2/ATS catalyst for NH_3–SCR of NO_x in glass furnace [J]. Journal of Rare Earths, 2013, 31(2): 130 – 136.

[12] LIU C, CHEN L, CHANG H, et al. Characterization of CeO_2–WO_3 catalysts prepared by different methods for selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 [J]. Catalysis Communications, 2013, 40: 145 – 148.

[13] YU W C, WU X D, SI Z C, et al. Influences of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V_2O_5–WO_3/TiO_2 catalyst [J]. Applied Surface Science, 2013, 283: 209 – 214.

[14] 梁磊. 烧结烟气低温 SCR 脱硝催化剂的制备及性能研究 [J]. 烧结球团, 2021, 46(3): 86 – 92.
LIANG L. Preparation and experimental research on low temperature SCR denitration catalyst for sintering flue gas [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(3): 86 – 92.

(上接第 78 页)

[5] 朱德庆, 沈文俊, 潘建, 等. 碱度和内配燃料对赤铁矿球团强度的影响 [J]. 金属矿山, 2011, 36(6): 104 – 108.
ZHU D Q, SHEN W J, PAN J. Research on influence of the alkalinity and the fuel flux to the intensity of hematite pellets [J]. Metal Mine, 2011, 36(6): 104 – 108.

[6] 杨永斌, 张健, 钟强, 等. 预处理强化赤铁矿熔剂性球团制备性能的研究 [J]. 矿冶工程, 2019, 23(4): 83 – 88.
YANG Y B, ZHANG J, ZHONG Q, et al. Effect of pretreatment on the ballability of hematite in preparation of a fluxed pellet [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019, 23(4): 83 – 88.

[7] 熊红云. 高压辊磨强化赤铁精矿制备氧化球团的研究 [J]. 烧结球团, 2011, 36(4): 23 – 27.
XIONG H Y. Study on strengthening production of hematite oxidized pellet by high pressure roller grinding [J]. Sintering and Pelletizing, 2011, 36(4): 23 – 27.

[8] 易陆杰, 李议华, 李建, 等. 钙镁熔剂对高赤铁矿配比球团的影响 [J]. 烧结球团, 2021, 46(2): 58 – 62.
YI L J, LI Y H, LI J, et al. Influence of calcium magnesium flux on high hematite ratio pellets [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(2): 58 – 62.

[9] 黄柱成, 张元波, 陈耀铭, 等. 以赤铁矿为主配加磁铁矿制备的氧化球团矿显微结构 [J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2003(6): 606 – 610.
HUANG Z C, ZHANG Y B, CHEN Y M, et al. Microstructure of oxidized pellet mainly made from hematite with magnetite [J]. Journal of Central South University, 2003(6): 606 – 610.

[10] 彭道胜, 潘建, 李军, 等. 细磨卡粉制备熔剂性球团的试验研究 [J]. 烧结球团, 2021, 46(4): 50 – 57.
PENG D S, PAN J, LI J, et al. Experimental research on preparation of fluxed pellets from fine grinding Carajas powder [J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(4): 50 – 57.

[11] PENG L, BING G L, ZHANG L B, et al. Particle motion simulation and pulverized coal injection combustion simulation of titanomagnetite pellets in rotary kiln for reduction process with coal [J]. Journal of Iron and Steel Research: International, 2022, 23(6): 891 – 906.

[12] 李杰, 韩闯闯, 杨爱民, 等. SiO_2 对镁质酸性球团性能的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2017, 29(11): 872 – 877.
LI J, HAN C C, YANG A M, et al. Effect of SiO_2 on quality of magnesian acid pellets [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2017, 29(11): 872 – 877.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net