

从石油重整废催化剂中回收铂铑的研究进展

沈亚峰, 彭辉强, 赵家春, 杨海琼, 王亚雄, 吴跃东, 李继刚, 李 强, 董海刚*
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 石油重整废催化剂中铂、铑的价值高, 且资源稀缺, 其回收具有重要意义。石油重整废铂铑催化剂的回收工艺主要包括火法、湿法及火湿法联合工艺。湿法工艺具有技术简单、流程简短等特点, 是目前回收的主要方法, 但环保问题突出; 火法工艺处理石油重整铂铑废催化剂尚不具备经济性; 火湿法联合工艺处于实验室研究阶段。因此, 通过优化工艺组合, 开发高效清洁综合回收新工艺, 是提高资源综合利用的重要手段。

关键词: 有色金属冶金; 石油重整废催化剂; 铂; 铑; 回收

中图分类号: TF833, TF841.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2016)04-0078-05

Progress in Recovery of Pt and Re from Spent Petroleum Reforming Catalyst

SHEN Yafeng, PENG Huiqiang, ZHAO Jiachun, YANG Haiqiong,
WANG Yaxiong, WU Yuedong, LI Jigang, LI Qiang, DONG Haigang*
(Kunming Institute of Precious Metals, State key Laboratory of Advanced Technology of Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: As the value of Pt and Re in a spent petroleum reforming catalyst is great and their resources are scarce, the recovery of Pt and Re is of great significance. Recovery processes of the spent petroleum reforming Pt-Re catalyst include hydrometallurgical, pyrometallurgical and hydro-pyrometallurgical combined process. Hydrometallurgical process is the main recovery process due to its advantages of simple technology and short flow, however, the environmental protection issue is prominent. Pyrometallurgical process is not economical for treating petroleum reforming spent Pt-Re catalyst. Hydro-pyrometallurgical combined process is just in experimental stage. Therefore, developing a new, efficient and clean recovery process via the optimization of processes combination is an important way to improve resource comprehensive utilization.

Key words: non-ferrous metallurgy; spent petroleum reforming catalyst; Pt; Re; recovery

铂族金属具有良好的催化作用, 广泛用于加氢、脱氢、重整、异构、裂解反应的催化剂中^[1-3]。在石油冶炼的过程中, 重整催化剂起着重要的作用^[4-7]。与单金属铂催化剂相比, 铂铑双金属催化剂具有良好的催化活性, 拥有更高的稳定性以及能够提高芳烃产出率, 且铂铑催化剂即使有 20% 的炭附着在其表面的情况下依然保持选择性, 可以保持 3~4 年的

寿命, 而单金属铂催化剂的使用寿命一般低于 2 年。因此, 铂铑双金属重整催化剂在石油冶炼过程中应用更加广泛, 从而使铂和铑需求量不断提高^[8]。在石油重整催化剂使用过程中, 会因过热导致活性组分晶粒的长大甚至发生烧结而使催化活性下降, 或因催化剂中毒而部分或全部丧失活性, 也会因污染物积聚在催化剂活性表面或堵塞催化剂孔道而降低

收稿日期: 2015-12-15

基金项目: 云南省院校合作项目(2013IB020)、国家自然科学基金(51504106)。

第一作者: 沈亚峰, 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 贵金属催化。E-mail: shenyf@ipm.com.cn

*通讯作者: 董海刚, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 稀贵金属冶金。E-mail: donghaigang0404@126.com

活性, 最终不得不更新催化剂^[9]。目前石油重整过程使用的催化剂, 大都是以氧化铝为载体的铂铈双金属催化剂, 失效后产生的大量废催化剂中铂、铈的经济价值高; 同时铂和铈在地壳中的含量极低, 分别为 5.0×10^{-9} 和 1.0×10^{-9} ^[10-13], 且我国铂、铈资源匮乏。因此, 从石油重整铂铈废催化剂中回收铂、铈, 实现铂、铈的循环利用具有重要的意义。

根据石油重整铂铈催化剂的特性, 从石油重整铂铈废催化剂中回收铂铈主要分为火法工艺、湿法工艺以及火湿法联合工艺^[14-16]。

1 火法工艺

火法工艺主要包括氯化挥发法及熔炼金属捕集法^[17-18]。

氯化挥发法是用氯气及含氯气体通过高温处理废催化剂, 使铂选择性生成可挥发的氯化物, 然后用水、碱液、氯化物配合剂或吸附剂吸收、吸附进入气相的铂化合物, 再进一步处理回收。氯化处理温度在 900°C 以上时, 铂提取率超过 95%。采用羰基氯化物挥发, 铂与 Cl_2 和 CO 或 COCl_2 反应生成挥发性的羰基氯化物 $\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2$, 可使氯化温度降低到 500°C 以下。黄昌海^[19]指出将磨细的催化剂与炭粉混合、制成团, 然后在 800°C 温度下煅烧除去挥发性组分, 再用氯气和光气或四氯化碳混合气体处理, 氯气通过废催化剂料层, 挥发性物料从炉顶逸出, 废催化剂中 99% 的铂转化到升华物中, 通过酸性水溶液吸收, 实现铂的回收。氯化挥发法的优点是工艺简单, 铂回收率高; 其缺点是对设备要求较高, 成本高, 且难以克服氯气及 CO 的毒性。

熔炼金属捕集法是将废催化剂与熔剂、捕集剂等混合, 通过高温熔炼使铂与捕集金属形成合金, 而与载体分离, 实现铂的富集回收。对氧化铝载体的铂铈重整催化剂而言, 载体的熔点高, 需要加入大量的熔剂, 且熔炼温度高, 对设备要求高, 尚不具备经济效益, 且所述的方法中均未提及有关铈的回收。

对于火法工艺而言, 若能使石油重整催化剂与其它载体催化剂或有色金属冶炼相结合, 实现综合回收可能具有一定的经济性。

2 湿法工艺

根据石油重整催化剂的特性, 湿法工艺主要包括载体溶解法、金属活性组分溶解法及全溶法。

2.1 载体溶解法

石油重整催化剂的载体一般为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 载体溶解法正是利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 易溶于酸或碱的特性, 通过溶解, 使铂不溶而富集在渣中, 然后通过溶解、精炼回收铂; 铈的回收视溶剂体系及溶解条件而确定回收工艺。载体溶解法可分为碱法及酸法。

2.1.1 碱法

碱法包括加压碱溶法及碱焙烧-浸出法。加压碱溶法是在一定的温度及压力下, 采用氢氧化钠溶液使载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 溶解, 使铂铈富集在不溶渣中, 再通过后续处理实现铂铈的回收。碱焙烧-浸出法是通过添加碱进行熔融焙烧, 使载体 Al_2O_3 转变为可溶于水的 NaAlO_2 , 铂不溶解而实现富集, 再从不含渣中回收铂。王明等^[20]利用碱焙烧-浸出法从废催化剂中回收铂, 将废催化剂于 600°C 焙烧 1 h 脱炭率达到后, 烧渣按配料分子比 1.2 配入氢氧化钠, 在 800°C 烧结 2 h, 熟料于 95°C 热水中浸出 10 min, 浸出渣中铂富集了 17.87 倍, 富集在渣中的铂再通过后续处理进行回收。Borbat 等^[21]研究了从铂铈废催化剂中回收铂铈的方法, 将废催化剂经破碎处理后与碱及活性炭按 1:1.4:0.5 的比例混合, 逐渐加热到 950°C , 使废催化剂中的铈、铂以金属态形式存在, 氧化铝转变成可水溶性物质; 焙烧产物采用 0.5 mol/L 的硫酸溶解, 铝进入溶液, 铂和铈富集在渣中; 然后用盐酸加双氧水溶解渣中的铂和铈, 浸出液中的铂和铈通过电解的方法回收, 铂的回收率 99.7%, 铈的回收率 99.1%。李勇等人^[22]提出了一种含铂-铈重整废催化剂的综合回收方法, 将废催化剂经研磨后, 采用加压碳酸钠浸出铈, 常压酸溶富集铂, 同时对氧化铝进行综合回收, 铂的回收率大于 99%, 铈的回收率大于 92%。中国专利^[23]提出了一种从石油重整废催化剂中综合回收铂、铈、铝的方法, 将焙烧后的废催化剂磨细, 加双氧水及氨水的混合液使铈浸出, 铂及载体不溶而富集在渣中, 浸出液加钾盐形成高铈酸钾沉淀以回收铈, 不溶渣加酸浸出氧化铝, 浓缩结晶获得工业净水剂, 铂进一步富集, 富集渣中的铂后续通过精炼回收, 铂回收率 99%, 铈回收率大于 93%。碱法的优点是铂在渣中的富集率较高, 同时含有大量 NaAlO_2 浸出液可用于生产催化剂载体, 缺点是固液分离困难, 且加压碱溶、碱焙烧过程操作复杂, 对设备要求高。

2.1.2 酸法

酸法是利用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的可溶性, 用无机酸溶解载体 Al_2O_3 或活性组分铈, 而铂留于不溶渣中, 采

用树脂吸附法从溶解液中吸附回收铼,用王水或盐酸加氧化剂(NaClO_3 、 NaClO 、 Cl_2 等)从不溶渣中回收铂。昆明贵金属研究所和抚顺石油三厂^[24]研究的用硫酸加硫化铵溶解载体法综合回收铂、铼的工艺,将废催化剂经预处理后,加入硫酸及硫化铵溶解载体 Al_2O_3 ,铂、铼富集于渣中。对于不溶渣有两个处理方案,一是通空气在 600°C 煅烧,再加压氨浸铼,采用阳离子树脂吸附法从氨浸液中吸附回收铼,氨浸渣用王水溶解,氯化铵沉淀铂,铂的回收率大于 95%,铼回收率大于 95%。另一种方案是浸出渣在 300°C 煅烧后,用王水二次溶解,铂和铼进入溶液,浸出液经浓缩赶硝,用离子交换法交换除杂,获得纯氯铂酸和高铼酸混合液,调整成分后可以制备新的催化剂,铂的回收率 95%,铼的回收率 95%。谭明亮等^[25]研究了采用硫酸选择性浸出法从铂铼废催化剂中回收铂和铼,将废催化剂预处理后,采用硫酸溶解载体 Al_2O_3 及活性组分铼,浸出过程中加 FeSO_4 抑制铂的溶解,浸出液中的铼用离子交换树脂吸附,用以制备 NH_4ReO_4 或 HReO_4 ,从而使铂和铼分离,浸出渣中的铂再通过精炼回收。Kim 等人^[26]研究了用硫酸溶解载体法综合回收铂的工艺,获得的最佳溶解条件为:硫酸浓度 6.0 mol/L ,溶解温度 100°C ,溶解时间 $2\sim 4\text{ h}$,不溶渣中的铂后续通过精炼,铂的回收率为 99%。酸法的优点是金属综合回收效率高,处理费用低,副产品可出售;缺点是操作过程复杂,且固液分离困难,载体被破坏不能回用。

2.2 活性组分溶解法

金属活性组分溶解法是选择合适的溶剂使废催化剂中的活性组分金属溶解而载体不溶,再从浸出液中提取铂和铼。佐佐木康胜等^[27]提出了一种从铂铼重整废催化剂中回收铂和铼的方法,利用碱性溶液使废催化剂中的铂、铼浸出,浸出液中的铂进行还原,过滤后用,阴离子离子交换树脂吸附浸出液中的铼,盐酸溶液解吸树脂上的铼,解吸液中的铼可通过硫化剂处理生成硫化铼回收;碱浸渣再通过铅捕集熔炼,进一步回收铂,最终铼的回收率达 90% 以上,铂回收率 99%。文献[8]提出用低浓度的混合酸从废催化剂中选择性的浸出铂和铼,将废催化剂经焙烧后,采用浓度为 $0.1\sim 1\text{ mol/L}$ 盐酸和硝酸的混合酸在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 下反应 $1\sim 3\text{ h}$,升高温度至 $150\sim 300^\circ\text{C}$,废催化剂在混合酸的蒸汽中反应 $1\sim 3\text{ h}$,然后用 $0.025\sim 1.0\text{ mol/L}$ 浓度的盐酸在 $30\sim 90^\circ\text{C}$ 下处理 $0.5\sim 3.0\text{ h}$,这一方法处理后,铂和铼的回收率达

到 99.0%~99.8%。浸出液中的铂和铼可以通过离子交换树脂吸附,也可用氢气或硫化氢沉淀。活性组分溶解法的优点是没有破坏载体氧化铝,使其可以重复使用;缺点是部分被包裹铂难以溶解,铂的回收率偏低。

2.3 全溶法

全溶法实质上是选择性浸出石油废催化剂的铂、铼和溶解载体的综合。张方宇等^[28]对焙烧处理后的废催化剂,采用全溶解的方法使铂、铼及载体 Al_2O_3 全部溶解。具体过程是配制一定体积比的硫酸、盐酸、水的混合溶液,在溶解温度高于 100°C 条件下加氧化剂浸出废催化剂,选择合适的阴离子交换树脂吸附浸出液中的 PtCl_6^{2-} 和 ReO_4^- ,使铂、铼得到有效富集,用 NaOH 溶液作解吸剂解吸负载树脂,解吸液经浓缩加 NH_4Cl 沉铂,沉铂后的溶液加钾盐分铼,最终实现铂、铼的回收,铂的回收率大于 99%,铼的回收率大于 98%。全溶法的优点是铂、铼的回收率高,操作简单,工艺流程短;缺点是耗酸量大,处理成本高。此方法在我国已经实现工业化应用,是目前国内外从石油重整废催化剂中回收铂铼的重要工艺之一。

3 火湿法联合工艺

近年来出现了一些将湿法和火法工艺结合来回收石化催化剂的方法,使得铂的回收率有了很大的提高。文献[29]提出将含铂和铼的废催化剂在 $1100\sim 1150^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h ,载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在高温条件下转变为稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,焙烧后的废催化剂在 H_2SO_4 溶液中氧化剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 NaCl 存在的条件下溶解,铂的回收率为 97.7%,铼的回收率为 95.5%,载体几乎不溶解。董海刚等^[30]采用铵盐焙烧-酸浸法从石油重整废催化剂中回收铂,将废催化剂磨细后与硫酸以一定比例混合焙烧,焙烧产物用硫酸溶解,铂富集在渣中,富集渣经精炼回收铂。获得的适宜焙烧的工艺条件为:硫酸铵:废催化剂=7.5:1,焙烧温度 350°C ,焙烧时间 5 h ;稀酸浸出条件:液固比 12.5,浸出温度 80°C ,硫酸的浓度 0.5 mol/L ,浸出时间 3 h ,铂的富集倍数达 274 倍以上。杨志平等^[31]利用中温焙烧-碱浸出的工艺从石油重整废催化剂中回收铂、铼,将废催化剂在中温条件下焙烧一段时间,焙烧后的废催化剂用碳酸钠浸出铼,铂富集在渣中,浸出液调节一定的 pH 值,加铁粉置换后的渣与石灰混合经氧化焙烧,使铼转化为 $\text{Ca}(\text{ReO}_4)_2$,再将

焙烧物进行两段浸出,浸出液合并,加KCl结晶析出 KReO_4 ,渣中的铂通过后续回收,铂的总回收率高于98%,铑的总回收率高于90%。

4 结语

从石油重整废铂铑催化剂中回收铂、铑,具有良好的社会效益和经济效益。目前,石油重整废铂铑催化剂的回收工艺主要是火法工艺、湿法工艺及火湿法联合工艺,有的工艺还处于实验室研究阶段,部分工艺已经实现了工业化应用,但大都没有实现铂、铑、铝的综合回收。通过分析现有的回收工艺,湿法工艺的优点是技术简单,流程简短,成本低廉,是目前从石油重整铂铑废催化剂回收的主要工艺,其缺点产生的大量废液需要进行后续处理,存在着一定的环保问题。火法工艺过程复杂,成本高,单一处理石油重整铂铑废催化剂尚不具备经济性。火湿法联合工艺还处于实验室研究阶段,工业应用还有一定的难度。笔者认为,在现有回收工艺的基础上,通过工艺优化组合,开发石油重整铂铑废催化剂高效清洁回收新工艺,实现废催化剂铂、铑、铝的综合利用具有显著的社会效益和经济效益。

参考文献:

- [1] 王永录,刘正华.金、银及铂族金属再生回收[M].长沙:中南大学出版社,2005.
- [2] 黄继承.从废载体催化剂中回收提炼高纯铂[J].再生资源研究,2000(3):24-25.
HUANG J C. Recovery of high-purity platinum from spent catalysts[J]. Recycling research, 2000(3): 24-25.
- [3] 张方宇.铂族金属催化剂及回收工艺[J].中国物资再生,1996(8):15-18.
ZHANG F Y. Recycling of platinum group metals from spent catalysts[J]. China resources comprehensive utilization, 1996(8): 15-18.
- [4] 贺小塘.从石油化工废催化剂中回收铂族金属的研究进展[J].贵金属,2013,34(S1):35-41.
HE X T. Research progress of PGMs recovery from waste petrochemical catalyst[J]. Precious metals, 2013, 34(S1): 35-41.
- [5] 张广林,孙殿.炼油催化剂[M].2版.北京:中国石化出版社,2012.
- [6] 侯美生.中国炼油技术[M].3版.北京:中国石化出版社,2011.
- [7] 室井高城.工业贵金属催化剂[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [8] KASIKOV L G, PETROVA A M. Processing of deactivated platinum-rhenium catalysts[J]. Theoretical foundations of chemical engineering, 2009, 43(4): 544-552.
- [9] 周国平,王锐利,吴任超,等.工业废催化剂回收贵金属工艺及前处理技术研究[J].中国资源综合利用,2011,29(9):58-60.
ZHOU G P, WANG R L, WU R C, et al. The research on technology of recovering noble metal from industrial spent catalysts and preliminary treatment[J]. China resources comprehensive utilization, 2011, 29(9): 58-60.
- [10] 赵桂良,高超,史建公,等.含铂废催化剂综合利用技术进展[J].中外能源,2010,15(3):65-71.
ZHAO G L, GAO C, SHI J G, et al. Advances in technology for re-utilizing spent platinum catalysts[J]. Sino-global energy, 2010, 15(3): 65-71.
- [11] 李红梅,贺小塘,赵雨,等.铑的资源、应用和提取[J].贵金属,2014,35(2):77-81.
LI H M, HE X T, ZHAO Y, et al. Resources, application and extraction status of rhenium[J]. Precious metals, 2014, 35(2): 77-81.
- [12] 董海刚,刘杨,范兴祥,等.铑的回收技术研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2013(6):30-33.
DONG H G, LIU Y, FAN X X, et al. Research progress on recovery technology of rhenium[J]. Nonferrous metals (smelting part), 2013(6): 30-33.
- [13] 郭建辉,张文宏.铑的资源 and 提取技术研究进展[J].中国资源综合利用,2014,33(2):41-44.
WU J H, ZHANG W H. Research progress on resources and extraction technology of rhenium[J]. China resources comprehensive utilization, 2014, 33(2): 41-44.
- [14] 杜欣,张晓文,周耀辉,等.从废催化剂中回收铂族金属的湿法工艺研究[J].中国矿业,2009,18(4):82-85.
DU X, ZHANG X W, ZHOU Y H, et al. Hydrometallurgical processes of platinum group metals recovery from exhaust catalysts[J]. China mining magazine, 2009, 18(4): 82-85.
- [15] 傅建国.从石油重整废催化剂中回收铂[J].中国有色冶金,2006(2):43-45.
FU J G. Recovering platinum in spent catalyst from petrol reforming [J]. China nonferrous metallurgy, 2006 (2): 43-45.
- [16] 王明.从废催化剂中综合回收铂、铝的工艺研究[D].长沙:中南大学,2012:8-13.

- WANG M. Study on the recovery of platinum and aluminum from spent catalysts[D]. Changsha: Central South University, 2012: 8-13.
- [17] 王武州. 从废铂/氧化铝催化剂中回收铂技术[J]. 金山油化纤, 1995(1): 30-33.
- WANG W Z. Recovery of platinum from spent Pt/Al₂O₃ catalysts[J]. Petrochemical technology in Jinshan, 1995(1): 30-33.
- [18] 黄焜, 陈景. 从失效汽车尾气净化催化转化器中回收铂族金属的研究进展[J]. 有色金属, 2004, 56(1): 70-77.
- HUANG K, CHEN J. Progress in PGM recovery from spent automobile catalytic converters[J]. Nonferrous metals, 2004, 56(1): 70-77.
- [19] 黄昌海. 从废料和废渣中提取贵金属[J]. 矿产综合利用, 1990(6): 56-60.
- HUNG C H. Recovery of noble metal from waste residue[J]. Multipurpose utilization of mineral resources, 1990(6): 56-60.
- [20] 王明, 戴曦. 烧结-溶出法从废催化剂中回收铂[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 6-10.
- WANG M, DAI X. Recovery of platinum from spent catalysts by sintering-leaching[J]. Precious metals, 2011, 32(4): 6-10.
- [21] BORBAT V F, KORNEEVA I N, ADEEVA, L N, et al. Simultaneous extraction of platinum and rhenium from dead platinum-rhenium catalysts[J]. Izv vyssh uchebn zaved khim khim tekhnol, 1998, 42(2): 46-49.
- [22] 李勇, 王欢, 贺小塘, 等. 一种含铂-铼重整废催化剂的综合回收方法: CN103388077A[P]. 2013-07-23.
- [23] 董海刚, 赵家春, 陈家林, 等. 一种废 Pt-Re/Al₂O₃ 石油重整催化剂综合回收的方法: CN104152699A[P]. 2014-11-19.
- [24] 王永录. 贵金属研究所冶金研究五十年[J]. 贵金属, 2012, 33(3): 48-64.
- WANG Y L. Metallurgical research of Kunming institute of precious metals in 50 years[J]. Precious metals, 2012, 33(3): 48-64.
- [25] 谭明亮, 王欢, 贺小塘, 等. 选择性溶解 Pt-Re 重整废催化剂工艺研究[J]. 贵金属, 2014, 35(4): 41-44.
- TAN M L, WANG H, HE X T, et al. Selective dissolving technology of spent Pt-Re reforming catalyst[J]. Precious metals, 2014, 35(4): 41-44.
- [26] KIM M S, KIM E Y, JEONG J, et al. Recovery of platinum and palladium from the spent petroleum catalysts by substrate dissolution in sulfuric acid[J]. Materials transactions, 2010, 51(10): 1927-1933.
- [27] 佐佐木康胜, 副浩二, 齐藤淳. 从废催化剂回收铂和铼的方法: CN200510078570[P]. 2007-11-14.
- [28] 张方宇, 王海翔, 李耀星, 等. 从重整废催化剂中回收铂、铼[J]. 中国物资再生, 1999, 2(2): 1-3.
- ZHANG F Y, WANG H X, LI Y X, et al. Recovery of platinum and rhenium from reforming waste catalyst[J]. China materials recycling, 1999(2): 1-3.
- [29] KPUMANEVA E S, RTVEDADZE V V, IGUMNOV S M. Platinum and rhenium extraction without base material dilution[J]. Khim tekhnol, 2001 (12): 12-17.
- [30] 董海刚, 赵家春, 杨海琼, 等. 铵盐焙烧-酸浸法从石油重整废催化剂中富集回收铂的研究[J]. 贵金属, 2014, 35(S1): 23-30.
- DONG H G, ZHAO J H, YANG H Q, et al. Enrichment and recovery of Pt from spent petroleum reforming catalyst by ammonium salt roasting-acid leaching process[J]. Precious metals, 2014, 35(S1): 23-30.
- [31] 杨志平, 李庸华, 唐宝彬. 从废催化剂中回收铂铼的工艺研究[J]. 湿法冶金, 1996, 16(2): 9-13.
- YANG Z P, LI Y H, TANG B B. Research on recovery of platinum and rhenium from spent catalysts[J]. Hydrometallurgy of China, 1996, 16(2): 9-13.