第 30 卷第 9 期 Volume 30 Number 9 2020 年 9 月 September 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-37615

铜冶炼烟气中 SO₃生成及 烟灰催化氧化 SO₂



张 勤^{1,2}, 吴雅楠¹, 陈佳程¹, 苏迎彬¹, 刘海鹏¹, 杨洪英^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 沈阳 110819;2. 东北大学 多金属矿生态冶金重点实验室, 沈阳 110819)

摘 要:通过 FactSage 7.2 软件对铜冶炼烟道的气相体系进行热力学平衡研究,考察了温度、气相主要组分等因素对平衡烟气中 SO₃含量的影响。此外,在固相催化实验平台,针对铜冶炼烟灰对 SO₂催化氧化的影响进行了实验研究。结果表明:温度和烟气中 O₂初始含量对 SO₃的平衡浓度影响较大,烟气中 SO₂初始含量对 SO₃平衡浓度影响相对较小;铜冶炼烟道飞灰促进了烟气中 SO₂向 SO₃的转化。

关键词:铜冶金;热力学;三氧化硫;飞灰;催化氧化

文章编号: 1004-0609(2020)-09-2144-07 中图分类号: X511 文献标志码: A

以硫化矿为原料进行的铜火法冶炼过程会产生大 量硫氧化物气体 SO_x , 硫氧化物以 SO_2 为主, 同时, 含有少量的 SO3^[1-4]。冶炼烟道内部环境复杂,在烟气 气相组分和冶炼烟灰固相催化的复合作用下[5-6],发生 一系列的物理化学反应,使得烟气中部分 SO₂ 又会转 化为 SO₃。SO₃ 会与烟道中的水蒸气结合生成硫酸蒸 汽,含有硫酸蒸汽的烟气经过余热锅炉时,温度降低 至酸露点以下硫酸蒸汽就会冷凝,对余热锅炉以及收 尘设备造成严重腐蚀^[7-8]。SO3在烟气中的体积分数是 影响酸露点的主要因素^[9-10],酸露点会随着 SO₃体积 分数的增加而增高。酸露点升高将迫使余热锅炉出口 处温度提高,严重影响换热效率。此外,SO,的存在 将会降低收尘设备的工作效率以及增加烟气净化时的 污酸量^[11-12]。因此,控制烟气中 SO₃的浓度成为铜冶 炼行业发展一个亟待解决的问题。目前,控制烟气中 SO3 浓度方面的研究大部分集中在燃煤电厂,主要采 用在工艺过程中加入钙、镁碱性化合物的方法将 SO₃ 脱除或吸附[13-18],取得了良好的效果。

有色冶炼烟气的特点之一是高 SO₂浓度^[19-20],且 SO₂ 需要经过收尘和净化等工序后进行制酸。现阶段 控制烟气中 SO₃ 浓度所采用的方法不能实现在保留 SO₂ 的同时去除烟气内的 SO₃,并且还存在着不同程 度的能耗高、投入成本大、产生二次污染、脱硫产物 难以处理和应用等问题。本文作者拟通过研究铜冶炼 烟气在进入上升烟道和通过余热锅炉时,温度、O₂浓 度、初始 SO₂浓度、铜灰成分等各种因素对烟气中 SO₃ 生成以及 SO₂向 SO₃转化的影响,进而研发出适用于 铜冶炼行业抑制和降低烟气中 SO₃含量的技术和手段。

1 体系温度对烟气中 SO₃平衡的影响

考察某厂铜闪速熔炼烟气的实际生产数据,给出 了烟气初始组分(总的物质的量设为 1 mol)的体积分 数,如表1所示。计算中当变动某一组分的初始摩尔 量以考察其影响时,其余组分的初始摩尔量均固定为 此初始值。

表 1	模拟烟气组分

1	ab	le	1	Composi	tion (ot	simu	la	tıng	flue	gas
---	----	----	---	---------	--------	----	------	----	------	------	-----

Gas composition	<i>n</i> /mol	Content, $x/\%$		
SO ₂	0.20	20		
SO ₃	0.02	2		
O ₂	0.03	3		
CO_2	0.10	10		
N_2	0.55	55		
H ₂ O	0.10	10		

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2017YFC0210403)

收稿日期: 2019-08-16; 修订日期: 2020-05-28

通信作者: 杨洪英, 教授, 博士; 电话: 024-83673932; E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn

考察 SO₂、O₂的初始含量、温度变化对平衡气相 组成以及平衡时 SO₂转化率的影响,其中 SO₂转化率 计算式如式(1)所示:

$$\alpha = (1 - \frac{n_{\rm SO_2, eq}}{n_{\rm SO_2, in}}) \times 100\%$$
(1)

式中: α 为 SO₂的转化率; $n_{SO_2,in}$ 、 $n_{SO_2,eq}$ 分别为 SO₂的初始量和平衡量。



图1 烟气温度对平衡组分的影响

Fig. 1 Effect of temperature on equilibrium gaseous amount

对于 SO₂和 SO₃之间相互转化,温度在 2SO₂(g)+ O₂(g)→2SO₃(g)这一可逆反应的方向上起十分重要 作用,为研究温度对冶炼烟气平衡组分的影响,设定 烟气组分为初始态,绘制平衡相图如图 1 所示。

由图 1 可知,温度对冶炼烟气平衡组分的影响非 常明显。在 500 ℃以下,冶炼烟气中 SO₃ 可以与 H₂O 结合生成 H₂SO₄蒸汽;在 500~1300 ℃内 H₂SO₄蒸汽 不能稳定存在。在 400~1100 ℃内,随着温度升高冶炼 烟气内 SO₂和 O₂含量逐渐增加,SO₃含量逐渐减少; 在 1100~1300 ℃内,SO₃基本不存在,这是由于温度 的升高促进了 SO₃的分解,在 1100 ℃以上时 SO₃完全 分解为 SO₂和 O₂。

2 烟气中初始 O₂ 含量对 SO₃ 平衡浓 度的影响

考察烟气初始 O_2 含量对气相平衡组分的影响,固定 O_2 和 N_2 的初始摩尔量之和为 0.58 mol,选取 500、700、900、1300 ℃四个温度分别计算不同 O_2 初始含量下的平衡气体含量,结果如图 2 所示。

从图 2(a)中可以看出,在 500 ℃下,随着 O₂的加入量从 0 增加至 7%,平衡气相组分中 SO₂的含量从



图 2 初始 O₂ 含量对平衡组分的影响

Fig. 2 Effect of initial amount of O₂ on equilibrium gaseous amount: (a) 500 °C; (b) 700 °C; (c) 900 °C; (d) 1300 °C

200 mmol 减少到 27 mmol,而平衡组分中的 SO₃ 含量 从 20 mmol 增加到 190 mmol,这说明 O₂ 的加入明显 促进了 SO₂向 SO₃的转化。对比图 2(a)、(b)和(c)发现, 在 500、700、900 ℃下加入 O₂均能促进 SO₂向 SO₃ 转化。当 O₂ 加入量均为 10%时,在 500℃下平衡时 SO₃量增加 170 mmol,在 700 ℃下平衡时 SO₃量增加 60 mmol,在 900 ℃下平衡时 SO₃量增加 16 mmol,这 说明随着温度升高加入 O₂促进 SO₂向 SO₃转化的效果 逐渐减弱,这是由于 SO₂向 SO₃的转化过程是放热反 应,当温度升高平衡会向 SO₃分解的方向移动。图 2(d) 显示在 1300 ℃下 SO₃不能稳定存在,即便初始 O₂含 量增加 10%的情况下,平衡组分中 SO₃的含量仍然为 0。此时 SO₃将完全分解为 SO₂和 O₂,这与郭学益 等^[3]的研究成果相符。

3 烟气中初始 SO₂ 含量对 SO₃ 平衡浓度的影响

考察初始 SO₂含量对气相平衡组分的影响,固定 SO₂和 N₂的初始摩尔量之和为 0.58 mol,选取 500、 700、900、1300 ℃四个温度分别计算不同 O₂初始含 量下的平衡气体含量,其结果如图 3 所示。从图 3(a)

中可以看出,在 500 ℃下,初始 SO₂浓度变化对平衡 组分中 SO₃和 O₂含量影响较为显著。在初始 SO₂含量 从 0 增加到 10%过程中,平衡组分中的 SO₃含衡量增 加 59 mmol,基本把烟气中的 O₂ 消耗完全。但初始 SO₂含量继续增加,从 10%增加到 30%过程中,平衡 组分中的 SO₃含量基本不再增加。这说明在 O₂充分的 条件下,初始 SO₂含量提高能增加由 SO₂向 SO₃转化 的量,但是由于冶炼过程是一个急剧耗氧过程,冶炼 烟道内 O₂含量相对于 SO₂是极低的,冶炼烟气中 SO₂ 的增加并不能对 SO₃的生成有很大的促进作用。

从图 3(b)和(c)中可以看出,在 700 ℃和 900 ℃的 较高温度下,初始 SO₂含量的增加也会促进 SO₃的生 成,但是随着温度升高促进作用减弱,这也是由反应 的放热特性所导致的。从图 3(d)中可以看出,1300 ℃ 时,平衡气相组分中不存在 SO₃,这与上述 2.1 节的 分析相符。

烟气中 SO₂ 含量取决于冶炼工艺和原料的含硫 量,难以从外部施加影响对其进行改变。此外,结合 第2节烟气初始O₂含量对SO₃平衡组分影响的计算结 果可知,抑制铜冶炼烟气中SO₃的生成,降低烟气中 O₂含量要比降低冶炼烟气中SO₂含量更可行,效果也 更明显。



图 3 初始 SO₂ 含量对平衡组分的影响

Fig. 3 Effect of initial amount of SO₂ on equilibrium gaseous amount: (a) 500 °C; (b) 700 °C; (c) 900 °C; (d) 1300 °C



80% isopropanol

图4 实验装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of experimental device

 N_2

4 铜灰对烟气中 SO₂催化氧化的影响

4.1 铜灰催化氧化实验平台

为研究铜冶炼烟灰对 SO₃的催化氧化效果,搭建 了固相催化实验平台。实验平台主要由配气系统、反 应系统和吸收系统三部分组成。根据实验要求的不同, 可以在实验平台进行均相实验以及铜灰异相催化实 验,实验装置如图 4 所示。

反应系统由管式炉、石英管、密封装置组成。温 度调控范围为 200~1200 ℃,控温精度为±1 ℃。

所用石英管内径 8 mm,外径 12 mm,长为 800~1000 mm。配气系统采用质量流量计精确控制流 量。根据要求配置实验气体,然后在反应系统内进行 均相/非均相反应。反应结束后采用异丙醇吸收法^[21] 捕集和检测 SO₃。

本文以山东某冶炼厂电除尘灰作为参照物开展了 相关工作,铜灰主要成分如表 2 所示,其中位粒度直 径为 5.504 µm,比表面积为 1161 m²/kg,其中 97%的 粒度 < 25.56 µm,烟灰成分和粒度分析分别如表 2 和 图 5 所示。

表2 铜厂电除尘灰主要元素定量分析

Table 2Quantitative analysis of main elements of electricdust removal ash in copper plant (mass fraction, %)

Pb	S	Zn	As	SiO ₂	Cu	Al_2O_3	Fe _T
11.4	10.5	9.95	9.19	7.02	5.91	3.88	3.52



Electrically heated furnace



将铜灰置于烟气固相催化实验平台进行 SO₂催化 氧化实验,实验设定气体总流量为 200 sccm、初始 O₂ 浓度为 0~25%、初始 SO₂浓度为 5%~25%、烟气温度 区间 400~1000 ℃,进行铜灰对 SO₂催化转化影响的 研究,并将实验结果与均相实验(未添加铜灰进行催化) 的结果进行对比,实验结果分别如图 5~7 所示。

4.2 铜灰作用下温度对烟气中 SO2 催化氧化的影响

铜灰作用下温度对烟气中 SO₂催化氧化的影响如 图 6 所示。从图 6 中可看出,在未加入铜灰的均相实 验条件下,SO₂的转化率在 400~1000 ℃间均没超过 1%。当加入铜灰后,SO₂的转化率大幅度提高,并在 600~800 ℃时有一个 5%~6%的最大值;当温度超过 800 ℃时,转化率开始下降,温度成为反应的限制性 环节。



图 6 烟气温度对 SO₂转化率的影响



4.3 铜灰作用下O2浓度对烟气中SO2催化氧化的影响

铜灰作用下 O₂ 浓度对烟气中 SO₂ 催化氧化的影 响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在未加入铜灰的 均相实验条件下,烟气中 SO₂的转化率随着氧气含量 的增加不很明显。加入铜灰后,SO₂转化率有了很大 提高,当 O₂浓度高于 15%时,SO₂转化率提高得更加 迅速。



图 7 O₂含量对 SO₂转化率的影响

Fig. 7 Effect of O₂ amount on SO₂ conversion

4.4 铜灰作用下初始SO2浓度对烟气中SO2催化氧化 的影响

铜灰作用下初始 SO₂浓度对烟气中 SO₂催化氧化 的影响如图 8 所示。从中可知,在铜灰作用下,烟气 中初始 SO₂浓度对 SO₂催化氧化都有促进作用,所有 试验数据点都大于均相条件下 SO₂的转化率。



图 8 初始 SO₂含量对 SO₂转化率的影响

Fig. 8 Effect of initial SO₂ amount on SO₂ conversion ratio

4.5 均相模拟实验与铜灰异相催化实验结果分析

铜冶炼烟道中 SO₃的形成主要有两部分,一部分 是由均相氧化作用产生,另一部分是由铜灰等固相催 化作用产生。基于 FactSage 软件的热力学模拟研究, 主要说明温度、气相组成等因素对铜冶炼烟气中平衡 组分和 SO₂的均相氧作用。在实验平台所做的铜灰对 烟气中 SO₂催化氧化实验,除了研究温度、气相组成 等因素对冶炼烟气中 SO₂的均相氧化作用外,更为主 要的目的是对冶炼烟气中铜灰等固体颗粒物对 SO₂的 异相催化氧化作用进行研究。

研究结果表明:均相实验结果与热力学模拟研究 结果中的变化趋势一致。随着温度升高,冶炼烟气中 SO₂和O₂含量逐渐增加,SO₃含量逐渐减少;初始O₂ 含量的增加能明显促进SO₂向SO₃的转化;初始SO₂ 浓度的增加对SO₃生成的影响相对较小。在实验平台 获得的均相研究数据,SO₃转化率均小于热力学软件 的模拟结果,这是由于实验中无法达到热力学完全平 衡时状态,且有一定的动力学限制。从加入铜灰后的 SO₂异相催化实验中可以清楚看到,铜灰对于SO₂向 SO₃的转化作用效果很明显。在不同温度、不同初始 O₂浓度、不同初始SO₂浓度条件下,铜灰异相催化效 果均明显高于均相氧化结果。

5 结论

1) 温度对铜冶炼烟气中 SO₃ 平衡组分有显著影 响。在 500 ℃以下,冶炼烟气中的 H₂O 蒸气能够与 SO₃结合生成 H₂SO₄;在 500~1300 ℃范围内,H₂SO₄ 不能稳定存在。在 400~1100 ℃,随着温度升高,冶炼

2149

烟气中 SO₂和 O₂含量逐渐增加, SO₃含量逐渐减少, 在 1100~1300 ℃内, SO₃不能稳定存在,完全分解为 SO₂和 O₂。

2) 热力学计算结果表明铜冶炼烟气中初始 O₂ 浓 度和 SO₂浓度均对体系 SO₃ 平衡组分有显著的影响。 在 400~1100 ℃内,初始 O₂ 含量的增加能明显促进 SO₂ 向 SO₃的转化,而初始 SO₂浓度的增加对 SO₃生成的 影响相对小一些。抑制铜冶炼烟气中 SO₃生成,降低 烟气中 O₂含量要比降低冶炼烟气中 SO₂含量可行、效 果也更加明显。

3) 铜冶炼烟道飞灰明显促进了 SO₂ 向 SO₃ 的转化。在铜灰作用下,体系温度、烟气中初始 O₂浓度和 SO₂ 浓度对 SO₂ 转化率的影响远远大于均相条件的影响。

REFERENCES

- [1] WU Q R, SUN X H, SU Y B,WEN M N, LI G L, XU L W, LI ZJ, REN Y J, ZOU J, ZHENG H T, TANG Y, DUAN L, WANG S X, ZHANG Q. Behavior of sulfur oxides in nonferrous metal smelters and implications on future control and emission estimation[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(15): 8796–8804.
- [2] 余齐汉. 熔炼烟气中 SO₃ 发生率的研究[J]. 有色金属(冶 炼部分), 2002, 19(1): 18-21.
 YU Qi-han. The study on SO₃ productivity rate in

oxygen-rich flash smelting gas[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2002, 19(1): 18–21.

 [3] 郭学益,闫书阳,王亲猛,王松松,田庆华.富氧熔炼烟
 气中三氧化硫的形成与抑制[J].中国有色金属学报,2018, 28(10):2077-2085.

GUO Xue-yi, YAN Shu-yang, WANG Qin-meng, WANG Song-song, TIAN Qing-hua. Tormation and inhibition of SO₃ in oxygen-enriched smelting flue gas[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(10): 2077–2085.

- [4] 丁晨星. 闪速炼铜烟气 SO₃发生率上升原因分析和对策[J]. 中国有色冶金, 2000, 29(2): 53-55.
 DING Chen-xing. Analysis and countermeasures on rising of SO₃ in flue gas from copper flash smelting[J]. Nonferrous Smelting, 2000, 29(2): 53-55.
- [5] BELO L P, ELLIOTT L K, STANGER R J, SPÖRL R, SHAH K V, MAIER J, WAL T F. High-Temperature Conversion of SO₂ to SO₃: Homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and axy-fuel firing[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 7243–7251.

- [6] SARBASSOV Y, LUNBO D, MANOVIC V, ANTHONY E J. Sulfur trioxide formation/emissions in coal-fired air- and oxy-fuel combustion processes: A review[J]. Greenhouse Gases Science & Technology, 2018, 8(5): 402–428.
- [7] 荆巨峰. 铜富氧澳斯麦特熔炼余热锅-运行实践[J]. 世界 有色金属, 2015, 22(2): 55-57.
 JING Ju-feng. The operation practice of copper oxygen-enriched Ausmelt smelting waste heat boiler[J].
 World Nonferrous Metal, 2015, 22(2): 55-57.
- [8] 张基标,郝 卫,赵之军,胡兴胜,殷国强. 锅炉烟气低 温腐蚀的理论研究和工程实践[J]. 动力工程学报, 2011, 31(10): 730-733.
 ZHANG Ji-biao, HAO Wei, ZHAO Zhi-jun, Hu Xing-sheng, YIN Guo-qiang. Theoretical and practical research on mechanism of low-temperature corrosion caused by boiler flue gas[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering,
- [9] 李加护,任忠强,方立军.烟气酸露点估算方法[J]. 热力 发电,2018,47(3):56-61.
 LI Jia-hu, REN Zhong-qiang, FANG Li-jun. Estimation methods for acid dew point of flue gas[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(3): 56-61.

2011, 31(10): 730-733.

- [10] XIANG B X, ZHANG M, YANG H R, LU J F. Prediction of acid dew point in flue gas of boilers burning fossil fuels[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(4): 3365–3373.
- [11] 张雪峰,杨正大,李 响,常倩云,王 毅,苏秋凤,邱坤 赞,郑成航,高 翔. SO₃ 对高湿静电场中电晕放电的影 响机制研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(9): 3268-3275.
 ZHANG Xue-feng, ZHANG Zheng-da, LI-Xiang, CHANG Qian-yue, WANG Yi, SU Qiu-feng, QIU Shen-zan, ZHEN Cheng-hang, GAO Xiang. Effect of SO₃ on corona discharge in high humidity electrostatic field[J]. China Environmental Science, 2017, 37(9): 3268-3275.
- [12] YAN C, ZHOU H C, JIANG W, CHEN C W, PAN W P. Studies of the fate of sulfur trioxide in coal-fired utility boilers based on modified selected condensation methods[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(9): 3429–3434.
- [13] GALLOWAY B D, SASMAZ E, PADAK B. Binding of SO₃ to fly ash components: CaO, MgO, Na₂O and K₂O[J]. Fuel, 2015, 145: 79–83.
- [14] PATRICIA C. Status of flue gas desulphurisation (FGD) systems from coal-fired power plants: Overview of the physic-chemical control processes of wet limestone FGDs[J]. Fuel, 2015, 144: 274–286.

- [15] WANG Z Q, HUAN Q C, QI C L, ZHANG L Q, CUI L, XU X R, MA C Y. Study on the removal of coal smoke SO₃ with CaO[J]. Energy Procedia, 2012, 14: 1911–1917.
- [16] 潘丹萍, 吴 吴, 黄荣廷, 张亚平, 杨林军. 石灰石-石膏 法烟气脱硫过程中 SO₃ 酸雾脱除特性[J]. 东南大学学报 (自然科学版), 2016, 46(2): 311-316.
 PAN Dan-feng, WU Hao, HUANG Rong-ting, ZHANG Ya-ping, YANG Lin-jun. Removal properties of sulfuric acid mist during limestone-gypsum flue gas desulfurization process[J]. Journal of Southeast University (Natural Science Edition), 2016, 46(2): 311-316.
- [17] 李小龙,段玖祥,李军状,张文杰. 燃煤电厂烟气中 SO₃ 控制技术及测试方法探讨[J]. 环境工程,2017,35(5): 98-102.

LI Xiao-long, DUAN Jiu-xiang, LI Jun-zhuang, ZHANG Wen-jie. Control technology and determination methods of SO₃ in flue gas from coal-fired power plants[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(5): 98–102. [18] 胡 冬, 王海刚, 郭婷婷, 孙保民. 燃煤电厂烟气 SO₃ 控 制技术的研究及进展[J]. 科学技术与工程, 2015, 15(35): 92-99.

HU Dong, WANG Hai-gang, GUO Ting-ting, SUN Bao-ming. Research and development of mitigating technology of SO₃ in flue gas from coal power plants[J]. Science Technology and Engineering, 2015, 15(35): 92–99.

- [19] 潘云从,蒋继穆. 重有色金属冶炼设计手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
 PANG Cong-yun, JIANG Ji-mu. Heavy nonferrous metals smelting design manual[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1996.
- [20] 邱竹贤. 有色金属冶金学[M]. 冶金工业出版社, 1988.
 QIU Zhu-xian. Non-ferrous metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988.
- [21] EPA Method-8 2009 Determination of sulfuric acid and sulfur dioxide emissions from stationary sources[S].

SO₃ formation and catalytic oxidation of SO₂ by fly ash in copper smelting flue gas

ZHANG Qin^{1, 2}, WU Ya-nan¹, CHEN Jia-cheng¹, SU Ying-bin¹, LIU Hai-peng¹, YANG Hong-ying^{1, 2}

 School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
 Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The thermodynamic equilibrium of gas phase system in copper smelting flue gas was studied by FactSage 7.2 software. The effects of temperature and major gas phase composition on SO₃ content in equilibrium flue gas were investigated. In addition, the effect of copper smelting ash on SO₂ catalytic oxidation was studied on the solid-phase catalytic experimental platform. The results show that temperature and initial content of O₂ in flue gas have great influence on the equilibrium concentration of SO₃, while initial content of SO₂ in flue gas has little effect on the equilibrium concentration of SO₃. The fly ash in copper smelting flue promotes the transformation of SO₂ to SO₃. **Key words:** copper metallurgy; thermodynamics; sulfur trioxide; fly ash; catalytic oxidation

(编辑 李艳红)

Foundation item: Project(2017YFC0210403) supported by the National Basic Research Development Program of China Received date: 2019-08-16; Accepted date: 2020-05-28

Corresponding author: YANG Hong-ying; Tel: +86-24-83673932; E-mail: yanghy@smm.neu.edu.cn