

# 燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术研究进展

康新园

(神华宁夏煤业集团太西炭基工业有限公司,宁夏石嘴山 753000)

**摘要:** 燃煤烟气是二氧化硫和氮氧化物的最主要来源,对生态环境影响极大。开发技术简单、投资少、运行成本低、具有良好运行性能的脱硫脱硝一体化技术已成为各国控制烟气污染的研发热点。文章重点介绍已成熟或尚在研究的各种固相吸附/再生脱硫脱硝法、气/固催化脱硫脱硝法、液相脱硫脱硝法和高能电子活化氧化法等一体化技术及其最新进展,分析了相关技术原理、优缺点及应用前景。立足于中国基本国情,分析了大力发展和推广燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术的必要性和紧迫性。

**关键词:** 燃煤烟气; 脱硫脱硝; 活性炭; 电子束; 等离子体

中图分类号: X701 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2014)06-0115-04

## Research progress of coal-fired flue gas simultaneous desulfurization and denitrification

KANG Xinyuan

(Taixi Coal-based Industry Co., Ltd., Shenhua Ningxia Coal Industry Group, Shizuishan 753000, China)

**Abstract:** Coal-fired flue gas was the main source of  $\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_x$ , which had a great impact on the ecological environment. The development of simple technology, low investment and operation cost, good operation performance, desulfurization and denitration integration technologies had become the control of flue gas pollution research focus in many countries. This paper mainly introduced the solid phase adsorption/regeneration study of desulfurization denitration method, gas/solid catalytic desulfurization denitration method, liquid-phase desulfurization denitration method and high energy electron activation oxidation integration technique and its recent progress. Some of above technologies were mature, some were being researched. Then the related technical principles, advantages and disadvantages and the application prospects were analyzed. Finally, based on the basic national conditions in China, the author researched the necessity and urgency of developing and popularizing coal-fired flue gas desulfurization denitration integrated technologies.

**Key words:** coal-fired flue gas; desulfurization and denitrification; activated carbon; electron beam; plasma

## 0 引言

中国是全球最大的煤炭生产国和消费国,煤炭的开发利用对生态环境造成了严重破坏,燃煤发电厂锅炉排放的大量  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  已经成为制约中国经济社会发展的主要因素<sup>[1-2]</sup>。目前,燃煤烟气的脱硫脱硝一般采用“石灰石-石膏法脱硫和  $\text{NH}_3$  选择性催化还原法脱硝”。然而, $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的分别治理,存在占地面积大、设备复杂、投资和运行费用高、副产品利用价值低、有二次污染等问题,难以满足日

益严格的环保要求<sup>[3]</sup>。因此,发展经济有效的脱硫脱硝一体化技术是国内外研究人员竞相开展的重点工作。燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术是将脱硫与脱硝技术组合为一套工艺流程,这样既可简化工艺和设备,且结构紧凑、副产物少、建设费用和运行费用低。目前,一些脱硫脱硝新技术已经成功地实现了工业化应用,也有不少技术取得了实验成功<sup>[4]</sup>。

## 1 固相吸附/再生脱硫脱硝工艺

此类技术采用固相吸收剂或催化剂,通过物理、

收稿日期: 2014-09-09; 责任编辑: 孙淑君 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.2014.06.030

作者简介: 康新园(1965—),男,甘肃临洮人,现任神华宁夏煤业集团太西炭基公司总工程师,主要从事燃煤发电及煤炭深加工领域的工程项目建设工作。E-mail: 2004xupucha@163.com

引用格式: 康新园. 燃煤烟气脱硫脱硝一体化技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 115-118.

KANG Xinyuan. Research progress of coal-fired flue gas simultaneous desulfurization and denitrification [J]. Clean Coal Technology, 2014, 20(6): 115-118.

化学吸附或催化作用来脱除烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  , 并将其转化为硫、硫酸和氮气等副产物, 吸收剂可循环利用。通常所用的吸收设备是固定床和移动床, 所用的吸收剂有活性炭、氧化铜、分子筛等。按照吸收剂种类, 固相吸附/再生工艺又分为活性炭法、 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  吸收法等。

### 1.1 活性炭吸附法

活性炭吸附法是先通过除尘、降温和调湿, 使燃煤发电厂排放的烟气具有合适的温度、湿度及氧含量, 然后进入装有活性炭的吸收塔, 由于多孔的活性炭对  $\text{SO}_2$  具有强吸附性, 烟气中的  $\text{SO}_2$  会被吸附在活性炭的孔结构中被其中的含氧络合物基团催化氧化, 生成  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3$  与水蒸汽反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。脱硝则是在通入  $\text{NH}_3$  的条件下,  $\text{NO}_x$  与  $\text{NH}_3$  发生氧化还原反应生成  $\text{N}_2$ 。20 世纪 80 年代, 日本电源开发株式会社在松岛发电厂建设了  $30 \text{万 m}^3/\text{h}$  的脱硫脱硝示范工程项目,  $\text{SO}_2$  脱除率大于 95%,  $\text{NO}_x$  脱除率大于 80%, 并且可以同时脱除重金属及其他有毒物质。不足之处是, 活性炭消耗量大, 副产物稀硫酸的品质低。上世纪末, 该工艺在德国、日本和中国已先后实现工业化应用, 具有很好的推广应用前景<sup>[5]</sup>。

活性炭吸附法可以脱除烟尘、重金属、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、二噁英、挥发性有机物及其他微量元素<sup>[6]</sup>, 是诸多烟气脱硫脱硝技术中, 能同时脱除多种污染物的有效方法。活性炭的孔隙结构发达, 比表面积大, 脱硫、脱硝率高, 但耐压、耐磨、耐冲击性能差, 在吸附、再生的使用过程中损耗大, 而且活性炭易被氧化而失效, 在反应器内的气流速度也不能过高<sup>[7]</sup>。

### 1.2 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 吸收法

$\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  吸收法以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体, 浸渍 - 吸附  $\text{CuSO}_4$  后用  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  或  $\text{CO}$  等气体将  $\text{CuSO}_4$  还原为单质铜。在烟气通过吸附介质时, 单质铜被氧化为  $\text{CuO}$ , 而  $\text{CuO}$  与  $\text{SO}_2$  在氧化气氛中进一步反应生成  $\text{CuSO}_4$ 。硫酸盐化的吸附剂再经还原转化为单质铜, 重新与  $\text{SO}_2$  反应。脱硫同时, 在氧化铜和硫酸盐生成物催化下, 向烟气中鼓入适量  $\text{NH}_3$ , 使  $\text{NO}_x$  转化成无害氮气后排向大气<sup>[8]</sup>。该工艺可得到 90% 脱硫率和 75% 脱硝率, 其主要优点是可同时脱硫脱硝, 无二次污染物, 并可得到硫酸副产品, 吸附剂循环利用<sup>[9]</sup>, 但由于吸附剂成本高, 再生难, 催化剂易中毒, 驱动反应所需温度高, 不利于工业化应用。

## 2 气/固催化脱硫脱硝工艺

气/固催化脱硫脱硝工艺是利用不同的固相催

化剂分别对  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  进行直接氧化或还原, 二者脱除率均在 90% 以上, 主要工艺有湿式洗涤并脱硝 ( $\text{WSA-SNO}$ )<sub>x</sub> 法、 $\text{SNRB}(\text{SO}_x-\text{NO}_x-\text{RO}_x\text{BO}_x)$  法、Parsons 烟气清洁工艺等<sup>[10-11]</sup>。

### 2.1 $\text{WSA-SNO}_x$ 法

由 HMDor Topsor 公司开发的  $\text{SNO}_x$  (Sulfur and  $\text{NO}_x$  abatement) 联合脱硫脱硝技术, 采用 2 种催化剂。首先, 烟气进入 SCR 反应器, 利用  $\text{NH}_3$  脱去 90% 的  $\text{NO}_x$ , 再进入  $\text{SO}_2$  转化器, 使其中约 96% 的  $\text{SO}_2$  氧化成  $\text{SO}_3$ , 最后烟气进入冷凝器冷却。该工艺对  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  和颗粒物的去除率很高, 无二次污染物, 运行维护要求较低, 能得到硫酸副产品, 还可利用余热提高锅炉效率。但副产品浓硫酸储运困难, 且能耗高。

### 2.2 $\text{SNRB}$ 法

$\text{SNRB}$  法是一种新型的高温烟气净化技术, 能同时去除  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  及烟尘。 $\text{SNRB}$  是将所有的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和粉尘都集中在高温集尘室中进行处理。其原理是在省煤器后喷入石灰水等钙基吸收剂脱除  $\text{SO}_2$ , 并利用滤袋中悬浮的 SCR 催化剂, 使喷入的  $\text{NH}_3$  与  $\text{NO}_x$  发生反应。该工艺设备简单、占地面积小, 并能减少  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  在催化剂层的堵塞、磨损和中毒, 适用范围较广。 $\text{SNRB}$  法在美国已进行工业化实验, 脱硫率可达到 80% 以上, 脱硝率达到 90% 以上。

### 2.3 Parsons 烟气清洁工艺

Parsons 烟气清洁工艺是在单一还原反应中同时将  $\text{SO}_2$  还原为  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NO}_x$  还原为  $\text{N}_2$  的一种同时脱硫脱硝技术, 而且富集回收的  $\text{H}_2\text{S}$  可用于生产元素硫。该工艺设备复杂, 但是  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的脱除率极高, 可达到 99% 以上, 且烟气处理量达到  $280 \text{m}^3/\text{h}$ , 目前在国外已经进行了中试实验。其工艺原理为: 烟气与水蒸气 - 甲烷重整气和硫磺装置的尾气混合形成催化氢化反应模块的给料气体,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  在蜂窝状反应器中被还原。还原后的烟气进入过热蒸汽降温器中冷却。冷却后进入含有  $\text{H}_2\text{S}$  选择性吸收剂的吸收柱中进行净化。富集硫化氢的吸收柱在再生器中被加热再生, 释放出  $\text{H}_2\text{S}$  气体再被转化为单质硫副产品。

### 2.4 烟气循环流化床 (CFB) 工艺

CFB 工艺是德国 LLB 公司研究开发的一种半干法脱硫技术。其原理是在循环流化床反应器中, 以  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  为催化剂, 用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  脱硫, 用

$\text{NH}_3$ 脱硝最终生成  $\text{CaSO}_4$ 和少量  $\text{CaSO}_3$ 。目前,该技术经过 20 余年的发展,不仅技术成熟可靠,且占用空间小,投资运行费仅为湿法工艺的 50% ~ 70%,脱硫率可达到 97%,脱硝率可达 88%。不足之处是,脱硫产生  $\text{CaCO}_3$ 容易造成二次污染,且排烟需要加热装置,脱硝效果也难以保证。据报道,这一工艺在德国早已投入运行,其  $\text{Ca}/\text{S}$  比为 1.2 ~ 1.5、 $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  比为 0.7 ~ 1.03 时, $\text{SO}_2$  脱除率为 97%, $\text{NO}_x$  脱除率为 88%。美国 Enviroscrub 公司开发的 Pahlman 工艺,以锰氧化物为基础,采用氧化的方法进行干式洗涤,双脱效率达到 99%。

### 3 液相脱硫脱硝工艺

液相烟气脱硫脱硝工艺通常在气/液段将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ 。相关技术主要有络合吸收法<sup>[12]</sup>、氯酸氧化法<sup>[13]</sup>和尿素净化烟气法<sup>[14]</sup>。

#### 3.1 络合吸收法

络合吸收法常以钒、铁或镍为催化剂,在碱性溶液或中性溶液中催化氧化  $\text{SO}_2$  及络合吸收  $\text{NO}$ ,并将  $\text{NO}$  和  $\text{SO}_2$  可分别转变为  $\text{NH}_3$  和  $\text{FeSO}_4$ ,这是一种脱硫脱硝同时进行的有效方法。然而,该方法脱硫率虽高达 99%,但脱硝率只有 60% 左右,而且工艺复杂、脱除反应慢、螯合物再生困难、利用率低和费用高等因素制约了该工艺的工业化应用。

#### 3.2 氯酸氧化法

氯酸氧化法( $\text{TriNO}_x - \text{NO}_x \text{Sorb}$ )是一种新开发的液相脱硫脱硝一体化技术。该技术先使烟气经过氧化吸收塔, $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  被  $\text{HClO}_3$  氧化为  $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。然后在碱式吸收塔中以  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{NaOH}$  为吸收剂,吸收残余酸性气体。该技术可在常温下进行,适应性强、操作温度低、占地面积小,脱硫脱硝率都在 90% 以上,还能脱除重金属,倍受世界各国的关注,但氯酸具有强腐蚀性,对设备材质要求高。目前该技术的研究在国内外尚处于实验室研究阶段。

#### 3.3 尿素净化烟气法

尿素净化烟气法由俄罗斯门捷列夫化学工艺学院开发,是以尿素为吸收剂,在高效吸收塔中与烟气接触反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,将  $\text{NO}$  还原为  $\text{N}_2$ 。该工艺操作简单、运行成本低,但反应速度慢,吸收效率不高。目前国内对此还停留在实验室研究阶段。

### 4 高能电子活化氧化工艺

此工艺基本原理是:利用高能电子撞击烟气中

的  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等分子,产生大量的自由基、离子、原子、电子及各种激发态分子等活性物,将  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$ ,然后与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{NO}$  则被氧化成  $\text{NO}_2$ ,再与  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{HNO}_3$ 。 $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$  与喷入的  $\text{NH}_3$  反应生成  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。根据高能电子的产生方式不同,此类方法又分为电子束-氨法(EBA)和脉冲电晕-氨法(PPCP)。

#### 4.1 电子束/氨法(EBA)

EBA 是利用电子枪发射的高能电子束(电子能量 0.8 ~ 1MeV)照射已降温至约 70 °C 烟气,使部分烟气分子发生电离,产生大量的离子、自由基、原子、电子和各种激发态原子、分子等活性物质,瞬间将烟气中的  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  氧化成高阶的  $\text{SO}_3$  和  $\text{NO}_2$ ,最后与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  反应生成固态  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的一种脱硫脱硝方法<sup>[13]</sup>。1970 年,日本学者首先研究利用 EBA 法脱除烟气中  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  的可行性。1982 年,德国对电子束法脱硫脱硝工艺进行了研究。目前,EBA 法经过几十年的发展,已逐步走向了工业化,是最具发展潜力的几种方法之一。EBA 法的特点是处理过程为干法,不产生废水、废渣,设备简单、操作方便、过程易于控制,且能同时高效脱硫、脱硝,脱硫率可达 90% 以上,脱硝率可达到 80% 以上,且副产物( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )可做农用肥料。不足之处是需要产生高能电子的电子束加速器和大功率电子枪,并需要放射线防护设施。电子加速器昂贵、耗能高、维护工作量大。

#### 4.2 脉冲电晕/氨法(PPCP)

由于 EBA 法必须用昂贵的高耗能电子枪,在 20 世纪 80 年代,Masuda 和 Mizunou 又提出了脉冲电晕-氨法(PPCP)。PPCP 法是将高压脉冲电源放在电极上,电晕极对接地极发生脉冲电晕放电,使迁移率高的电子在自由程中受到突发强电场的加速而获得足够能量,再利用前沿陡峭、窄脉宽的高压脉冲电晕放电,使容器中烟气分子突然获得“爆炸式”的巨大能量,在常温下产生高能电子和  $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  等非平衡等离子体。脉冲电晕放电产生的自由电子经电场加速,能量高达 5 ~ 15 eV,它轰击烟气分子可产生各种氧化能力极强的自由基,瞬间即可将  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  氧化为  $\text{SO}_3$  和  $\text{NO}_2$ ,再与  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  反应生成固态  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 。

该方法不需要电子枪,不需防辐射,投资约为 EBA 法的 40%。PPCP 具有显著的脱硫、脱硝效率,双脱效率均在 80% 以上,除尘效果也优于直流电晕

方式的传统静电除尘技术。另外,能量效率更高,设备简单,无需大功率电子加速器,也不存在电子枪寿命和X射线屏蔽问题,造价和运行成本低。这项技术是国内外研究的技术前沿。近年来,已有许多科研人员进行了中试和工业化实验。如中国大连理工大学吴彦采用PPCP法进行的烟气脱硫脱硝工业化实验,SO<sub>2</sub>脱除率84%,NO<sub>x</sub>脱除率72%。中国绵阳建成的烟气脱硫脱硝中试装置,烟气处理量达2×10<sup>4</sup> m<sup>3</sup>/h,运行结果达到了设计要求,脱硫率达到85%以上,脱硝率达到70%以上<sup>[14]</sup>。

## 5 其他工艺

目前开发的烟气脱硫脱硝一体化工艺已经很多,但具有工业化推广应用前景的很少。除上述工艺外,较为成熟的工艺还有光催化法、电化学法及液膜法等。光催化作为绿色化学的一个代表,是近几十年来发展起来的一种节能型高效污染物净化工艺技术。光催化是在光的照射下,光催化剂的价带电子发生带间跃迁,激发出的光电子(e<sup>-</sup>)和空穴(h<sup>+</sup>)与光催化剂表面吸附的氮、氧、硫等发生作用,使SO<sub>2</sub>氧化为SO<sub>3</sub>,NO氧化为NO<sub>2</sub>。常用的催化剂有TiO<sub>2</sub>和CdS等。该技术能将有毒有害气体和异味彻底分解为无臭、无害的产物,无二次污染、能耗低、工艺流程简单、投资少、运行费用低,能达到98%的脱硫率,67%的脱硝率,但由于污染物浓度低时,效果不明显,目前尚无工业化应用<sup>[15]</sup>。

电化学法一般采用外电池模式将NO<sub>x</sub>还原为N<sub>2</sub>,内电池模式将SO<sub>2</sub>氧化为硫酸,使烟气中的SO<sub>2</sub>得到充分的回收和利用。利用电化学脱硫不产生废水和废渣,是一种清洁的生产方式。存在的问题是所需加入的氧化剂不稳定、耗量大,目前在个别国家已有小规模工业应用<sup>[16]</sup>。液膜法采用含水液体作用液膜构成渗透器,对SO<sub>2</sub>和NO<sub>x</sub>进行选择吸收,该方法适于SO<sub>2</sub>浓度较低烟气的治理。目前各国很多科研机构都在进行相关研究,主要致力于增长液膜使用寿命及增强脱除效率。

## 6 结 语

随着日益严格的排放标准和中国特色节能减排政策的推行,烟气脱硫脱硝势在必行。然而现有的烟气脱硫脱硝一体化技术在技术与经济性上还不具备竞争力。比如,固相吸附/再生法双脱效率高,设备简单,不产生水污染,但是吸收剂再生困难。气/固催化工

艺的脱硫脱硝率也很高,也不产生水污染,但该类工艺研究较少,技术还不成熟。液相脱除工艺的脱硫率高,但NO<sub>x</sub>溶解性差,脱硝率不高,难以满足日益严格的排放标准,目前尚无工业化应用报道。因此,今后应加强脱硫、脱硝一体化工艺技术机理、脱硫脱硝装置的研究,并努力实现副产物的综合利用与零排放。

### 参考文献:

- [1] 李艳芳. 活性焦烟气联合脱硫脱硝技术[J]. 煤质技术, 2009, (1): 36-39.
- [2] 王耀昕. 活性炭联合脱硫脱硝技术综述[J]. 电站系统工程, 2004, 20(6): 41-42.
- [3] 马双忱, 马宵颖. 微波改性活性炭用于烟气脱硫脱硝的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(6): 739-744.
- [4] 张翔宇. 活性炭烟气脱硫脱硝集成工艺研究及废液燃烧烟气脱硫方案[D]. 天津: 天津大学, 2009: 10-11.
- [5] 邱鸿恩. HPC同时脱硫脱硝过程与性能研究[D]. 三亚: 海南大学, 2005: 6.
- [6] 孙晶, 徐铮. 活性炭材料在火电厂烟气脱硫脱硝中的应用[J]. 电力环境保护, 2008, 24(1): 5-7.
- [7] Takano, Takuya. Dry process desulfurization derdtrification system for simer machine[J]. Sumitomo Jukikai Giho, 2001, 146(5): 39-40.
- [8] 邓德兵, 马新灵. CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>烟气脱硫技术及脱硫剂的研究进展[J]. 电力环境保护, 2002, 18(3): 46-51.
- [9] 蒋文举. 烟气脱硫脱硝技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 421-427.
- [10] 刘正强, 朱武华. 干法同时脱硫脱硝工艺探讨[J]. 广州化工, 2011, 39(2): 36-39.
- [11] Norbert Ohlms. DESONOX flue gas purification process DESONOX process for flue gas cleaning[J]. Catalysis, 1993, 16(2): 247-261.
- [12] 明磊凌. 亚铁络合吸收湿法脱硫脱硝试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 5-12.
- [13] 马乐凡, 董志权. 液相络合-铁粉还原酸吸收回收法脱除烟气中NO<sub>x</sub>的机理研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5): 637-642.
- [14] 陆雅静, 熊源泉. 尿素/三乙醇胺湿法烟气脱硫脱硝的试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 44-50.
- [15] Lliopoulou E F, Evdou A P, Lemonidou A A, et al. Ag/alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> using various reductants[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 274(1/2): 179-189.
- [16] Quuada C, Rodes A, Vuzquez J L, et al. Electrochemical behaviour of aqueous sulphur dioxide at polycrystalline Pt electrodes in acidic medium: a voltametric and in-situ FT-IR study part II: promoted oxidation of sulphur dioxide: reduction of sulphur dioxide[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1995, 398(1/2): 105-115.